

*P. Рид
Дж. Праусниц
Т. Шервуд*

*СВОЙСТВА
ГАЗОВ
И ЖИДКОСТЕЙ*

3-е издание, переработанное и дополненное

Перевод с английского
под редакцией Б. И. СОКОЛОВА



ЛЕНИНГРАД
«ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ · 1982

THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS

ROBERT C. REID

Professor of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology

JOHN M. PRAUSNITZ

Professor of Chemical Engineering
University of California at Berkeley

THOMAS K. SHERWOOD

Late Professor of Chemical Engineering
Massachusetts Institute of Technology
and
Visiting Professor of Chemical Engineering
University of California at Berkeley

THIRD EDITION

McGraw—Hill Book Company
New York St. Louis San Francisco Auckland Bogotá Düsseldorf
Johannesburg London Madrid Mexico Montreal
New Delhi Panama Paris São Paulo
Singapore Sydney Tokyo Toronto

ПОСВЯЩЕНИЕ

Рукопись этой книги была закончена в конце 1975 г. 4 января 1976 г. в возрасте 72 лет после недолгой болезни умер Томас К. Шервуд. Его основополагающие книги и статьи снискали ему мировую известность среди специалистов по процессам и аппаратам химической технологии. Он был удостоен многих почестей профессиональных обществ, являлся членом Национальной Академии наук, членом-основателем Национальной Академии техники. Официально находясь на пенсии после 40 лет преподавательской и исследовательской работы в Массачусетском технологическом институте, Шервуд работал в университете штата Калифорния в Беркли в качестве профессора-консультанта на факультете химической техники.

Благодаря своему опыту и тонкому уму Том Шервуд обладал необычайно широким кругозором в области процессов и аппаратов химической технологии. Не было ни одного направления в этой науке, с которым он не был бы знаком: на какую бы тему ни велась дискуссия, он всегда был способен внести в нее полезный вклад и делал это с радостью, с обезоруживающим радушением, обычно с хорошим юмором и всегда с полной откровенностью.

Редко встречаются люди, обладающие замечательными научными и личными качествами. Том был именно таким. В своей жизни и работе, которые могут служить примером для других, он благотворно влиял на судьбы и деятельность его бесчисленных студентов, друзей и со-трудников.

Посвящая эту книгу Тому Шервуду, мыываем честь не только его памяти, но и той идеи, которую он нам внушал: наука и образование — для удовлетворения человеческих нужд.

Роберт Ч. Рид
Джон М. Праусниц

УДК [54-13+54-14]: 54.03/.4 (031)

Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.

Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие/ Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1982. — 592 с., ил.— Нью-Йорк, 1977.

Рассматриваются методы расчета наиболее важных физико-химических и термодинамических свойств газов и жидкостей, а также параметров фазового равновесия. Приводятся справочные значения критических и других характеристических параметров для 468 наиболее распространенных органических и неорганических веществ. Степень надежности расчетных методов иллюстрируется таблицами сравнения теоретических и экспериментальных данных.

Третье издание (2-е в русском переводе вышло в 1971 г.) представляет собой практическую книгу — более 60 % расчетных методов заменено, остальные существенно переработаны.

Справочное пособие предназначено научным работникам и инженерам, разрабатывающим или усовершенствующим процессы химической технологии и оборудование для их проведения; полезно преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

592 стр., 118 рис., 123 табл., список литературы 1272 ссылки.

Перевод с английского *M. M. Гиндиной*.

© McGraw-Hill, Inc., 1977,
1966, 1958

© Перевод на русский язык,
Издательство «Химия», 1982

P $\frac{1805000000-004}{050(01)-82}$ 4-82

СОДЕРЖАНИЕ

От редактора перевода	9
Предисловие	10
Глава 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	12
1.1. Введение	12
1.2. Расчет свойств	13
1.3. Типы расчетных методов	14
1.4. Организация книги	16
Литература	19
Глава 2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ	19
2.1. Содержание главы	19
2.2. Критические свойства	19
2.3. Фактор ацентричности	26
2.4. Точки плавления и кипения	27
2.5. Дипольные моменты	27
2.6. Фактор полярности Стила	28
2.7. Параметры потенциалов межмолекулярного взаимодействия	28
Обозначения	30
Литература	30
Глава 3. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ДАВЛЕНИЕМ, ОБЪЕМОМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ЧИСТЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ	31
3.1. Содержание главы	31
3.2. Двухпараметрические корреляции	31
3.3. Трехпараметрические корреляции	34
3.4. Аналитические уравнения состояния	35
3.5. Уравнение состояния Редлиха — Квонга	40
3.6. Уравнение состояния Барнера — Адлера	42
3.7. Уравнение состояния Суги — Лю	44
3.8. Уравнение состояния Бенедикта — Вебба — Рубина	45
3.9. Обобщенные формы уравнения состояния Бенедикта — Вебба — Рубина	58
3.10. Уравнение состояния Ли — Эрбара — Эдмистера	59
3.11. Вириальное уравнение	60
3.12. Обсуждение соотношений для определения $P - V - T$ свойств чистых газов	63
3.13. $P - V - T$ свойства жидкостей — общие положения	63
3.14. Определение мольного объема жидкости при нормальной температуре кипения	64
3.15. Определение плотности жидкостей	66
3.16. Обсуждение методов определения плотности жидкостей	72
Обозначения	73
Литература	74
Глава 4. КОМБИНАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА ДЛЯ СМЕСЕЙ	76
4.1. Содержание главы	76
4.2. Методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний для смесей	76
4.3. Уравнение состояния Редлиха — Квонга	77
4.4. Уравнение состояния Барнера — Адлера	80
4.5. Уравнение состояния Суги — Лю	82
4.6. Уравнение состояния Бенедикта — Вебба — Рубина	82

4.7.	Уравнение состояния ЛИ — Эроара — Эдмистера
4.8.	Вторые вириальные коэффициенты для смесей
4.9.	Правила смешения
4.10.	Правила смешения для смесей жидкостей
Обозначения	
Литература	

Глава 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.1.	Содержание главы
5.2.	Основные термодинамические принципы
5.3.	Функции отклонения от идеального состояния
5.4.	Вычисление функций отклонения от идеального состояния
5.5.	Производные свойства
5.6.	Теплоемкость реальных газов
5.7.	Истинные критические точки смесей
5.8.	Теплоемкость жидкостей
5.9.	Парофазная фугитивность компонента смеси
Обозначения	
Литература	

103

Глава 6. ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ И ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

6.1.	Содержание главы	170
6.2.	Теория и корреляции, основанные на использовании принципа соответственных состояний	170
6.3.	Корреляция Антуана для давления паров	173
6.4.	Интегрирование уравнения Клаузиса — Клапейрона	173
6.5.	Уравнение Риделя для давления паров	174
6.6.	Уравнение Фроста — Колкуорфа — Тодоса для давления паров	176
6.7.	Уравнение Риделя — Планка — Миллера для давления паров	177
6.8.	Уравнение Тека — Стила для давления паров	178
6.9.	Корреляционные уравнения	180
6.10.	Обсуждение методов расчета и корреляций давления паров, рекомендации	180
6.11.	Теплота парообразования чистых веществ	183
6.12.	Расчет ΔH_v по уравнению Клаузиса — Клапейрона и экспериментальным значениям давления паров	184
6.13.	Расчет ΔH_v на основании принципа соответственных состояний	185
6.14.	Расчет ΔH_v по уравнениям для давления паров	186
6.15.	Теплота парообразования при нормальной температуре кипения	189
6.16.	Зависимость ΔH_v от температуры	193
6.17.	Обсуждение методов расчета теплоты парообразования, рекомендации	195
6.18.	Теплота плавления	197
6.19.	Теплота сублимации	199
Обозначения		201
Литература		201

Глава 7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

7.1.	Содержание главы и основные определения	203
7.2.	Методы расчета	204
7.3.	Идеальногазовая теплоемкость	205
7.4.	Стандартная теплота образования	240
7.5.	Идеальногазовая энтропия	251
7.6.	Стандартная энергия образования Гиббса	255
Обозначения		262
Литература		262

Глава 8. ПАРОГАЗОЖИДКОСТНОЕ РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

	263
8.1. Содержание главы	263
8.2. Основные термодинамические соотношения равновесия пар — жидкость	266
8.3. Фугитивность чистой жидкости	268
8.4. Упрощение в уравнении равновесия пар — жидкость	269
8.5. Коэффициенты активности. Уравнение Гиббса — Дюгема и избыточная энергия Гиббса	270
8.6. Расчет бинарного равновесия пар — жидкость	276
8.7. Влияние температуры на равновесие пар — жидкость	279
8.8. Бинарное равновесие пар — жидкость: примеры	280
8.9. Равновесие пар — жидкость в многокомпонентных системах	287
8.10. Расчет коэффициентов активности	295
8.11. Растворимость газов в жидкостях	321
8.12. Равновесие пар — жидкость при высоких давлениях	325
8.13. Равновесие жидкость — жидкость	331
8.14. Фазовое равновесие в растворах полимеров	336
8.15. Растворимость твердых веществ в жидкостях	339
8.16. Заключительные замечания	342
Обозначения	343
Литература	345

Глава 9. ВЯЗКОСТЬ

	346
9.1. Содержание главы	346
9.2. Определение и единицы измерения вязкости	346
9.3. Теория вязкости и других переносных свойств газа	347
9.4. Расчет вязкости газов при низких давлениях	349
9.5. Вязкость газовых смесей при низких давлениях	360
9.6. Влияние давления на вязкость чистых газов	368
9.7. Влияние давления на вязкость газовых смесей	376
9.8. Вязкость жидкостей	379
9.9. Влияние высокого давления на вязкость жидкостей при низких температурах	379
9.10. Влияние температуры на вязкость жидкостей	380
9.11. Расчет вязкости жидкостей при низких температурах	382
9.12. Расчет вязкости жидкостей при высоких температурах	399
9.13. Вязкость смесей жидкостей	401
Обозначения	405
Литература	406

Глава 10. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

	410
10.1. Содержание главы	410
10.2. Теория теплопроводности газов	410
10.3. Теплопроводность многоатомных газов	411
10.4. Влияние температуры на теплопроводность газов при низких давлениях	411
10.5. Влияние давления на теплопроводность газов	432
10.6. Теплопроводность газовых смесей при низких давлениях	432
10.7. Влияние температуры и давления на теплопроводность газовых смесей	438
10.8. Теплопроводность жидкостей	444
10.9. Расчет теплопроводности чистых жидкостей	446
10.10. Влияние температуры на теплопроводность жидкостей	448
10.11. Влияние давления на теплопроводность жидкостей	456
10.12. Теплопроводность смесей жидкостей	457
Обозначения	459
Литература	464
	465

Глава 11. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ	468
11.1. Содержание главы	468
11.2. Основные понятия и определения	468
11.3. Коэффициенты диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях: теоретический расчет	471
11.4. Коэффициенты диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях: эмпирические корреляции	475
11.5. Сравнение методов расчета коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях	476
11.6. Влияние давления на диффузию в газах	481
11.7. Влияние температуры на диффузию в газах	484
11.8. Диффузия в многокомпонентных газовых смесях	485
11.9. Диффузия в жидкостях: теория	486
11.10. Расчет коэффициентов диффузии в бинарных жидких смесях при бесконечном разбавлении	486
11.11. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии в бинарных смесях жидкостей	499
11.12. Влияние температуры на диффузию в жидкостях	502
11.13. Диффузия в многокомпонентных смесях жидкостей	503
11.14. Диффузия в растворах электролитов	505
Обозначения	508
Литература	509
Глава 12. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ	512
12.1. Содержание главы	512
12.2. Введение	513
12.3. Расчет поверхностного натяжения чистых жидкостей	513
12.4. Изменение поверхностного натяжения с температурой	521
12.5. Поверхностное натяжение неводных смесей	523
12.6. Поверхностное натяжение водных растворов	528
Обозначения	531
Литература	532
Приложение А. БАЗА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ	533
Приложение В. СЛОВАРЬ СОЕДИНЕНИЙ	570
Приложение С. ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРДА — ДЖОНСА, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПО ДАННЫМ О ВЯЗКОСТИ	579
Предметный указатель	581

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Оптимальная разработка процессов химической технологии и аппаратуры для их проведения возможна лишь при наличии надежной информации по параметрам фазового равновесия и теплофизическим свойствам химических соединений и их смесей, составляющим от 50 до 90 % исходных данных при проектировании. Для практики предпочтительными являются экспериментальные данные, однако их определение в широких интервалах параметров состояния и составов бывает затруднительным, а иногда и просто невозможным. В значительном числе случаев инженеру приходится обращаться к расчету свойств.

Для тех, кто занят такой работой, книги Р. Рида и Т. Шервуда являются настольными. Особую популярность завоевало второе издание книги «Свойства газов и жидкостей», перевод которой опубликован в Советском Союзе в 1971 г.

В 1977 г. вышло в свет третье американское издание. Годом раньше скончался проф. Т. К. Шервуд, внесший большой вклад в создание «Свойств газов и жидкостей».

Более 60 % методик, описанных в новом издании — новые, более совершенные, а оставшийся материал подвергся существенной критической переработке. В книге появилась большая глава о расчете параметров парогазожидкостного равновесия, которая будет особенно интересна читателям, так как по расчету фазового равновесия за последние годы у нас значительных публикаций не было. Присутствие этой главы в книге во многом связано с появлением в коллективе авторов проф. Дж. М. Праусница, который на протяжении многих лет является признанным лидером зарубежной прикладной термодинамики фазового равновесия.

Самостоятельную ценность представляет и собрание характеристических констант нескольких сотен веществ, которое может составить основу информационного обеспечения машинных систем расчета свойств.

Книга Р. Рида, Дж. Праусница и Т. Шервуда интересна не только по содержанию, она привлекает к себе внимание отточенностью форм изложения: хорошим языком, ясной структурой, полнотой перекрестных ссылок, общей направленностью на реализацию расчетных методов на ЭВМ.

Этот справочник по расчетам свойств газов и жидкостей будет безусловно полезен инженерам, занятым исследованием и разработкой процессов и аппаратов химической технологии.

Перевод книги на русский язык выполнен М. М. Гиндиной. Следует отметить также участие в работе сотрудников лаборатории автоматизации проектирования ЛенНИИХиммаша Г. М. Бельчиковой и Е. Б. Войцеховской, которые реализовали на ЭВМ значительную часть описанных в книге методов в рамках программной системы расчета теплофизических свойств СИФАР.

Б. И. Соколов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Информация о надежных значениях свойств материалов необходима при разработке и проведении промышленных процессов. На протяжении многих лет собрано и обработано огромное количество данных, но быстрый прогресс технологии в новых областях постоянно поддерживает существенный разрыв между потребностью в данных и их наличием. Инженер все еще вынужден полагаться в первую очередь на здравый смысл, на опыт и на разнообразные методы расчета физико-химических свойств.

Книга представляет собой критический обзор различных расчетных методов для ограниченного перечня свойств газов и жидкостей — критических и других характеристических свойств чистых компонентов, $P-V-T$ и термодинамических свойств чистых компонентов и смесей, давлений паров и теплот фазовых переходов, стандартных энталпий образования, стандартных энергий образования Гиббса, теплоемкостей, поверхностного натяжения, вязкости, теплопроводности, коэффициентов диффузии и параметром фазового равновесия. Для демонстрации степени надежности того или иного метода приводятся таблицы сравнения расчетных данных с экспериментальными. Большинство методов проиллюстрировано примерами. В меньшей степени сравнения и примеры характерны для методов, которые, с точки зрения авторов, менее пригодны и ценны для практического использования. По мере возможности в тексте приведены рекомендации относительно наилучших методов определения каждого свойства и наиболее надежных методик экстраполяции и интерполяции имеющихся данных.

Несмотря на то, что книга предназначается для инженеров, занимающихся практической деятельностью, а конкретно для специалистов по разработке технологических процессов и их аппаратурному оформлению, она может быть полезна для всех инженеров и научных работников, имеющих дело с жидкостями и газами.

Первое издание этой книги было опубликовано в 1958 г., а второе в 1966. Каждое издание является по существу новой книгой, так как новые расчетные методы появляются ежегодно, а в течение 8—10 лет более ранние методы заменяются более точными или более общими. Большинство новых методов по своей природе — эмпирические, хотя часто имеются теоретические предпосылки для корреляций; по мере возможности в книге приводятся теоретические положения с целью обоснования предлагаемого расчетного метода.

Третье издание характеризуется двумя главными отличительными чертами: гл. 8 посвящена обсуждению методов корреляции и расчета констант фазового равновесия пар—жидкость и жидкость—жидкость, а приложение А представляет собой базу данных, который содержит наиболее важные константы для 468 органических и неорганических веществ. Подготовка этих таблиц была начата Нэнси Рид, которая более года исследовала литературные источники. Первый вариант таблиц был просмотрен сотрудниками нескольких промышленных корпораций, которые добавили недостающие данные и сообщили о расхождениях с данными, содержащимися в их базах. Мы искренне благодарны за помощь Д. Р. Вредевельду и Т. Дж. Фарреллу из «Юнион Карбайд», С. Ф. Спенсеру и С. Б. Адлеру из «Келлог-Пуллмен», Р. Н. Джонсону и Л. Домешу из «Эксон Рисерч энд Энджиниринг», А. Х. Ларсену из «Монсанто», П. Л. Чью из «Шелл Дивелопмент» и С. Ф. Чью из «Холкон».

Несмотря на то, что окончательный выбор рекомендуемых методов был всегда только за нами, нам помогало несколько человек, которые читали первоначальные варианты глав и делали ценные критические замечания. В других случаях мы получали копии неопубликованных работ, содержащие в некоторых случаях корреляции, которые были лучше опубликованных. Особую благодарность авторы выражают Т. Э. Доберту и Р. П. Деннери из университета штата Пенсильвания за материалы Американского нефтяного института, Дж. Эрбару из университета штата Оклахома за предоставление параметров Соаве для смесей и за ознакомление с новыми разработками в области вязкости жидкостей, А. Ветере из «Снам Прогетти» за неопубликованные корреляции нескольких свойств, а также П. Л. Чью («Шелл Дивелопмент») и С. У. Бенсону из Стенфордского исследователь-

ского института за новые групповые составляющие идеальногазовых свойств. Д. Амбрууз (Национальная физическая лаборатория, Теддингтон) сделал ряд ценных критических замечаний и предоставил данные о давлении паров многих соединений, а Д. Т. Джеймисон (Национальная инженерная лаборатория, Глазго) очень помог нам, просмотрев материалы рукописи, касающиеся теплопроводности жидкостей. Д. Р. Вредевельд, Т. Дж. Фаррел, Т. С. Кроликовский и Э. Бак («Юнион Карбайд») проявили исключительное сотрудничество при критическом просмотре нашей работы и высказали ряд новых идей по методикам, на основе своего богатого опыта. Другими лицами, кому мы особенно благодарны, были Р. Ф. Федора (Лаборатория реактивного движения), Б.-И. Ли («Мобил Ойл»), Л. Йен («Луммус»), Э. А. Гарлахер («Континентал Ойл»), Л. И. Стил («Эллад Кемикл»), Ф. А. Л. Дальен (университет Ватерлоо), Э. А. Мэсон (университет Брауна) Д. Ван-Вельзен (Евратом), П. Э. Лили (университет Педью) и Д. Райхенберг (Национальная физическая лаборатория, Теддингтон).

Мы благодарны Марии Ценг за ее терпение и мастерство при печатании рукописи и Хуану Сан Хосе за его многочисленные полезные замечания.

Нэнси Рид мы обязаны выразить особую признательность. Помимо участия в подготовке базы данных она постоянно демонстрировала свою исключительную способность располагать литературные ссылки, выступала с разумной критикой и воодушевляла авторов.

*Роберт С. Рид
Джон М. Праусниц
Томас К. Шервуд*

Глава 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

1.1. ВВЕДЕНИЕ

Инженер-строитель не может спроектировать мост, не зная свойств стали и бетона. Со свойствами газов и жидкостей, а именно о них пройдет речь в этой книге, имеют дело ученые и инженеры различных специальностей, в особенности разработчики процессов и аппаратов химической технологии, которые считают знание свойств газов и жидкостей наиболее существенным при проектировании многих видов промышленного оборудования. Даже физик-теоретик должен сравнивать теоретические результаты с измеренными свойствами.

Физико-химические свойства каждого чистого вещества зависят непосредственно от природы молекул, из которых оно состоит. С другой стороны, обобщение физико-химических свойств газов и жидкостей требует полного понимания поведения молекул, что в настоящее время еще не всегда удается. Молекулярная теория имеет античные источники, но несмотря на это, не была общепринятой вплоть до начала девятнадцатого века. С тех пор разгаданы многие загадки молекулярного поведения и развился полезный, хотя и не всеобъемлющий обобщенный подход.

Законы Чарльза и Гей-Люссака, объединенные с гипотезой Авогадро, дали газовый закон $PV = NRT$, который явился, возможно, первой важной корреляцией свойств. Отклонения от закона идеального газа, часто очень малые, были связаны с природой молекул. Уравнение Ван-дер-Ваальса, виральное уравнение, а также другие уравнения состояния, которые количественно выражают эти отклонения, сильно повлияли на прогресс в развитии фундаментальной молекулярной теории.

Первоначальная «твёрдосферная» кинетическая теория газов была, пожалуй, величайшим вкладом в развитие понимания статистического поведения молекул. Физические, термодинамические и даже переносные свойства были количественно соотнесены с молекулярными свойствами. Отклонения от кинетической теории «твёрдых сфер» неизбежно инициировали исследования взаимодействия молекул, основанные на понимании того, что молекулы притягивают одна другую, когда расстояние между ними большое, и отталкиваются, когда они расположены очень близко. Полуэмпирические потенциальные функции (например, Леннарда—Джонса) описывают притяжение и отталкивание в приближенной количественной форме. Сравнительно недавно были разработаны потенциальные функции, учитывающие форму молекул и особую природу полярных молекул.

Несмотря на то, что теория, учитывающая силы притяжения и отталкивания, разработана в течение последних 60 лет, основная концепция этой теории не нова. Около 1750 г. Боскович предположил, «что молекулы (которые он называл атомами) наделены потенциальной силой, так что любые два атома притягиваются или отталкиваются один от другого с силой, зависящей от расстояния между ними. На больших расстояниях сила притяжения обратно пропорциональна квадрату расстояния. Противоположная сила — отталкивания — увеличивается беспредельно, поскольку расстояние уменьшается тоже беспредельно, так что два атома никогда не могут совместиться» [4].

Развитие всеобъемлющей молекулярной теории казалось бы завершено. Дж. К. Слейтер¹⁾ замечает, что «в ядерной физике мы все еще ищем законы, тогда как в физике атомов, молекул и твердого тела мы нашли законы и исследуем выводы из них». Предположение о том, что, в принципе, о молекулах все известно, мало полезно для инженера, которому при проектировании завода необходимо знать поведение нового вещества при высоком давлении.

¹⁾ J. C. Slater, «Modern Physics», McGraw-Hill, New York, 1955.

Параллельно с продолжающимся до сих пор усовершенствованием молекулярной теории шло развитие термодинамики и ее приложений к определению свойств. Обе науки тесно связаны и взаимозависимы: Карно был инженером, интересовавшимся паровыми машинами, но то, что второй закон термодинамики широко применим во всех областях науки, показали Клаузиус, Кельвин, Максвелл и Гиббс. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона, например, является исключительно полезным средством определения теплот парообразования по данным давлений паров, измерение которых значительно проще, чем самих теплот.

Второй закон привел к идею химического потенциала, которая является основополагающей для понимания химического и фазового равновесий, а уравнения Максвелла предлагают пути для определения многих важных термодинамических свойств вещества по P — V — T соотношениям. Поскольку для определения этих свойств используются производные, то P — V — T соотношения должны быть весьма точными. Этот факт отчасти объясняет большой интерес к отклонениям от идеальногазовых соотношений.

Несмотря на впечатляющее развитие молекулярной теории, инженеру часто нужно знать физико-химические свойства, которые еще не были измерены и не могут быть рассчитаны существующими теоретическими методами. «Международные таблицы критических величин», справочник Ландольта—Бернштейна и многие другие книги представляют собой удобные пособия, поэтому комитет САChE опубликовал хороший указатель [2], в котором перечислены основные справочники свойств. Однако невозможно себе представить, что когда-нибудь будут иметься экспериментальные данные по многим тысячам веществ, которые имеют интерес для науки и промышленности. Скорость накопления новых данных снижается, в то время как возрастает потребность в точных данных для проектирования. Данных по смесям вообще мало. Проектировщикам часто приходится создавать предприятия для производства новых веществ, а поскольку вещества новые, то мало что известно об их свойствах.

1.2. РАСЧЕТ СВОЙСТВ

Обычно, когда не удается найти ни одного экспериментального значения нужного свойства, приходится его рассчитывать или предсказывать. Термины «расчет» и «предсказание» часто используются так, как если бы они были синонимичны, хотя второй из них несет в себе честное признание того факта, что результат может быть правильным только отчасти. Расчеты же могут основываться на теории, на корреляции экспериментальных значений или на комбинации того и другого.

Теоретическое соотношение, которое не является универсально справедливым, может тем не менее успешно применяться во многих случаях. Вполне оправданно, когда инженер использует соотношение $PV = NRT$ для расчета массовых и объемных расходов воздуха в кондиционере, а закон Дальтона — для расчета содержания воды во влажном воздухе по давлению пара. Однако он должен быть способен оценить величину давления, выше которой этот простой расчет приводит к недопустимым ошибкам.

Имеется тенденция к использованию чисто эмпирических корреляций вне тех узких диапазонов свойств, на которых они базируются, но этого следует избегать. В общем, чем меньше эмпиризма, тем ценнее корреляция.

В большинстве лучших расчетных методов используются теоретические по форме уравнения с эмпирическими корреляциями констант, которые не даются теорией. Добавка эмпиризма во второстепенные части теоретического соотношения является мощным средством разработки отличных корреляций. Например, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса является модификацией простого выражения $PV = NRT$:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1)$$

где V — мольный объем. Модификация учитывает то, что давление на стенки сосуда, производимое ударяющимися в них молекулами, несколько уменьшается

за счет взаимного притяжения молекул в массе газа, которое увеличивается с возрастанием плотности газа. С другой стороны, пространство, в котором движутся молекулы меньше, чем полный объем на величину коволюма b самих молекул.

«Константы» a и b имеют некоторый теоретический смысл, но, возможно, лучше считать их эмпирическими. Выражение величин a и b через другие свойства вещества — это пример использования эмпирически модифицированной теоретической формы.

Имеется много примеров использования этого подхода к разработке полезных для расчетов корреляций. Несколько методов определения коэффициентов диффузии в бинарных газовых смесях при низких давлениях представляют собой эмпирические модификации уравнения, полученного на основе простой кинетической теории. Почти все более или менее хорошие расчетные методики основаны на корреляциях, разработанных подобным образом.

1.3. ТИПЫ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ

Идеальная система расчета физико-химических свойств должна: 1) выдавать надежные физические и термодинамические данные для чистых веществ и их смесей при любых температурах и давлениях; 2) указывать агрегатное состояние (твердое, жидкость, газ); 3) обходиться минимальным количеством входных данных; 4) выбирать путь расчета, ведущий к минимальной ошибке; 5) указывать возможную ошибку; 6) минимизировать время расчета. Немногие имеющиеся методы приближаются к этому идеалу, но многие из них работают достаточно хорошо.

Методы, наиболее точные в общем случае, могут быть не самыми лучшими для конкретной цели. Для многих инженерных задач требуется вообще-то лишь приближенные значения свойств, и тогда предпочтительнее простой расчетный метод, в котором используется незначительное количество входных данных (или никаких), чем более точная, но сложная корреляция. При низких и умеренных давлениях инженерами используется простой газовый закон, хотя они располагают и более точными корреляциями. Совсем не просто дать совет, когда следует отказаться от более простого и отдать предпочтение более сложному, но и более точному методу.

Принцип (закон) соответственных состояний. Он является обобщением того положения, что те свойства, которые зависят от межмолекулярных сил, связаны с критическими свойствами для всех веществ одинаково. Это единственный наиболее важный базис для разработки корреляций и расчетных методов. Вандер-Ваальс показал, что этот принцип должен быть теоретически справедлив для всех веществ, $P—V—T$ свойства которых могут быть описаны двухконстантным уравнением состояния, таким как уравнение (1). Он также справедлив, если межмолекулярная потенциальная функция требует только двух характеристических параметров. Закон хорошо выполняется не только для самых простых молекул, но и во многих других случаях, когда ориентация молекул не является настолько важной, как, например, для полярных молекул или молекул с водородными связями.

Связь давления с объемом при постоянной температуре различна для разных веществ, однако если давление, объем и температура отнесены к соответствующим критическим свойствам, то функция, объединяющая приведенные свойства, становится одинаковой для всех веществ.

Приведенное свойство обычно выражается в виде доли критического свойства: $P_r \equiv P/P_c$, $V_r \equiv V/V_c$, $T_r \equiv T/T_c$. На рис. 1.1 показано, как хорошо выполняется закон для $P—V—T$ данных в случае метана и азота. Критическая точка выбрана в качестве опорной. Видно, что данные для насыщенной жидкости и насыщенного пара хорошо совпадают для обоих веществ. Также хорошо совпадают изотермы (постоянная T_r), из которых на рисунке показана только одна. Это большая удача, что выражение приведенного свойства как простой доли критического значения оправдывает себя так хорошо.

Важным приложением принципа соответственных состояний является корреляция $P—V—T$, использующая коэффициент сжимаемости $Z \equiv PV/RT$. Закон предполагает корреляцию Z/Z_c в виде функции P_r и T_r . Но так как Z_c

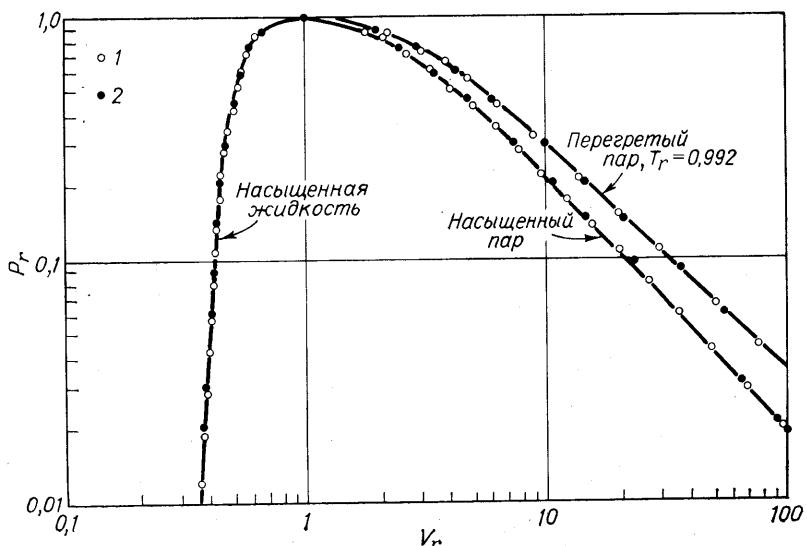


Рис. 1.1. Приложение принципа соответственных состояний к определению $P - V - T$ свойств метана и азота.

Экспериментальные значения [3]: 1 — метан; 2 — азот.

для многих неполярных веществ представляет собой почти постоянную величину порядка 0,27, то корреляция упрощается и Z для большой группы соединений является функцией только P_r и T_r . Разработанные на этой базе корреляции отклонений от идеальногазового закона представлены в гл. 3.

Успешное использование принципа соответственных состояний для корреляций $P - V - T$ данных явилось причиной появления многих подобных корреляций других свойств, зависящих в первую очередь от межмолекулярных сил. Многие из них оказались, однако, бесполезными для инженеров-практиков. Очень распространены модификации закона, разработанные с целью повышения точности или простоты использования. Путем выражения η/η_c в виде функций P_r и T_r , получены хорошие корреляции вязкости газов при высоких давлениях. Но так как η_c известна лишь в редких случаях и рассчитать ее совсем непросто, эта величина в других корреляциях была заменена на η_c° , η_T° или на группу $M^{1/2}P_c^{2/3}T_c^{1/6}$. Здесь η_c° — вязкость при T_c , но при низком давлении, η_T° — вязкость при температуре T и низком давлении; группа, включающая M , P_c и T_c , получена методом анализа размерностей. Могут быть предложены и другие способы использования η_c , каждый из которых основан на принципе соответственных состояний, но все они являются эмпирическими в смысле приложения к переносным свойствам.

Аналогичным ценным базисом для разработки расчетных методов является статистическая механика. Уравнения, описывающие различные свойства, включая переносные, выводятся из выражения для функции потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Эта функция во многом эмпирична, однако результатирующие уравнения для свойств удивительно нечувствительны к потенциальной функции, от которой они происходят, а двухконстантные потенциальные функции оказываются весьма подходящими для некоторых систем. Как и для принципа соответственных состояний, отклонения от результатирующих уравнений можно обработать эмпирически.

Неполярные и полярные молекулы. Поведение сферически симметричных молекул, например CH_4 , хорошо описывается двухконстантным законом соответственных состояний. Неплохо описывается и поведение несферических или слабо полярных молекул, однако отклонения иногда уже достаточно велики и служат

причиной разработки корреляций, включающих третий параметр. Одним из возможных третьих параметров для неполярных молекул является тот, который учитывает несферичность. Чаще всего используются Z_c , фактор ацентричности или коэффициент Риделя. Последние два параметра зависят от отклонения функции давление паров — температура для данного соединения от значения той же функции, которое можно ожидать для вещества, состоящего из сферически симметричных молекул. Типичные корреляции выражают безразмерное свойство как функцию P_r , T_r и выбранного третьего параметра.

Свойства молекул с сильно выраженной полярностью плохо описываются двух- или трехконстантными корреляциями, которые так хорошо подходят для неполярных молекул. Предложен дополнительный параметр, включающий дипольный момент, поскольку полярность характеризуется именно дипольным моментом. Такой подход оказывается только частично успешным, поскольку полярные молекулы очень индивидуальны и давать им универсальные характеристики весьма непросто. Предлагались также параметры для учета квантовых эффектов, которые при низких температурах могут оказаться важными.

В общем, определение различных свойств, зависящих от межмолекулярных сил, основывается на корреляциях безразмерных свойств, в которых используется от двух до четырех параметров (два из них — обычно P_r и T_r).

Структура. Все свойства связаны со структурой молекул. Именно структура определяет величину и доминирующий тип межмолекулярных сил. Она же определяет и энергетический потенциал молекулы, а следовательно, ее теплоемкость.

Релевантные характеристики структуры молекул по-разному соотносят с характеристиками атомов, групп атомов, типов связей и т. д., для которых назначаются соответствующие весовые коэффициенты, а значение свойства определяются обычно каким-либо алгебраическим действием. Взвешенные характеристики часто складывают — при прямом расчете свойства или при определении поправки к его значению, полученному из приближенного теоретического соотношения. Например, метод Лидерсена для расчета T_c основан на простейшем правиле, согласно которому значения нормальной температуры кипения и критической температуры соотносятся приблизительно как 2 : 3. Затем для получения параметра, эмпирически корректирующего это соотношение, используются аддитивные структурные составляющие, зависящие от типа связей.

В некоторых лучших корреляциях идеальногазовой теплоемкости для получения полиномиального выражения C_p^o как функции температуры с коэффициентами, определяемыми по структурным составляющим атомов, групп атомов и типов связей, используются теоретические значения C_p^o (которые тесно связаны со структурой).

1.4. ОРГАНИЗАЦИЯ КНИГИ

Надежные экспериментальные данные всегда более предпочтительны, чем значения, полученные даже по лучшим расчетным методам.

Различные расчетные методы, которые будут описаны в этой книге, включают корреляции экспериментальных данных. Лучшие из них основаны на теории и содержат эмпирические поправки, корректирующие дефекты теории. Другие корреляции, в том числе и использующие принцип соответственных состояний, основаны на обобщениях, которые хотя и являются частично эмпирическими, тем не менее приложимы к чрезвычайно широкому кругу свойств. Чисто эмпирические корреляции полезны только в ситуациях, очень похожих на те, информация по которым использовалась при разработке корреляции.

Текст книги содержит большое количество численных примеров использования описываемых методов расчета, особенно тех, которые рекомендуются для практического использования. Почти все эти методы предназначены для расчета одного свойства. Многие инженерные задачи требуют определения ряда свойств, при этом ошибка в каждом, более или менее значительная, вносит свой вклад в конечный результат. Однако результат часто оказывается приемлемым для инженерных применений, несмотря на большую долю эмпиризма, свойственного столь многим расчетным методам.

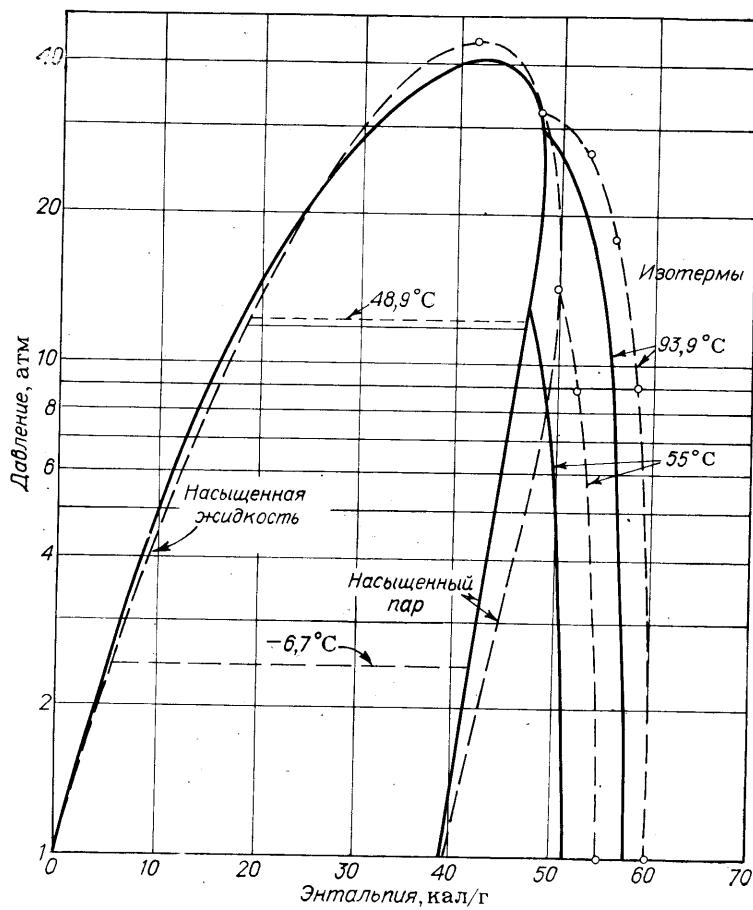


Рис. 1.2. Диаграмма Молье для дихлордифлорметана.

Сплошные линии соответствуют опубликованным данным. Штриховые линии и точки представляют значения, полученные расчетными методами, когда в качестве исходной информации использовались только нормальная температура кипения и химическая формула.

В качестве примера рассмотрим случай с химиком, который синтезировал новое соединение, имеющее химическую формулу CCl₂F₂. Температура кипения вещества при атмосферном давлении равна —20,5 °C. Используя только эту информацию, можно прийти к определенному выводу относительно того, обладает или нет это вещество термодинамическими свойствами, делающими его полезным для практики хладагентом.

На рис. 1.2 показаны части диаграммы Молье, полученной расчетными методами, описываемыми в дальнейших главах. Штриховые линии и точки на них построены при использовании данных о теплоемкости газа и жидкости, критических свойствах, давлениях паров, теплот парообразования и поправках на давление к идеальногазовым значениям энталпий и энтропий. Вещество является, конечно же, хорошо известным хладагентом, фактические значения свойств которого показаны на рисунке сплошными линиями.

Для стандартного холодильного цикла с интервалом температуры от 48,9 °C (120 °F) до —6,7 °C (20 °F) рассчитанные значения давления в испарителе и

конденсаторе равны, соответственно, 2,4 и 12,2 атм против известных значений 2,4 и 11,7 атм. Расчетное значение количества теплоты, поглощенной в испарителе, очень близко к действительному, и расчетное значение объемного расхода пара в компрессоре также находится в хорошем соответствии с действительным: 296 против 304 фут³/ч на 1 т продукта. (Это число характеризует физические размеры компрессора.) Линии постоянной энтропии на рис. 1.2 не показаны, но было найдено, что адиабата, проходящая через точку для низкого давления пара, в основном совпадает с кривой насыщенного пара. Рассчитанный показатель характеристики (отношение скорости охлаждения к адиабатической мощности сжатия) равняется 3,8; литературное его значение 3,5. Это уже не очень хорошее совпадение, но тем не менее оно весьма примечательно вследствие того, что исходными данными для расчета были лишь нормальная точка кипения и химическая формула.

Для использования большинства расчетных методов требуется знать параметры, характерные для индивидуальных (чистых) веществ или для компонентов интересующей нас смеси. Наиболее важные из этих параметров рассматриваются в гл. 2, а в приложении А даны таблицы их значений для многих веществ. Термодинамические свойства (такие как энталпия и теплоемкость) рассматриваются в гл. 3—5. В этих главах приводятся наиболее точные уравнения состояния. Однако даны также и фундаментальные термодинамические соотношения, которые могут быть применены к другим уравнениям состояния, если они окажутся более приемлемыми для конкретных целей применения.

В гл. 6 и 7 идет речь о давлении паров и теплотах парообразования чистых веществ, теплоемкости, теплоте образования и энтропий. Гл. 8 содержит обзор методов расчета и корреляции фазового равновесия. В гл. 9—11 описываются методы расчета вязкости, теплопроводности и коэффициентов диффузии. Поверхностное натяжение кратко рассмотрено в гл. 12.

Объем использованной литературы оказался очень велик. Списки литературных ссылок, помещенные в конце каждой главы, отражают просмотренный материал лишь частично. Из большого числа известных расчетных методов для детализированного обсуждения отбирались лишь некоторые. Критериями отбора были общность, точность и доступность требуемой входной информации. Наши проверки всех методов были гораздо более широкими, чем это можно предположить, исходя из размеров таблиц сравнения расчетных результатов с экспериментальными. Однако никакое сравнение нельзя считать адекватным для оценки ожидаемых погрешностей в случае новых соединений. Среднее арифметическое значение погрешности, приводимое в таблицах сравнения, представляет собой лишь грубую оценку; неприменимость метода для нескольких соединений может так увеличить среднюю погрешность, что совершенно исказится представления о достоинствах метода.

Многие расчетные методы настолько сложны, что могут быть реализованы только на ЭВМ. Едва ли это следует считать недостатком, поскольку в настоящее время вычислительные машины широко распространены. Большую помощь в практическом освоении сложных корреляций оказывают настольные клавишные ЭВМ, ставшие очень популярными в последние годы. Хотя, конечно, большая сложность еще не всегда обеспечивает повышенную точность.

Перечень вопросов, рассматриваемых в этой книге, естественно, ограничен. Выбор свойств, который является довольно произвольным, основывался на уверенности, что они являются фундаментальными по природе и представляют широкий интерес в первую очередь для инженеров-химиков. Не рассматривались электрические свойства, а также физико-химические свойства, отличные от некоторых свойств, определяемых из термодинамики, таких как энталпия и энергия образования Гиббса. Сложная область свойств полимеров и кристаллов освещена Бонди [1] и Ван-Кревеленом [5].

Цель написания книги — создать справочное пособие по расчетным методам ограниченного числа физико-химических свойств газов и жидкостей. Хочется надеяться, что потребность в таких методах и в книгах подобного рода будет уменьшаться по мере получения экспериментальной информации и достижения совершенства развивающейся молекулярной теории. Но пока нужно использовать расчетные методы при разработке процессов химической технологии и для многих других целей в технике и прикладной науке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bondi, A.: «Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses,» Wiley, New York, 1968. 2. «CAChE Physical Properties Data Book», National Academy of Engineering, Washington, 1972. 3. Din, F. (ed.): «Thermodynamic Functions of Gases», vol. 3, Butterworth, London, 1961. 4. Quoted from James Clerk Maxwell, Atoms, «Encyclopaedia Britannica,» 9th ed., 1875. 5. van Krevelen, D. W.: «Properties of Polymers: Correlations with Chemical Structure,» Elsevier, Amsterdam, 1972.

Глава 2

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

2.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

Чаще всего инженерам-химикам приходится иметь дело со смесями, а не с чистыми (индивидуальными) веществами. Однако химические составы большинства представляющих интерес смесей известны (за исключением, может быть, встречающихся в нефтехимической промышленности). Таким образом, и чистые вещества и смеси рассматриваются в зависимости от их конкретных химических индивидуальностей. Между тем в настоящее время лишь немногие корреляции, предназначенные для определения свойств смеси содержат истинные ее параметры. Вместо них в инженерной практике применяют параметры, относящиеся только к чистым веществам, которые могут существовать индивидуально или образовывать смеси. Эти константы чистых компонентов используют затем с такими переменными состояния, как температура, давление и состав для разработки методов определения свойств.

В этой главе представлены наиболее простые и полезные константы чистых веществ и показано, как они могут быть рассчитаны при отсутствии каких бы то ни было экспериментальных данных. Рассматриваемые константы обычно включаются в базу данных для систем машинного расчета свойств.

Некоторые полезные константы чистых веществ не приводятся, однако, в этой главе, поскольку более удобно и уместно рассмотреть их в последующих главах. Так, удельный объем жидкости (или плотность) при каком-либо эталонном (опорном) состоянии (т. е. состоянии сравнения), например при 20 °C и 1 атм, является полезной константой чистого вещества, но он более легко вводится в гл. 3, где рассматриваются волюметрические свойства.

2.2. КРИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Критические температуры, давление и объем представляют собой три широко используемые константы чистых веществ. Тем не менее недавние, современные измерения их почти не встречаются. В приложении А табулированы критические свойства многих веществ. В большинстве случаев приведенные там значения были определены экспериментально. Для получения расчетных значений обычно использовался метод Лидерсена.

Имеются превосходные исчерпывающие обзоры критических свойств. Кадшедкер, Алани и Зволинский [12] охватили органические соединения, а Метьюз [16] рассмотрел неорганические вещества.

Метод Лидерсена [15]. Этот расчетный метод использует структурные составляющие для определения T_c , P_c и V_c . Расчет ведется по уравнениям

$$T_c = T_b [0,567 + (\sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2)]^{-1} \quad (2.2.1)$$

$$P_c = M (0,34 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (2.2.2)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \quad (2.2.3)$$

Единицами измерения служат кельвин, физическая атмосфера и куоический сантиметр на моль. Значения Δ находятся суммированием составляющих для различных атомов или групп атомов, приведенных в табл. 2.1. Для пользования этим методом необходимо знать нормальную температуру кипения и молекулярную массу вещества. Погрешности расчета по уравнениям (2.2.1)–(2.2.3) приведены в табл. 2.2. Спенсер и Доберт [31] провели обширную численную проверку существующих методов определения критических свойств углеводородов и пришли к заключению, что наиболее точно критическая температура рассчитывается по методу Лидерсена; однако, модифицировав константы в методике, которую предложил Нокэй [20], они смогли несколько понизить среднюю погрешность расчета. Соотношение Нокэя имеет вид

$$\lg T_c = A + B \lg SG + C \lg T_b \quad (2.2.4)$$

где T_c — критическая температура, К; T_b — нормальная температура кипения; SG — удельный вес жидкого углеводорода при 60°F , отнесенный к удельному весу воды при той же температуре.

Константы A , B и C Спенсер и Доберт определили путем обработки многочисленных экспериментальных данных методом наименьших квадратов с использованием программ для ЭВМ. Значения этих констант приведены в табл. 2.3. В настоящее время нельзя распространить корреляцию Нокэя на углеводороды, которые можно отнести к различным классам соединений, например ароматические углеводороды с олефиновыми боковыми цепями.

Предлагались и другие методы расчета критической температуры; некоторые из них обсуждались в предыдущем издании этой книги [27]. Кроме того, позднее Рао и др. [25] коррелировали критическую температуру с мольной рефракцией и парахором (см. гл. 12) для отдельных гомологических рядов, а Матур и др. [17] использовали в качестве коррелирующего фактора молекулярную массу. Голд и Огле [7] провели широкое сравнение экспериментальных и рассчитанных различными методами значений критической температуры. Они пришли к выводу, что наиболее точен метод Лидерсена. Метод Нокэя тоже был включен в их проверку, но не с модифицированными константами, приведенными в табл. 2.3.

Среди многих предложенных способов расчета критического давления метод Лидерсена считается простым в использовании и наиболее точным не только для углеводородов [31], но и вообще для органических соединений [7].

После обширного сравнения экспериментальных данных и расчетных значений, найденных по различным вычислительным схемам, Голд и Огле [7] установили, что метод Лидерсена наиболее надежен и при определении критического объема. Однако Спенсер и Доберт считают, что для углеводородов несколько более точен метод Риделя [24, 28]. По этому методу

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c} [3,72 + 0,26 (\alpha_c - 7,0)]^{-1} \quad (2.2.5)$$

$$\alpha_c = 0,9076 \left[1,0 + \frac{(T_b/T_c) \ln P_c}{1,0 - T_b/T_c} \right] \quad (2.2.6)$$

где P_c выражено в физических атмосферах, α_c — критический коэффициент Риделя (см. гл. 6), а выражение, заключенное в квадратные скобки в уравнении (2.2.5), представляет собой величину, обратную критическому коэффициенту сжимаемости. Для того чтобы с наибольшей точностью определить V_c по методу Риделя, Спенсер и Доберт использовали экспериментальные значения T_c и P_c в уравнении (2.2.5); если же применять расчетные значения T_c и P_c , точность определения V_c будет меньше.

Другой метод групповых составляющих для определения критического объема был предложен Ветере [34]. Он совершенно аналогичен методу Лидерсена [уравнение (2.2.3)]:

$$V_c = 33,04 + \left[\sum_i (\Delta V_i M_i) \right]^{1,029} \quad (2.2.7)$$

ТАБЛИЦА 2.1. Составляющие для определения критических свойств по методу Лидерсена [15]¹⁾

	Δ_T	Δ_p	Δ_v
<i>Ациклические составляющие</i>			
$-\text{CH}_3$	0,020	0,227	55
$-\text{CH}_2$	0,020	0,227	55
$-\text{CH}$	0,012	0,210	51
$-\text{C}-$	0,00	0,210	41
$=\text{CH}_2$	0,018	0,198	45
$=\text{CH}$	0,018	0,198	45
$=\text{C}-$	0,0	0,198	36
$=\text{C}=$	0,0	0,198	36
$\equiv\text{CH}$	0,005	0,153	(36)
$\equiv\text{C}-$	0,005	0,153	(36)
<i>Циклические составляющие</i>			
$-\text{CH}_2-$	0,013	0,184	44,5
$-\text{CH}$	0,012	0,192	46
$-\text{C}-$	(-0,007)	(0,154)	(31)
$=\text{CH}$	0,011	0,154	37
$=\text{C}-$	0,011	0,154	36
$=\text{C}=$	0,011	0,154	36
<i>Составляющие для групп, содержащих галогены</i>			
$-\text{F}$	0,018	0,224	18
$-\text{Cl}$	0,017	0,320	49
$-\text{Br}$	0,010	(0,50)	(70)
$-\text{I}$	0,012	(0,83)	(95)
<i>Составляющие для групп, содержащих кислород</i>			
$-\text{OH}$ (спирты)	0,082	0,06	(18)
$-\text{OH}$ (фенолы)	0,031	(-0,02)	(3)

Продолжение

	Δ_T	Δ_p	Δ_v
—O— (вне кольца)	0,021	0,16	20
—O— (в кольце)	(0,014)	(0,12)	(8)
—C=O (вне кольца)	0,040	0,29	60
—C=O (в кольце)	(0,033)	(0,2)	(50)
HC=O (альдегиды)	0,048	0,33	73
—COOH (кислоты)	0,085	(0,4)	80
—COO— (сложные эфиры)	0,047	0,47	80
=O (за исключением указанных выше случаев)	(0,02)	(0,12)	(11)
<i>Составляющие для групп, содержащих азот</i>			
—NH ₂	0,031	0,095	28
—NH (вне кольца)	0,031	0,135	(37)
—NH (в кольце)	(0,024)	(0,09)	(27)
—N— (вне кольца)	0,014	0,17	(42)
—N— (в кольце)	(0,007)	(0,13)	(32)
—CN	(0,060)	(0,36)	(80)
—NO ₂	(0,055)	(0,42)	(78)
<i>Составляющие для групп, содержащих серу</i>			
—SH	0,015	0,27	55
—S— (вне кольца)	0,015	0,27	55
—S— (в кольце)	(0,008)	(0,24)	(45)
=S	(0,003)	(0,24)	(47)
<i>Прочие составляющие</i>			
—Si—	0,03	(0,54)	
—B—	(0,03)		

¹⁾ Составляющие для водорода в расчет не принимаются. Атомы и группы соединены указанными свободными связями с неводородными атомами. Значения, заключенные в скобки, рассчитаны по ограниченному числу экспериментальных данных. На основании экспериментальных данных по давлению паров и расчетов по методу, аналогичному методу Фиштайна [6], установлено, что циклическая составляющая $\overset{\circ}{\text{C}}-\text{H}$, общая для двух насыщенных колец, имеет значение $\Delta_T = 0,064$.

ТАБЛИЦА 2.2. Погрешности расчета критических свойств по методу Лидерсена

Свойство	Уравнение	Типичная погрешность
T_c	(2.2.1)	Обычно ниже 2 %; возрастает до 5 % для неполярных веществ, с высокой молекулярной массой (>100); для молекул с многофункциональными полярными группами (например, гликолов) погрешность точно неизвестна
P_c	(2.2.2)	См. погрешность для T_c , но возможны и удвоенные значения
V_c	(2.2.3)	Аналогична погрешности для P_c ; может быть несколько большая; немного выше, чем погрешность метода, основанного на корреляции

ТАБЛИЦА 2.3. Константы Спенсерса и Доберта, используемые в уравнении Нокэя (2.2.4), для расчета критической температуры

Класс соединений	A	B	C
Алканы (парафины)	1,359397	0,436843	0,562244
Циклопарафины (нафтины)	0,658122	-0,071646	0,811961
Алкены (олефины)	1,095340	0,277495	0,655628
Алкины (ацетилены)	0,746733	0,303809	0,799872
Алкадиены (диолефины)	0,147578	-0,396178	0,994809
Ароматические углеводороды	1,057019	0,227320	0,669286

Значения ΔV_i для многих групп приведены в табл. 2.4, а M_i является «молекулярной массой» группы. В большинстве случаев уравнение (2.2.7) совместно с табл. 2.4 обеспечивает более точное определение критического объема, чем любой другой метод. Вполне надежный метод, основанный на групповых составляющих, для расчета V_c разработан также Федорес [5].

В критической точке коэффициент сжимаемости определяется как

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c} \quad (2.2.8)$$

Очевидно, что при известных P_c , V_c и T_c найти критический коэффициент сжимаемости нетрудно. Кроме того, он может быть вычислен по специальным методикам [27]. Эти методики не обсуждаются здесь, поскольку обычно уравнение (2.2.8) дает достаточно точные значения Z_c , даже если некоторые или все другие критические величины, входящие в него, предстоит рассчитать. Критический коэффициент сжимаемости необходим редко, за исключением тех случаев, когда он используется как параметр в методиках определения других свойств, но эти методики часто не требуют точного значения Z_c . Для ряда веществ значения критического коэффициента сжимаемости табулированы в приложении А. Все они были получены по уравнению (2.2.8).

Еще один редко применяемый метод определения критических свойств состоит в использовании корреляций других физических свойств; в такие корреляции критические свойства вставляются как параметры, приведенные к безразмерному виду. В этом случае можно получить приближенные значения критических величин, но только при низкотемпературных данных. В качестве примера указанного подхода рассмотрим метод Ганна—Ямады для расчета объемов

ТАБЛИЦА 2.4. Групповые составляющие для определения критического объема по методу Ветере

Группы	ΔV_i	Группы	ΔV_i
Ациклические (вне кольца):			
в основной цепи CH ₃ , CH ₂ , CH, C	3,360	—C=O (в кольце)	1,500
в боковой цепи CH ₃ , CH ₂ , CH, C	2,888	HC=O (альдегиды)	2,333
=CH ₂ , =CH, =C—	2,940	—COOH	1,652
=C=	2,908	—COO—	1,607
≡CH, ≡C—	2,648	—NH ₂	2,184
Циклические (в кольце):			
CH ₂ , CH, C	2,813	—NH (вне кольца)	2,333
	2,538	—NH (в кольце)	1,736
=CH, =C—			
F	0,770	—N— (вне кольца)	1,793
Cl	1,237	—N— (в кольце)	1,883
Br	0,899	—CN	2,784
I	0,702	—NO ₂	1,559
—OH (спирты)	0,704	—SH	1,537
—OH (фенолы)	1,553	—S— (вне кольца)	0,591
—O— (вне кольца)	1,075	—S— (в кольце)	0,911
—O— (в кольце)	0,790		
—O— (эпоксиды)	—0,252		
—C=O (вне кольца)	1,765		

насыщенной жидкости, обсуждаемый также в разделе 3.15 [9]. Мольный объем жидкости дается уравнением (3.15.1) как

$$\frac{V}{V_{sc}} = V_r^{(0)}(1 - \omega\Gamma) \quad (2.2.9)$$

где $V_r^{(0)}$ и Γ — функции приведенной температуры T/T_c [см. уравнения (3.15.4) — (3.15.6)]; ω — фактор ацентричности, описанный в разделе 2.3; V_{sc} — масштабирующий параметр, характерный для вещества.

По уравнению (2.3.1) на основании данных о давлении паров вблизи нормальной точки кипения и первого определения P_c и T_c рассчитывается значение ω . Затем, используя это ω и значения мольного объема жидкости V по крайней мере при двух температурах, можно найти T_c из уравнения (2.2.9) путем итерационных вычислений (метод проб и ошибок). Далее может быть найдено значение V_{sc} . После этого критические давление и объем определяются соотношениями

$$P_c = \frac{(0,2920 - 0,0967\omega) RT_c}{V_{sc}} \quad (2.2.10)$$

$$V_c = \frac{(0,2918 - 0,0928\omega) RT_c}{P_c} \quad (2.2.11)$$

По этим вычисленным значениям T_c и P_c проводится новый расчет ω , и процедура повторяется до тех пор, пока значения ω окажутся сходящимися. При таком ме-

тоде необходимо располагать хорошими волюметрическими данными для жидкости (в пределах достаточного температурного диапазона) и использовать ЭВМ. Однако, как показали Ганн и Ямада, уровень точности определения критических свойств этим методом одинаков или часто выше достигаемого при использовании метода Лидерсена. Аналогичная схема с двумя значениями давления паров и одним значением плотности жидкости была предложена Питцером и Брювером [14], а также Ганном и Махаджаном [8].

Пример 2.1. Определить критические свойства пентафортолуола, используя метод Лидерсена. Нормальная температура кипения равна 390,65 К, а $M = 182,1$.

Решение. По табл. 2.1

$$\sum \Delta_T = 6 \left(\text{---} \underset{\text{(в кольце)}}{\text{C}} \text{---} \right) + (\text{CH}_3) + 5(\text{F}) = (6)(0,011) + 0,020 + (5)(0,018) = 0,176$$

$$\sum \Delta_p = (6)(0,154) + 0,227 + (5)(0,224) = 2,271$$

$$\sum \Delta_v = (6)(36) + 55 + (5)(18) = 361$$

По уравнениям (2.2.1)–(2.2.3)

$$T_c = \frac{390,65}{0,567 + 0,176 - (0,176)^2} = 549 \text{ К}$$

$$P_c = \frac{182,1}{(0,34 + 2,271)^2} = 26,7 \text{ атм}$$

$$V_c = 40 + 361 = 401 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Экспериментальные значения T_c и P_c , приводимые Амбруозом и Спрейком [1], составляют 566 К и 30,8 атм. Погрешности равны 3,0 и 13,3 %, соответственно. Пентафортолуол не использовался Лидерсеном в разработанном им методе. Никаких экспериментальных значений критического объема, необходимых для сравнения, не имеется.

Пример 2.2. Используя метод Ветере, определить критический объем изобутилового спирта.

Решение. По табл. 2.4

Группы	ΔV_i	M_i	$\Delta V_i M_i$
—CH ₃	3,360	15,03	50,50
—CH ₃	3,360	15,03	50,50
—CH	3,360	13,02	43,75
—CH ₂ —	3,360	14,03	47,14
—OH	0,704	17,01	11,98
			203,87

Следовательно

$$V_c = 33,04 + (203,87)^{1,029} = 270,9 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Экспериментальное значение V_c равно 273 см³/моль

2.3. ФАКТОР АЦЕНТРИЧНОСТИ

Одной из наиболее простых констант чистого вещества является фактор ацентричности, который определяется как

$$\omega = -\lg P_{vp} \quad (\text{при } T_r = 0,7) - 1,000 \quad (2.3.1)$$

Чтобы получить значение ω , необходимо знать давление паров при $T_r = T/T_c = 0,7$, а также критическое давление. Сначала эта константа была предложена только для описания ацентричности или несферичности молекулы. Для одноатомных газов фактор ацентричности, следовательно, близок к нулю. Для метана он все еще очень мал. Однако для углеводородов с высокой молекулярной массой значение ω возрастает и резко увеличивается с полярностью. В настоящее время фактор ацентричности широко используется в качестве параметра, который в известной степени характеризует сложность молекулы как в отношении ее геометрии, так и полярности. Применимость корреляций, включающих фактор ацентричности, должна ограничиваться нормальными газами и жидкостями; ни в коем случае не следует использовать такие корреляции для H_2 , He , Ne , а также для сильно полярных веществ и соединений с водородными связями.

Значения фактора ацентричности для многих веществ даны в приложении А. В большинстве случаев они были определены по лучшим экспериментальным или расчетным значениям T_c и P_c , а также по данным о давлении паров при $T_r = T/T_c = 0,7$. Пассю и Даннер [21] табулировали значения ω для 192 углеводородов.

Если фактор ацентричности интересующего нас вещества не приведен в приложении А, его можно рассчитать по некоторым имеющимся методикам. По наиболее простой (и одной из рекомендуемых здесь) методике нужно сначала определить критическую температуру и давление. Затем найти по крайней мере одну-две точку кипения, например T_b при $P = 1$ атм, и, используя корреляцию для давления паров из гл. 6, определить значение P_{vp} при $T_r = 0,7$. Тогда, зная это значение, можно по уравнению (2.3.1) рассчитать ω . Так, например, если была выбрана корреляция для давления паров

$$\lg P_{vp} = A + \frac{B}{T} \quad (2.3.2)$$

с A и B , найденными на основании комплектов T_c , P_c и T_b , $P = 1$, то

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\theta}{1-\theta} \lg P_c - 1 \quad (2.3.3)$$

где P_c выражено в физических атмосферах, а $\theta \equiv T_b/T_c$. Это соотношение впервые было предложено Эдмистером [4].

Аналогично, если было выбрано соотношение Ли—Кеслера для давления паров [уравнения (6.2.6)–(6.2.8)], то

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5,92714 + 6,09648\theta^{-1} + 1,28862 \ln \theta - 0,169347\theta^6}{15,2518 - 15,6875\theta^{-1} - 13,4721 \ln \theta + 0,43577\theta^6} \quad (2.3.4)$$

Ли и Кеслер [13] сообщают, что уравнение (2.3.4) дает значения ω , очень близкие к тем, которые были выбраны Пассю и Деннером [21] в их критическом обзоре фактора ацентричности для углеводородов.

Пример 2.3. Определить фактор ацентричности для *n*-октана. Из приложения А имеем: $T_b = 398,8$ К; $T_c = 568,8$ К; $P_c = 24,5$ атм.

Решение. $\theta = T_b/T_c = 398,8/568,8 = 0,701$. По уравнению (2.3.3)

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{0,701}{1 - 0,701} \lg 24,5 - 1 = 0,396$$

По уравнению (2.3.4)

$$\omega = \frac{-\ln 24,5 - 5,92714 + \frac{6,09648}{0,701} + 1,28862 \ln 0,701 - (0,169347) (0,701)^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{0,701} - 13,4721 \ln 0,701 + (0,43577) (0,701)^6} = \\ = 0,396$$

Значение ω , выбранное для приложения А и основанное на экспериментальных данных о давлении паров, равно 0,394.

Во многих случаях в литературе находят ω , связанное с Z_c уравнением

$$Z_c = 0,291 - 0,080\omega \quad (2.3.5)$$

Это уравнение — результат применения $P—V—T$ корреляции, использующей ω (см. гл. 3) для критической точки, где $Z = Z_c$. Уравнение (2.3.5) является лишь очень приближенным, что заинтересованный читатель может легко установить на основании приложения А. Действительно, если Z_c будет определяться по уравнению (2.3.5), то лучше рассматривать это Z_c как новый параметр, а не как истинный критический коэффициент сжимаемости, рассчитываемый по уравнению (2.2.8).

2.4. ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ

Обычно, когда упоминают точку плавления или кипения, то подразумевают условие, которое соответствует давлению, равному 1 атм. Более точное название этих температур — нормальная точка (температура) плавления и нормальная точка (температура) кипения.

Значения T_f и T_b для многих веществ приведены в приложении А. Методы расчета T_b обычно низкого качества. Они собраны в предыдущем издании этой книги [27]; очень запутана методика групповых составляющих, которая разработана для гомологических рядов с не более чем одной функциональной группой, присоединенной к углеводородной структуре.

Расчет нормальной температуры плавления осложняется тем, что $T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$ и в то время как ΔH_f зависит от межмолекулярных сил, ΔS_f является функцией межмолекулярной симметрии. Как заметил Бонди [2], ΔS_f выше, когда молекула может иметь большее число ориентаций^в в жидкой фазе по сравнению с твердой. Таким образом, для сферических жестких молекул ΔS_f ниже, а T_f выше, чем для анизометрических и гибких молекул тех же размеров. Как бы то ни было, Эйтон [3] предложил интерполяционный метод для коррелирования нормальных температур плавления в гомологических рядах. Для таких рядов график строится в координатах $(T_b - T_f) / T_f$ — молекулярная масса. За исключением, пожалуй, первых членов рядов этот тип графика дает прямую линию. Интерполяция или приемлемая экстраполяция позволяет определить T_f для тех представителей гомологического ряда, точки плавления которых неизвестны. Для пользования этим методом желательно располагать точными значениями T_b .

2.5. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Дипольные моменты молекул часто используются в корреляциях свойств полярных веществ. Лучшим источником значений этих констант являются таблицы Мак-Келлана [18], которые заменили предшествовавшие им краткие обзоры, такие, например, как [29] и [30]. Для тех редких случаев, когда необходимо рассчитать значение дипольного момента, имеются методы векторных групповых составляющих, хотя применение этих методов обычно требует значительных усилий. Большинство таких методов рассмотрено в книге Минкина и др. [19].

Для многих веществ дипольные моменты приведены в приложении А; никакого влияния температуры не прослеживается, поскольку дипольные моменты нечувствительны к этой переменной. Кроме того, мы не указываем, были измерены

диэлектрические постоянные в газовой фазе или в растворителе, потому что обычно разность между такими измерениями мала.

Единицей измерения дипольных моментов служит дебай; 1 дебай = 10^{-18} (дин·см⁴)^{1/2}. Таким образом, физической единицей этого свойства является [(энергия) (объем)]^{1/2}.

2.6. ФАКТОР ПОЛЯРНОСТИ СТИЛА

Уравнение (6.2.6) связывает приведенное давление паров с фактором ацентричности и приведенным давлением. Если это рассчитанное приведенное давление паров обозначить $(P_{vp_r})'$, то фактор полярности Стила определяется как

$$\lambda \equiv \lg \frac{P_{vp_r}}{(P_{vp_r})'} \quad \text{при} \quad T_r = 0,6 \quad (2.6.1)$$

Когда давление паров вещества хорошо коррелируется уравнением (6.2.6), фактор X , разумеется, равен нулю. Для полярных соединений характерны отклонения от этой корреляции Питцера для давления паров при низких значениях T_r . Заметим, что все должно соответствовать при $T_r = 0,7$ определению фактора ацентричности уравнением (2.3.1). Определение X , таким образом, количественно выражает это отклонение. Если корреляция Питцера распространяется на $T_r = 0,6$ и выражена аналитически, то можно показать [10], что

$$X = \lg P_{vp_r} \quad (\text{при} \quad T_r = 0,6) + 1,70\omega + 1,552 \quad (2.6.2)$$

Значения фактора полярности Стила известны только для немногих веществ; удобное табулирование представлено в табл. 2.5.

ТАБЛИЦА 2.5. Значения фактора полярности Стила

	X		X
Метиловый спирт	0,037	Вода	0,023
Этиловый спирт	0,0	Хлористый водород	0,008
<i>n</i> -Пропиловый спирт	-0,057	Ацетон	0,013
Изопропиловый спирт	-0,053	Фтористый метил	0,012
<i>n</i> -Бутиловый спирт	-0,07	Окись этилена	0,012
Диметиловый эфир	0,002	Метилацетат	0,005
Хлористый метил	0,007	Диэтиловый эфир	-0,003
Хлористый этил	0,005	Этилмеркаптан	0,004
Аммиак	0,013		

2.7. ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

В большинстве методик расчета, основанных на теоретических предпосылках, нужно выразить энергию взаимодействия между молекулами как функцию разделяющего их расстояния r . Аналитические представления таких зависимостей, различные параметры которых являются характеристиками молекул, оказываются сложными. Хорошо известный потенциал Леннарда—Джонса 12-6

$$\Phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.7.1)$$

является примером подобного соотношения между энергией взаимодействия $\Phi(r)$ и расстоянием r . Масштабирующие параметры ϵ и σ имеют, конечно, единицы измерения энергии и длины, соответственно. Другие, более реальные потенциальные функции имели бы иные масштабирующие параметры.

Если бы имелась действительно хорошая межмолекулярная потенциальная функция, масштабирующие параметры несомненно были бы полезными константами чистых веществ. К сожалению, в настоящее время можно получить соотношения, которые лишь не намного реальнее уравнения (2.7.1), и то за счет более неопределенных масштабирующих параметров (например, трехпараметрический потенциал Кихары).

Значения ϵ и σ , а также других аналогичных параметров обычно находят, применяя теоретические зависимости для определения какого-нибудь свойства, и путем обработки экспериментальных данных методом регрессии получают приемлемые значения ϵ и σ . При этом можно прийти к интересным выводам. Исходя из какого-либо конкретного свойства, получают большое число комплектов значений ϵ и σ , которые приемлемы в том смысле, что когда любой комплект используется для вычисления свойства, то все они дают приблизительно тот же самый результат. Ху, Чеппелир и Кобаяши [11] ясно показали, что комплекты ϵ - σ , определенные на основании вторых вириальных коэффициентов, вязкости и коэффициентов диффузии, все различны, но пересечение этих комплектов будет приводить к единственной паре значений ϵ - σ , которая приемлема для расчета всех этих свойств. Райхенберг [26] показал, что форма потенциала Леннарда—Джонса такая, при которой, обрабатывая экспериментальные данные методом регрессии для получения «наилучших» значений ϵ/k и σ , невозможно разделить эти потенциальные параметры. Это значит, что ϵ/k и σ по существу объединяются в один параметр для какого-либо отдельного свойства. Для любого обосновано выбранного значения ϵ/k имеется тогда соответствующее значение σ , и эта пара ϵ/k - σ приемлема для расчета свойства. Другие комплекты ϵ/k - σ пригодны для иных свойств, и, как отмечалось выше, именно пересечение этих комплектов было установлено Ху и др. Большинство расчетных способов в настоящее время основано на обратном вычислении ϵ/k - σ , исходя из одного свойства, и вследствие этого ограничено в использовании.

Если необходимо рассчитать параметры потенциала Леннарда—Джонса или Кихары, то очень полезно использовать исследование Ти, Готоха и Стьюарта [33]. Для полярных веществ они получили предпочтительные значения параметров ϵ и σ потенциала Леннарда—Джонса, используя теоретические соотношения и регрессионный анализ экспериментальных данных, как по вязкости, так и по второму вириальному коэффициенту, чтобы достигнуть наилучшего соответствия. Затем были разработаны корреляции этих параметров с T_c , P_c , V_c и ω . Например, в форме потенциала Леннарда—Джонса лучшей корреляцией и для вязкости, и для второго вириального коэффициента являются соотношения

$$\sigma \left(\frac{P_c}{T_c} \right)^{1/3} = 2,3551 - 0,0874\omega \quad (2.7.2)$$

$$\frac{\epsilon}{kT_c} = 0,7915 + 0,1693\omega \quad (2.7.3)$$

где ω — фактор ацентричности; σ — параметр потенциала Леннарда—Джонсона, Å; P_c — критическое давление, атм; T_c — критическая температура, К; ϵ — параметр потенциала Леннарда—Джонса, эрг; $k = 1,3805 \cdot 10^{-18}$ эрг/К — постоянная Больцмана.

Различные уравнения рекомендуются только для расчета вязкости или второго вириального коэффициента. Теоретические уравнения для вычисления вязкости даны в гл. 9, теоретические соотношения для второго вириального коэффициента кратко рассмотрены в гл. 3.

Значения ϵ/k и σ для потенциала Леннарда—Джонса 12-6 приведены в приложении С.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- k — постоянная Больцмана.
 M — молекулярная масса; M_i — для группы i .
 P — давление, атм; P_c — критическое давление; $P_r = P/P_c$ — приведенное давление; P_{vp} — давление паров; $P_{vp,r} = P_{vp}/P_c$ — приведенное давление паров.
 R — универсальная газовая постоянная
 SG — относительный удельный вес жидкости при 60 °F
 T — температура, К; T_c — критическая температура; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; T_b — нормальная температура кипения; T_f — температура плавления
 V — мольный объем, см³/моль; V_c — критический объем
 X — фактор полярности Стила [уравнение (2.6.2)]
 Z — коэффициент сжимаемости; Z_c — для критической точки

Греческие

- α_c — коэффициент Риделя [уравнение (2.2.6)]
 Δ_T , Δ_p , Δ_v — составляющие Лидерсена для определения критических свойств (табл. 2.1)
 ΔV_i — составляющие Ветере для определения V_c (табл. 2.4)
 ϵ — параметр потенциала Леннарда — Джонса 12-6, измеряемый в единицах энергии (раздел 2.7)
 $\theta = T_b/T_c$
 σ — параметр потенциала Леннарда — Джонса 12-6, измеряемый в единицах длины (раздел 2.7)
 Φ — потенциальная энергия взаимодействия
 ω — фактор ацентричности Питцера

ЛИТЕРАТУРА

- Ambrose, D., and C. H. S. Sprake: *J. Chem. Soc.*, 1971A: 1264. 2. Bondi, A.: «Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses», chap. 6, Wiley, New York, 1968. 3. Eaton, E. O.: *Chem. Technol.*, June 1971, p. 362. 4. Edmister, W. C.: *Pet. Refiner*, 37 (4): 173 (1958). 5. Fedors, R. F.: *Polymer Lett. Ed.*, 11: 767 (1973). 6. Fishbine, S. H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2: 149 (1963). 7. Gold, P. I., and G. J. Ogle: *Chem. Eng.*, 75 (21): 185 (1968). 8. Gunn, R. D., and V. J. Mahajan, Corresponding States Theory for High Boiling Compounds, paper presented at *Nat. Meet. AIChE, New Orleans, La., March* 1974. 9. Gunn, R. D., and T. Yamada: *AIChE J.*, 17: 1341 (1971). 10. Halm, R. L., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 16: 3 (1970), 17: 259 (1971).
- Hu, A. T., P. S. Chapplear, and R. Kobayashi, *AIChE J.*, 16: 490 (1970). 12. Kudchadker, A. P., G. H. Alani, and B. J. Zwolinski, *Chem. Rev.*, 68: 659 (1968). 13. Lee, B. I., and M. G. Kesler: *AIChE J.*, 21: 510 (1975). 14. Lewis, G. N., and M. Randall: «Thermodynamics», 2d ed., rev. by K. S. Pitzer and L. Brewer, app. 1, McGraw-Hill, New York, 1961. 15. Lydersen, A. L.: Estimation of Critical Properties of Organic Compounds, *Univ. Wisconsin Coll. Eng. Exp. Stn. Rep.* 3, Madison, Wis., April 1955. 16. Mathews, J. F.: *Chem. Rev.*, 72: 71 (1972). 17. Mathur, B. C., S. H. Ibrahim, and N. R. Kuloor, *Chem. Eng.*, 76 (6): 182 (1969). 18. McClellan, A. L.: «Tables of Experimental Dipole Moments», Freeman, San Francisco, 1963. 19. Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л., Химия, 1968. 20. Нокая, R.: *Chem. Eng.*, 66 (4): 147 (1959).
- Passut, C. A., and R. P. Danner: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 12: 365 (1973). 22. Pitzer, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3427 (1955). 23. Pitzer, K. S., D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins, and D. E. Peterson: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3433 (1955). 24. Plank, R., and L. Riedel: *Ing. Arch.*, 16: 255 (1948). 25. Rao, M. B., D. S. Viswanath, and N. R. Kuloor: *J. Indian Inst. Sci.*, 51 (3): 233 (1969). 26. Reichenberg, D: *AIChE J.*, 19: 854 (1973). 27. Ридель, Т. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971. 28. Riedel, L.: *Chem. Ing. Tech.*, 26: 83 (1954). 29. Smith, J. W.: «Electric Dipole Moments», chap. 3, Butterworth, London, 1955. 30. Smyth, C. P.: «Dielectric Behavior and Structure», pp. 16—50, McGraw-Hill, New York, 1955.
- Spencer, C. F., and T. E. Daubert: *AIChE J.*, 19: 482 (1973). 32. Stiel, L. I.: private communication, April 1972. 33. Tee, L. S., S. Goton, and W. E. Stewart: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 356, 363 (1966). 34. Vetere, A.: private communication, December 1973; February 1976.

Глава 3

СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ДАВЛЕНИЕМ, ОБЪЕМОМ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ЧИСТЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

3.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В главе рассматривается зависимость объемов чистых газов и жидкостей от давления и температуры. Соотношения P — V — T для смесей даны в гл. 4. Основное внимание уделено уравнениям состояния, которые наиболее удобны для систем расчета свойств на ЭВМ.

Приведенные в этой главе уравнения состояния используются затем в гл. 5 для определения термодинамических функций отклонения от идеального состояния, а также парциальных мольных свойств.

3.2. ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Ненеидеальность газа может быть удобно выражена через коэффициент сжимаемости Z :

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3.2.1)$$

где V — мольный объем; P — абсолютное давление; T — термодинамическая температура; R — универсальная газовая постоянная.

Если мольный объем выражен в $\text{см}^3/\text{моль}$, абсолютное давление — в атмосферах, а температура — в кельвинах, то $R = 82,04$ ¹⁾. Для идеального газа $Z = 1$. Для реальных газов Z обычно меньше единицы, за исключением области очень высоких температур и давлений. Уравнение (3.2.1) можно использовать также для определения Z жидкости; в этом случае коэффициент сжимаемости обычно много меньше единицы.

Коэффициент сжимаемости часто коррелируется с приведенной температурой T_r и приведенным давлением P_r :

$$Z = f(T_r, P_r) \quad (3.2.2)$$

где $T_r = T/T_c$ и $P_r = P/P_c$.

Функция $f(\cdot)$ представлена графически на рис. 3.1—3.3 по экспериментальным P — V — T данным Нельсоном и Обертом [83]. Значения Z , определенные из этих диаграмм при данных T_r и P_r отличаются от экспериментальных на 4—6 %, за исключением условий, близких к критическим, где коэффициент сжимаемости очень чувствителен как к T_r , так и к P_r .

Диаграммами 3.1—3.3 не следует пользоваться для сильно полярных веществ; не рекомендуются они и для гелия, водорода, неона, если не применяются специальные, модифицированные критические константы [77, 81, 84]. Для очень высоких давлений и температур употребляются диаграммы приведенное давление — приведенная температура — приведенная плотность, разработанные Бредвельдом и Праусницеем [16].

В литературе опубликовано много диаграмм, подобных изображенным на рис. 3.1—3.3. Все они несколько отличаются друг от друга, что обусловлено тем, как каждая из них отражает авторский отбор экспериментальных данных, и тем, как эти данные сглаживаются. Диаграммы, представленные на рис. 3.1—3.3,

¹⁾ Если используются британские единицы измерения, т. е. если V выражено в фут³/фунт-моль, P — в фунт-сила/дюйм², T — в градусах Ренкина, то $R = 10,73$. В международной системе единиц (СИ) V измеряется в м³/кмоль, P — в паскалях, T — в кельвинах; в этом случае $R = 8314 \text{ Н}\cdot\text{м}/(\text{кмоль}\cdot\text{К})$ или $\text{Дж}/(\text{кмоль}\cdot\text{К})$.

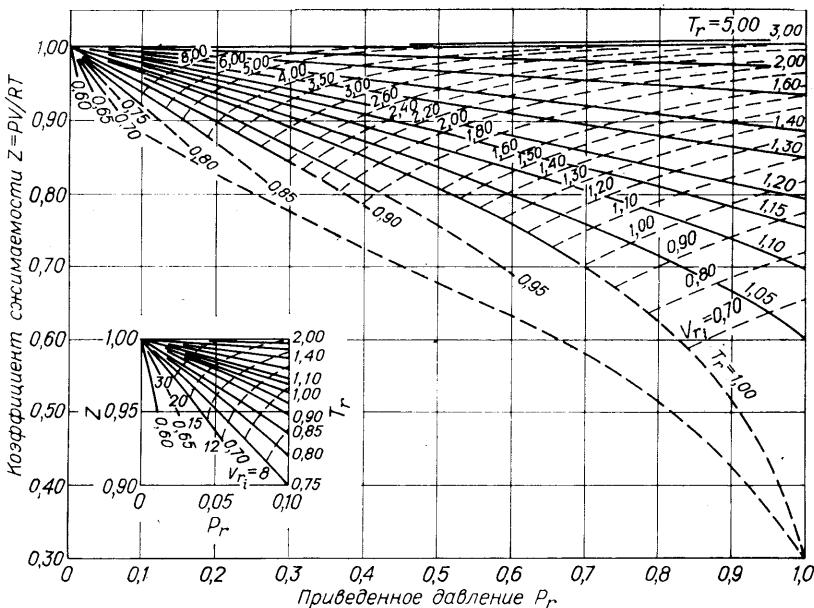


Рис. 3.1. Обобщенная диаграмма коэффициента сжимаемости [83]

точны так же, как и любые другие опубликованные двухпараметрические графики, но их преимущество состоит в том, что по ним непосредственно находится объем. Кривые приведенного объема $V_{r,i}$ построены с использованием идеального приведенного объема, причем в качестве масштабирующей бралась величина RT_c/P_c , а не V_c [120]:

$$V_{r,i} = \frac{V}{RT_c/P_c} \quad (3.2.3)$$

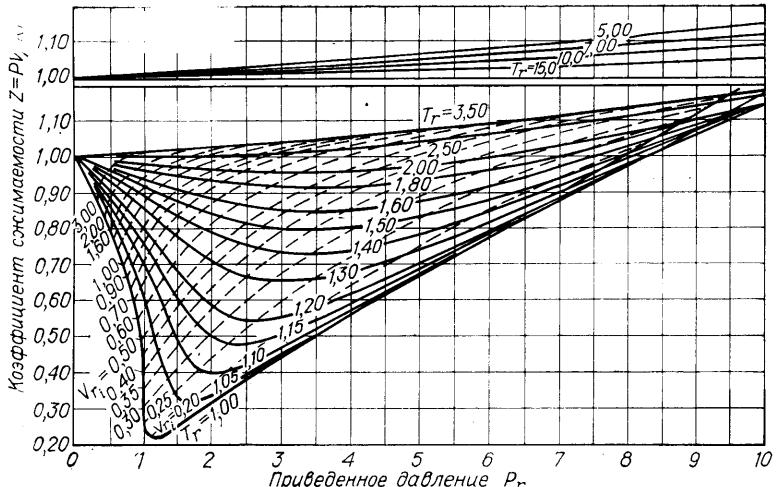


Рис. 3.2. Обобщенная диаграмма коэффициента сжимаемости [83].

Уравнение (3.2.2) представляет собой пример закона соответственных состояний. Согласно этому закону, хотя и не точно, предполагается, что приведенные конфигурационные свойства¹⁾ всех газов и жидкостей по существу одинаковы, если их сравнивать при одинаковых приведенных температурах и давлениях. Для $P-V-T$ свойств этот закон дает:

$$V_r = \frac{V}{V_c} = \frac{(Z/Z_c)(T/T_c)}{P/P_c} = f_1(T_r, P_r)$$

или

$$Z = Z_c f_2(T_r, P_r) \quad (3.2.4)$$

Значения Z_c для большинства органических веществ, за исключением очень полярных или состоящих из больших молекул газов и жидкостей, находятся в диапазоне 0,27—0,29. Если Z_c полагают постоянным, то уравнение (3.2.4) переходит в (3.2.2). В разделе 3.3 величина Z_c вводится в качестве третьего коррелирующего параметра (в дополнение к T_c и P_c) при определении Z , однако не в виде (3.2.4).

В уравнении (3.2.2) T_c и P_c представляют собой масштабирующие величины, используемые для получения безразмерных T и P . Предлагались и другие способы приведения к безразмерному виду, не получившие, однако, широкого распространения²⁾. Удобные для пользования таблицы значений T_c и P_c приведены в приложении А, а методы расчета критических температур и давлений описаны в разделе 2.2.

¹⁾ Приведенное свойство представляет собой отношение

Свойство

Свойство в критической точке

²⁾ Например, используя постоянные Леннарда — Джонса (см. раздел 2.7), приведенную температуру можно определить как $T/(\varepsilon/k)$, а приведенное давление — как $P/(\varepsilon/\sigma^3)$.

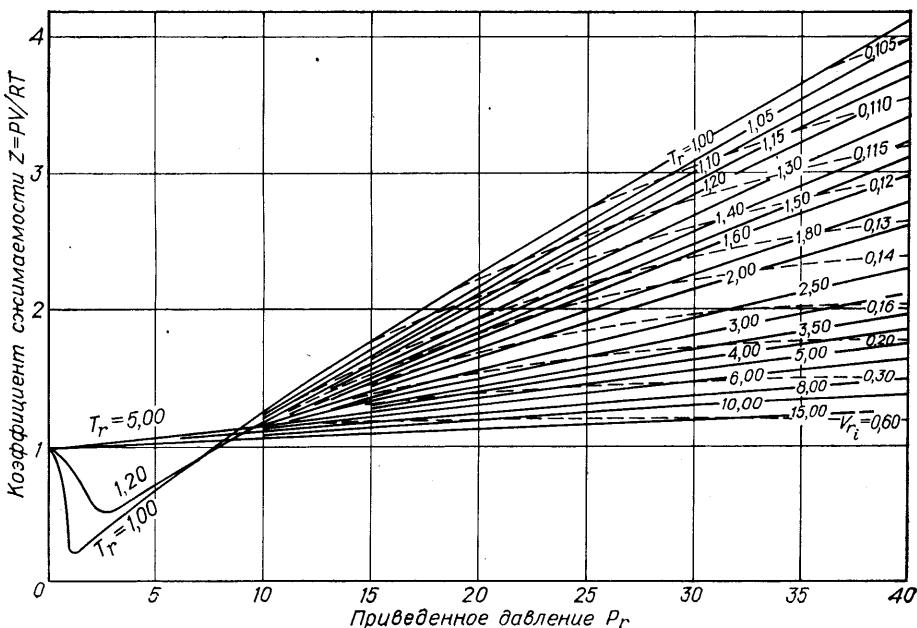


Рис. 3.3. Обобщенная диаграмма коэффициента сжимаемости [83].

3.3. ТРЕХПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Зависимость (3.2.2) является параметрическим уравнением состояния; параметрами служат T_c и P_c . Это значит, что зная T_c и P_c для данной жидкости или газа, можно определить волюметрические свойства при различных температурах и давлениях. Расчет может быть выполнен по диаграммам, представленным на рис. 3.1—3.3, или можно использовать аналитическую функцию для $f()$ в уравнении (3.2.2). Оба эти метода приближенные. Было сделано много других предложений, которых при сохранении общей концепции направлены на повышение точности и расширение границ применимости расчетного способа. Наиболее успешные модификации чаще всего включают дополнительный третий параметр в функции, выраженной уравнением (3.2.2). Третий коррелирующий параметр обычно связывают либо с приведенным давлением паров при какой-либо определенной приведенной температуре, либо с каким-нибудь волюметрическим свойством в критической точке или около нее. В одной из недавно разработанных корреляций в качестве третьего параметра используется мольная поляризуемость [95]. Ниже описываются две общие хорошо проверенные трехпараметрические корреляции.

Предположим, что существуют различные, но единственные функции $Z = f(T_r, P_r)$ для каждого класса чистых компонентов с одним и тем же значением Z_c . Тогда, для каждого Z_c имеется различный набор диаграмм, подобных изображенным на рис. 3.1—3.3. Все газы и жидкости с одинаковыми значениями Z_c ведут себя согласно $Z = T_r - P_r$ диаграмме, построенной для этого значения Z_c . Такое структурирование действительно приводит к значительному возрастанию точности. Именно так было сделано при разработке таблиц Лидерсена—Гринкорна—Хоугена, которые впервые появились в 1955 г. [70], а затем были модифицированы [47]. Там значения Z представлены в виде функции T_r и P_r , причем приводятся соответствующие таблицы для различных значений Z_c . Эдвардс и Тодес [31] также использовали Z_c в своей корреляции для определения плотности насыщенных паров неполярных соединений.

В качестве третьего коррелирующего параметра может использоваться и фактор ацентричности Питцера [90, 92, 94], определение которого дано в разделе 2.3. Этот параметр является показателем несферичности поля молекулярных сил; например, значение $\omega = 0$ соответствует сферической симметрии в разреженном газе. Отклонения от поведения, характерного для простого вещества, очевидны, если $\omega > 0$. Не выходя за рамки настоящего изложения, можно считать, что все молекулы с одинаковыми факторами ацентричности имеют одинаковые функции $Z = f(T_r, P_r)$ по уравнению (3.2.2). В данном случае вместо подготовки отдельных таблиц Z, T_r, P_r для различных значений ω , авторы предположили, что можно воспользоваться линейным разложением

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (3.3.1)$$

в котором функция $Z^{(0)}$ характеризует поведение сферических молекул, а член $Z^{(1)}$ представляет собой функцию отклонения.

Питцер и др. составили таблицы $Z^{(0)}$ и $Z^{(1)}$ в виде функций T_r и P_r [93], а Эдмистер представил эти функции в виде диаграмм [29]. Опубликовано несколько работ по модификации и расширению этого подхода на большие диапазоны T_r и P_r [68, 107]. Табл. 3.1 и 3.2 подготовлены Ли и Кеслером [59]. Их метод расчета описан ниже в разделе 3.9. По табл. 3.1 и 3.2 можно определять Z как для газов, так и для жидкостей¹⁾. Табличные значения $Z^{(0)}$ хорошо согласуются с оригинальными значениями Питцера и др. во всем диапазоне совпадения значений T_r и P_r . Табличные значения функций отклонения $Z^{(1)}$ Ли и Кеслера (табл. 3.2) несколько отличаются от приводимых Питцером и Керлом, однако широкомасштабная проверка [59, 124] показала, что новые значения характеризуются большой точностью.

Табл. 3.1 и 3.2 не предназначались для сильно полярных газов и жидкостей. Тем не менее они часто для них используются, при этом достигается удивительно высокая точность, за исключением диапазона низких температур вблизи области насыщенного пара. Предложены специальные методики модификации уравнения

¹⁾ Для смесей см. уравнения (4.6.3)—(4.6.7).

(3.3.1) с целью использования его для полярных веществ [33, 40, 65, 86, 119, 126]; правда, ни одна из них не получила широкого распространения.

Особое внимание было уделено обобщенному соотношению Питцера—Керла. Оно оказалось точным и универсальным для чистых газов. Для расчета нужно знать только значение фактора ацентричности, критические температуру и давление. Возможно, что это соотношение — наиболее успешный и полезный результат применения теории соответственных состояний [60, 116, 117].

Пример 3.1. Определить мольный объем пара дихлордиформетана при 20,4 атм и 366,5 К.

Решение. В приложении А находим: $T_c = 385,0$ К; $P_c = 40,7$ атм; $\omega = 0,176$. Тогда

$$T_r = 366,5/385,0 = 0,952$$

$$P_r = 20,4/40,7 = 0,501$$

Из диаграммы (рис. 3.1) $Z = 0,77$. Тогда

$$V = ZRT/P = (0,77)(82,04)(366,5)/20,4 = 1134 \text{ см}^3/\text{моль}$$

В работе [4] приводится значение $V = 1109 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Если воспользоваться методом Ли—Кеслера, то по табл. 3.1 и 3.2 $Z^{(0)} = 0,759$ и $Z^{(1)} = -0,085$. По уравнению (3.3.1)

$$Z = 0,759 + 0,176(-0,085) = 0,744$$

Таким образом

$$V = ZRT/P = 1097 \text{ см}^3/\text{моль}$$

3.4. АНАЛИТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Аналитическое уравнение состояния представляет собой алгебраическое соотношение между давлением, температурой и мольным объемом. Как будет показано в последующих разделах этой главы, предлагалось много различных форм такой связи. Все они должны удовлетворять критерию термодинамической устойчивости в критической точке:

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_{T_c} = 0 \quad (3.4.1)$$

$$\left(\frac{d^2P}{dV^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (3.4.2)$$

Кроме того, зависимые уравнения состояния должны предсказывать некоторые другие характеристики, которые обычно свойственны газам и жидкостям, что отмечалось Мартином [72—76] и Эбботтом [1]. Наконец, любое уравнение состояния должно сводиться к закону идеального газа, когда давление стремится к нулю.

Наиболее известным аналитическим уравнением состояния является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (3.4.3)$$

где a и b — специфические константы.

Из уравнений (3.4.1) и (3.4.2):

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.4.4)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (3.4.5)$$

ТАБЛИЦА 3.1. Значения $Z^{(0)}$ [59]

T_r	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	0,0029	0,0145	0,0290	0,0579	0,1158	0,1737	0,2315
0,35	0,0026	0,0130	0,0261	0,0522	0,1043	0,1564	0,2084
0,40	0,0024	0,0119	0,0239	0,0477	0,0953	0,1429	0,1904
0,45	0,0022	0,0110	0,0221	0,0442	0,0882	0,1322	0,1762
0,50	0,0021	0,0103	0,0207	0,0413	0,0825	0,1236	0,1647
0,55	0,9804	0,0098	0,0195	0,0390	0,0778	0,1166	0,1553
0,60	0,9849	0,0093	0,0186	0,0371	0,0741	0,1109	0,1476
0,65	0,9881	0,9377	0,0178	0,0356	0,0710	0,1063	0,1415
0,70	0,9904	0,9504	0,8958	0,0344	0,0687	0,1027	0,1366
0,75	0,9922	0,9598	0,9165	0,0336	0,0670	0,1001	0,1330
0,80	0,9935	0,9669	0,9319	0,8539	0,0661	0,0985	0,1307
0,85	0,9946	0,9725	0,9436	0,8810	0,0661	0,0983	0,1301
0,90	0,9954	0,9768	0,9528	0,9015	0,7800	0,1006	0,1321
0,93	0,9959	0,9790	0,9573	0,9115	0,8059	0,6635	0,1359
0,95	0,9961	0,9803	0,9600	0,9174	0,8206	0,6967	0,1410
0,97	0,9963	0,9815	0,9625	0,9227	0,8338	0,7240	0,5580
0,98	0,9965	0,9821	0,9637	0,9253	0,8398	0,7360	0,5887
0,99	0,9966	0,9826	0,9648	0,9277	0,8455	0,7471	0,6138
1,00	0,9967	0,9832	0,9659	0,9300	0,8509	0,7574	0,6353
1,01	0,9968	0,9837	0,9669	0,9322	0,8561	0,7671	0,6542
1,02	0,9969	0,9842	0,9679	0,9343	0,8610	0,7761	0,6710
1,05	0,9971	0,9855	0,9707	0,9401	0,8743	0,8002	0,7130
1,10	0,9975	0,9874	0,9747	0,9485	0,8930	0,8323	0,7649
1,15	0,9978	0,9891	0,9780	0,9554	0,9081	0,8576	0,8032
1,20	0,9981	0,9904	0,9808	0,9611	0,9205	0,8779	0,8330
1,30	0,9985	0,9926	0,9852	0,9702	0,9396	0,9083	0,8764
1,40	0,9988	0,9942	0,9884	0,9768	0,9534	0,9298	0,9062
1,50	0,9991	0,9954	0,9909	0,9818	0,9636	0,9456	0,9278
1,60	0,9993	0,9964	0,9928	0,9856	0,9714	0,9575	0,9439
1,70	0,9994	0,9971	0,9943	0,9886	0,9775	0,9667	0,9563
1,80	0,9995	0,9977	0,9955	0,9910	0,9823	0,9739	0,9659
1,90	0,9996	0,9982	0,9964	0,9929	0,9861	0,9796	0,9735
2,00	0,9997	0,9986	0,9972	0,9944	0,9892	0,9842	0,9796
2,20	0,9998	0,9992	0,9983	0,9967	0,9937	0,9910	0,9886
2,40	0,9999	0,9996	0,9991	0,9983	0,9969	0,9957	0,9948
2,60	1,0000	0,9998	0,9997	0,9994	0,9991	0,9990	0,9990
2,80	1,0000	1,0000	1,0001	1,0002	1,0007	1,0013	1,0021
3,00	1,0000	1,0002	1,0004	1,0008	1,0018	1,0030	1,0043
3,50	1,0001	1,0004	1,0008	1,0017	1,0035	1,0055	1,0075
4,00	1,0001	1,0005	1,0010	1,0021	1,0043	1,0066	1,0090

	1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
0,2892	0,3470	0,4335	0,5775	0,8648	1,4366	2,0048	2,8507	
0,2604	0,3123	0,3901	0,5195	0,7775	1,2902	1,7987	2,5539	
0,2379	0,2853	0,3563	0,4744	0,7095	1,1758	1,6373	2,3211	
0,2200	0,2638	0,3294	0,4384	0,6551	1,0841	1,5077	2,1338	
0,2056	0,2465	0,3077	0,4092	0,6110	1,0094	1,4017	1,9801	
0,1939	0,2323	0,2899	0,3853	0,5747	0,9475	1,3137	1,8520	
0,1842	0,2207	0,2753	0,3657	0,5446	0,8959	1,2398	1,7440	
0,1765	0,2113	0,2634	0,3495	0,5197	0,8526	1,1773	1,6519	
0,1703	0,2038	0,2538	0,3364	0,4991	0,8161	1,1241	1,5729	
0,1656	0,1981	0,2464	0,3260	0,4823	0,7854	1,0787	1,5047	
0,1626	0,1942	0,2411	0,3182	0,4690	0,7598	1,0400	1,4456	
0,1614	0,1924	0,2382	0,3132	0,4591	0,7388	1,0071	1,3943	
0,1630	0,1935	0,2383	0,3114	0,4527	0,7220	0,9793	1,3496	
0,1664	0,1963	0,2405	0,3122	0,4507	0,7138	0,9648	1,3257	
0,1705	0,1998	0,2432	0,3138	0,4501	0,7092	0,9561	1,3108	
0,1779	0,2055	0,2414	0,3164	0,4504	0,7052	0,9480	1,2968	
0,1844	0,2097	0,2503	0,3182	0,4508	0,7035	0,9442	1,2901	
0,1959	0,2154	0,2538	0,3204	0,4514	0,7018	0,9406	1,2835	
0,2901	0,2237	0,2583	0,3229	0,4522	0,7004	0,9372	1,2772	
0,4648	0,2370	0,2640	0,3260	0,4533	0,6991	0,9339	1,2710	
0,5146	0,2629	0,2715	0,3297	0,4547	0,6980	0,9307	1,2650	
0,6026	0,4437	0,3131	0,3452	0,4604	0,6956	0,9222	1,2481	
0,6880	0,5984	0,4580	0,3953	0,4770	0,6950	0,9110	1,2232	
0,7443	0,6803	0,5798	0,4760	0,5042	0,6987	0,9033	1,2021	
0,7858	0,7363	0,6605	0,5605	0,5425	0,7069	0,8990	1,1844	
0,8438	0,8111	0,7624	0,6908	0,6344	0,7358	0,8998	1,1580	
0,8827	0,8595	0,8256	0,7753	0,7202	0,7761	0,9112	1,1419	
0,9103	0,8933	0,8689	0,8328	0,7887	0,8200	0,9297	1,1339	
0,9308	0,9180	0,9000	0,8738	0,8410	0,8617	0,9518	1,1320	
0,9463	0,9367	0,9234	0,9043	0,8809	0,8984	0,9745	1,1343	
0,9583	0,9511	0,9443	0,9275	0,9118	0,9297	0,9961	1,1391	
0,9678	0,9624	0,9552	0,9456	0,9359	0,9557	1,0157	1,1452	
0,9754	0,9715	0,9664	0,9599	0,9550	0,9772	1,0328	1,1516	
0,9865	0,9847	0,9826	0,9806	0,9827	1,0094	1,0600	1,1635	
0,9941	0,9936	0,9935	0,9945	1,0011	1,0313	1,0793	1,1728	
0,9993	0,9998	1,0010	1,0040	1,0137	1,0463	1,0926	1,1792	
1,0031	1,0042	1,0063	1,0106	1,0223	1,0565	1,1016	1,1830	
1,0057	1,0074	1,0101	1,0153	1,0284	1,0635	1,1075	1,1848	
1,0097	1,0120	1,0156	1,0221	1,0368	1,0723	1,1138	1,1834	
1,0115	1,0140	1,0179	1,0249	1,0401	1,0747	1,1136	1,1773	

ТАБЛИЦА 3.2. Значения $Z^{(1)}$ [59]

T_r	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	-0,0008	-0,0040	-0,0081	-0,0161	-0,0323	-0,0484	-0,0645
0,35	-0,0009	-0,0046	-0,0093	-0,0185	-0,0370	-0,0554	-0,0738
0,40	-0,0010	-0,0048	-0,0095	-0,0190	-0,0380	-0,0570	-0,0758
0,45	-0,0009	-0,0047	-0,0094	-0,0187	-0,0374	-0,0560	-0,0745
0,50	-0,0009	-0,0045	-0,0090	-0,0181	-0,0360	-0,0539	-0,0716
0,55	-0,0314	-0,0043	-0,0086	-0,0172	-0,0343	-0,0513	-0,0682
0,60	-0,0205	-0,0041	-0,0082	-0,0164	-0,0326	-0,0487	-0,0646
0,65	-0,0137	-0,0772	-0,0078	-0,0156	-0,0309	-0,0461	-0,0611
0,70	-0,0093	-0,0507	-0,1161	-0,0148	-0,0294	-0,0438	-0,0579
0,75	-0,0064	-0,0339	-0,0744	-0,0143	-0,0282	-0,0417	-0,0550
0,80	-0,0044	-0,0228	-0,0487	-0,1160	-0,0272	-0,0401	-0,0526
0,85	-0,0029	-0,0152	-0,0319	-0,0715	-0,0268	-0,0391	-0,0509
0,90	-0,0019	-0,0099	-0,0205	-0,0442	-0,1118	-0,0396	-0,0503
0,93	-0,0015	-0,0075	-0,0154	-0,0326	-0,0763	-0,1662	-0,0514
0,95	-0,0012	-0,0062	-0,0126	-0,0262	-0,0589	-0,1110	-0,0540
0,97	-0,0010	-0,0050	-0,0101	-0,0208	-0,0450	-0,0770	-0,1647
0,98	-0,0009	-0,0044	-0,0090	-0,0184	-0,0390	-0,0641	-0,1110
0,99	-0,0008	-0,0039	-0,0079	-0,0161	-0,0335	-0,0531	-0,0796
1,00	-0,0007	-0,0034	-0,0069	-0,0140	-0,0285	-0,0435	-0,0588
1,01	-0,0006	-0,0030	-0,0060	-0,0120	-0,0240	-0,0351	-0,0429
1,02	-0,0005	-0,0026	-0,0051	-0,0102	-0,0198	-0,0277	-0,0303
1,05	-0,0003	-0,0015	-0,0029	-0,0054	-0,0092	-0,0097	-0,0032
1,10	-0,0000	0,0000	0,0001	0,0007	0,0038	0,0106	0,0236
1,15	0,0002	0,0011	0,0023	0,0052	0,0127	0,0237	0,0396
1,20	0,0004	0,0019	0,0039	0,0084	0,0190	0,0326	0,0499
1,30	0,0006	0,0030	0,0061	0,0125	0,0267	0,0429	0,0612
1,40	0,0007	0,0036	0,0072	0,0147	0,0306	0,0477	0,0661
1,50	0,0008	0,0039	0,0078	0,0158	0,0323	0,0497	0,0677
1,60	0,0008	0,0040	0,0080	0,0162	0,0330	0,0501	0,0677
1,70	0,0008	0,0040	0,0081	0,0163	0,0329	0,0497	0,0667
1,80	0,0008	0,0040	0,0081	0,0162	0,0325	0,0488	0,0652
1,90	0,0008	0,0040	0,0079	0,0159	0,0318	0,0477	0,0635
2,00	0,0008	0,0039	0,0078	0,0155	0,0310	0,0464	0,0617
2,20	0,0007	0,0037	0,0074	0,0147	0,0293	0,0437	0,0579
2,40	0,0007	0,0035	0,0070	0,0139	0,0276	0,0411	0,0544
2,60	0,0007	0,0033	0,0066	0,0131	0,0260	0,0387	0,0512
2,80	0,0006	0,0031	0,0062	0,0124	0,0245	0,0365	0,0483
3,00	0,0006	0,0029	0,0059	0,0117	0,0232	0,0345	0,0456
3,50	0,0005	0,0026	0,0052	0,0103	0,0204	0,0303	0,0401
4,00	0,0005	0,0023	0,0046	0,0091	0,0182	0,0270	0,0357

1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
-0,0806	-0,0966	-0,1207	-0,1608	-0,2407	-0,3996	-0,5572	-0,7915
-0,0921	-0,1105	-0,1379	-0,1834	-0,2738	-0,4523	-0,6279	-0,8863
-0,0946	-0,1134	-0,1414	-0,1879	-0,2799	-0,4603	-0,6365	-0,8936
-0,0929	-0,1113	-0,1387	-0,1840	-0,2734	-0,4475	-0,6162	-0,8606
-0,0893	-0,1069	-0,1330	-0,1762	-0,2611	-0,4253	-0,5831	-0,8099
-0,0849	-0,1015	-0,1263	-0,1669	-0,2465	-0,3991	-0,5446	-0,7521
-0,0803	-0,0960	-0,1192	-0,1572	-0,2312	-0,3718	-0,5047	-0,6928
-0,0759	-0,0906	-0,1122	-0,1476	-0,2160	-0,3447	-0,4653	-0,6346
-0,0718	-0,0855	-0,1057	-0,1385	-0,2013	-0,3184	-0,4270	-0,5785
-0,0681	-0,0808	-0,0996	-0,1298	-0,1872	-0,2929	-0,3901	-0,5250
-0,0648	-0,0767	-0,0940	-0,1217	-0,1736	-0,2682	-0,3545	-0,4740
-0,0622	-0,0731	-0,0888	-0,1138	-0,1602	-0,2439	-0,3201	-0,4254
-0,0604	-0,0701	-0,0840	-0,1059	-0,1463	-0,2195	-0,2862	-0,3788
-0,0602	-0,0687	-0,0810	-0,1007	-0,1374	-0,2045	-0,2661	-0,3516
-0,0607	-0,0678	-0,0788	-0,0967	-0,1310	-0,1943	-0,2526	-0,3339
-0,0623	-0,0669	-0,0759	-0,0921	-0,1240	-0,1837	-0,2391	-0,3163
-0,0641	-0,0661	-0,0740	-0,0893	-0,1202	-0,1783	-0,2322	-0,3075
-0,0680	-0,0646	-0,0715	-0,0861	-0,1162	-0,1728	-0,2254	-0,2989
-0,0879	-0,0609	-0,0678	-0,0824	-0,1118	-0,1672	-0,2185	-0,2902
-0,0223	-0,0473	-0,0621	-0,0778	-0,1072	-0,1615	-0,2116	-0,2816
-0,0062	-0,0227	-0,0524	-0,0722	-0,1021	-0,1556	-0,2047	-0,2731
0,0220	0,1059	0,0451	-0,0432	-0,0838	-0,1370	-0,1835	-0,2476
0,0476	0,0897	0,1630	0,0698	-0,0373	-0,1021	-0,1469	-0,2056
0,0625	0,0943	0,1548	0,1667	0,0332	-0,0611	-0,1084	-0,1642
0,0719	0,0991	0,1477	0,1990	0,1095	-0,0141	-0,0678	-0,1231
0,0819	0,1048	0,1420	0,1991	0,2079	0,0875	0,0176	-0,0423
0,0857	0,1063	0,1383	0,1894	0,2397	0,1737	0,1008	0,0350
0,0864	0,1055	0,1345	0,1806	0,2433	0,2309	0,1717	0,1058
0,0855	0,1035	0,1303	0,1729	0,2381	0,2631	0,2255	0,1673
0,0838	0,1008	0,1259	0,1658	0,2305	0,2788	0,2628	0,2179
0,0816	[0,0978	0,1216	0,1593	0,2224	0,2846	0,2871	0,2576
0,0792	0,0947	0,1173	0,1532	0,2144	0,2848	0,3017	0,2876
0,0767	0,0916	0,1133	0,1476	0,2069	0,2819	0,3097	0,3096
0,0719	0,0857	0,1057	0,1374	0,1932	0,2720	0,3135	0,3355
0,0675	0,0803	0,0989	0,1285	0,1812	0,2602	0,3089	0,3459
0,0634	0,0754	0,0929	0,1207	0,1706	0,2484	0,3009	0,3475
0,0598	0,0711	0,0876	0,1138	0,1613	0,2372	0,2915	0,3443
0,0565	0,0672	0,0828	0,1076	0,1529	0,2268	0,2817	0,3385
0,0497	0,0591	0,0728	0,0949	0,1356	0,2042	0,2584	0,3194
0,0443	0,0527	0,0651	0,0849	0,1219	0,1857	0,2378	0,2994

Несмотря на то, что в последующих разделах этой главы будут рассматриваться некоторые более точные уравнения состояния, следует все же отметить, что уравнение Ван-дер-Ваальса до сих пор полезно для создания хоть и приближенного, но простого аналитического представления о поведении реального газа [97]. Вера и Праусниц [131], рассматривая обобщенную теорию Ван-дер-Ваальса, показали, что из этого уравнения с определенными допущениями можно вывести некоторые более современные аналитические уравнения состояния, в частности уравнение состояния в форме Редлиха—Квонга, которое обсуждается в следующем разделе.

3.5. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕДЛИХА — КВОНГА

Уравнение Редлиха—Квонга, сформулированное в 1949 г., является наиболее удачным двухпараметрическим уравнением состояния [101]. Оно имеет вид:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)} \quad (3.5.1)$$

Не существует никаких таблиц, которые содержали бы значения a и b для широкого круга чистых компонентов. Применяя условия (3.4.1) и (3.4.2) к уравнению (3.5.1), можно показать, что

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (3.5.2)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_c}{P_c} \quad (3.5.3)$$

где Ω_a и Ω_b — просто числа

$$\Omega_a = [(9)(2^{1/3} - 1)]^{-1} = 0,4274802327 \dots \quad (3.5.4)$$

$$\Omega_b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} = 0,086640350 \dots \quad (3.5.5)$$

Таким образом, a и b могут быть легко определены по значениям критических температур и давлений.

Уравнение состояния Редлиха—Квонга представляет собой кубическое уравнение относительно объема или коэффициента сжимаемости Z . В последнем случае уравнение имеет вид:

$$Z^3 - Z^2 + (A^* - B^{*2} - B^*) Z - A^* B^* = 0 \quad (3.5.6)$$

где

$$A^* = \frac{\Omega_a P_r}{T_r^{2.5}} = \frac{a P}{R^2 T^{2.5}} \quad (3.5.7)$$

$$B^* = \frac{\Omega_b P_r}{T_r} = \frac{b P}{R T} \quad (3.5.8)$$

Уравнения (3.5.1) и (3.5.6) идентичны по форме. Обычно их называют оригиналом уравнения Редлиха—Квонга, чтобы отличить от многих модифицированных форм этого уравнения, предложенных после 1949 г. Прежде чем перейти к рассмотрению этих модификаций, следует отметить, что авторы недавнего исследования большого числа двухконстантных уравнений состояния Биррье и Бак [14] нашли, что как раз общая форма уравнения (3.5.1) является наиболее точной.

Успешное использование оригинала уравнения Редлиха—Квонга как надежного двухконстантного уравнения состояния явилось причиной попыток многих исследователей повысить его точность и расширить диапазон применимости [46]. Ниже для иллюстрации различных подходов приведены только некоторые из них.

В наиболее простых модификациях используются уравнения (3.5.6)–(3.5.8), но Ω_a и Ω_b представляются в виде функций фактора ацентричности [17, 21, 22, 32]. Другие модификации предполагают включение функции отклонения, например

$$Z = Z_{RK} + \Delta Z \quad (3.5.9)$$

где Z_{RK} — значение коэффициента сжимаемости, вычисленное по оригиналу уравнения Редлиха—Квонга; ΔZ — корректирующий член, который определяется различными способами [2, 37, 99, 100, 102].

В большинстве случаев для нахождения ΔZ используются сложные функции T_r , P_r , а иногда и фактора ацентричности ω . В качестве примера, рассмотрим выражение Грея, Рента и Зудкевича [37] для определения ΔZ :

$$\begin{aligned} \Delta Z = & D_1 T_r^2 P_r^2 \exp \left\{ -[7000(1-T_r)^2 + 770(1,02-P_r)^2] \right\} + \\ & + \omega \left(-0,464419 + 0,424568 T_r^2 \right) \frac{P_r}{T_r^4 + P_r^4} + \omega (D_3 + \\ & + D_4 T_r) \frac{P_r^2}{(1+T_r)^4 + P_r^4} + [D_2 + \omega (D_5 + D_6 T_r)] \frac{P_r^3}{(1+T_r)^4 + P_r^4} \end{aligned} \quad (3.5.10)$$

где

$$D_1 = -0,04666626; D_2 = -0,11386032; D_3 = -41,76451266$$

$$D_4 = 40,47298767; D_5 = 12,55135462; D_6 = -12,5583112$$

Модификация Грея и др. была разработана для описания поведения газов в диапазоне температур до $T_r < 1,1$ при $P_r \leq 2,0$. Коэффициенты сжимаемости, рассчитанные по уравнениям (3.5.9) и (3.5.10), хорошо согласуются с табличными значениями Питцера—Керла. Соколов и др. [109] нашли, что для углеводородов более точной является другая модификация [2, 99].

Наиболее успешными модификациями уравнения Редлиха—Квонга являются те, в которых параметры a и b выражаются как функции температуры [8, 17, 108, 133, 136, 137]. Шодрон и др. [17], например, выражали a и b в виде полиномов обратных степеней приведенной температуры i , обрабатывая экспериментальные данные с помощью регрессионного анализа, получили константы для 25 веществ. Оказалось, что, когда эти константы используются для вычисления волюметрических свойств веществ в жидком, газообразном или сверхкритическом состоянии, средняя погрешность расчетов составляет менее 1,5 %.

Другой известной модификацией уравнения Редлиха—Квонга является выражение

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{b}{V+b} F \quad (3.5.11)$$

в котором Ω_a и Ω_b определяются по уравнениям (3.5.4) и (3.5.5), b находится по уравнению (3.5.3), а величина F , как показано ниже, варьируется в зависимости от типа предложенной модификации. В оригинале уравнения Редлиха—Квонга

$$F = T_r^{-1,5} \quad (3.5.12)$$

В модификациях Вильсона [136]

$$F = 1 + (1,57 + 1,62\omega) (T_r^{-1} - 1) \quad (3.5.13)$$

ТАБЛИЦА 3.3. Сравнение функций F

	Приведенная температура				
	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
$\omega = 0$					
Оригинал уравнения Редлиха — Квонга	2,15	1,40	1,00	0,761	0,604
Модификация Вильсона	2,05	1,39	1,00	0,738	0,551
Модификация Барне — Кинга	2,04	1,36	1,00	0,785	0,643
Модификация Соаве	2,05	1,38	1,00	0,759	0,594
$\omega = 0,2$					
Оригинал уравнения Редлиха — Квонга	2,15	1,40	1,00	0,761	0,604
Модификация Вильсона	2,26	1,47	1,00	0,684	0,459
Модификация Барне — Кинга	2,32	1,45	1,00	0,727	0,547
Модификация Соаве	2,31	1,47	1,00	0,713	0,523

Барне — Кинга [8]

$$F = 1 + (0,9 + 1,21\omega) (T_r^{-1,5} - 1) \quad (3.5.14)$$

Соаве [108]

$$F = \frac{1}{T_r} [1 + (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) (1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (3.5.15)$$

За исключением области приведенных температур, превышающих значения T_r , близкие к единице, различные функции F удивительно хорошо согласуются между собой (табл. 3.3).

Вест и Эрбар [135] провели расчеты по соотношению Соаве для систем легких углеводородов и пришли к выводу, что оно является очень точным при определении параметров фазового равновесия пар—жидкость и поправок к энталпии на давление. Барне и Кинг [8] применяли их модификацию для смесей как углеводородов, так и неуглеводородов, а Вильсон [136] показал, что его форма уравнения дает хорошие результаты по поправкам к энталпии на давление не только для полярных (включая аммиак), но и для неполярных веществ. Эти соотношения рассматриваются в гл. 5.

3.6. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БАРНЕРА — АДЛЕРА

Барнер и Адлер [6] модифицировали уравнение состояния Иоффе [49, 50], чтобы получить P — V — T соотношение, которое является наиболее точным для области насыщенного или слегка перегретого пара. Уравнение и его константы даны в табл. 3.4, а на рис. 3.4 в качестве примера показано прекрасное совпадение расчетных и экспериментальных значений Z для *n*-гептана. Диапазон применимости уравнения соответствует значениям $V_r > 0,6$ и $T_r < 1,5$.

Константы, приведенные в табл. 3.4, связаны с составом в разделе 4.4. Использование этого уравнения для определения термодинамических свойств рассматривается в гл. 5. Уравнение состояния в представленном здесь виде (см. табл. 3.4) применяется в расчете на 1 моль газа. Для того чтобы получить экстенсивную форму уравнения, достаточно заменить V на \underline{V}/N , где \underline{V} — общий объем газа, а N — общее число молей.

ТАБЛИЦА 3.4. Модификация Барнера — Адлера уравнения состояния Иоффе

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{af_a}{V(V-b)} + \frac{cf_c}{V(V-b)^2} - \frac{df_d}{V(V-b)^3} + \frac{ef_e}{V(V-b)^4} \quad (3.6.1)$$

$$h = 1 - \left[\left(\frac{8}{5} \right) (0,3361 + 0,0713\omega) \right]^{1/2} \quad (3.6.2)$$

$$a = \frac{R^2 T_c^2}{4P_c} (5h - 1) + \left(\frac{5}{2} \right) (1 - h)^2 \quad (3.6.3)$$

$$b = \frac{RT_c}{4P_c} (5h - 1) \quad (3.6.4)$$

$$c = \frac{5R^3 T_c^3}{32P_c^2} (1 - h)^3 \quad (3.6.5)$$

$$d = \frac{5R^4 T_c^4}{256P_c^3} (1 - h)^4 \quad (3.6.6)$$

$$e = \frac{R^5 T_c^5}{1024P_c^4} (1 - h)^5 \quad (3.6.7)$$

$$f_a = 1 - A \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (3.6.8)$$

$$f_c = 1 - C \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (3.6.9)$$

$$f_d = D_1 + \frac{D_2}{T_r} - \frac{D_3}{T_r^2} \quad (3.6.10)$$

$$f_e = E_1 + \frac{E_2}{T_r^2} - \frac{E_3}{T_r^4} \quad (3.6.11)$$

$$A = \frac{0,904 + 3,716\omega}{(5h - 1) + \left(\frac{5}{2} \right) (1 - h)^2} \quad (3.6.12)$$

$$C = \frac{(32)(0,043 + 0,17\omega)}{5(1 - h)^3} \quad (3.6.13)$$

$$D_1 = -(0,30 + 6,28\omega^{2/3}) \quad (3.6.14)$$

$$D_2 = 1,89 + 13,59\omega^{2/3} \quad (3.6.15)$$

$$D_3 = 0,59 + 7,31\omega^{2/3} \quad (3.6.16)$$

$$E_1 = 0,23 - 2,58\omega^{2/3} \quad (3.6.17)$$

$$E_2 = 1,25 + 8,99\omega^{2/3} \quad (3.6.18)$$

$$E_3 = 0,48 + 6,41\omega^{2/3} \quad (3.6.19)$$

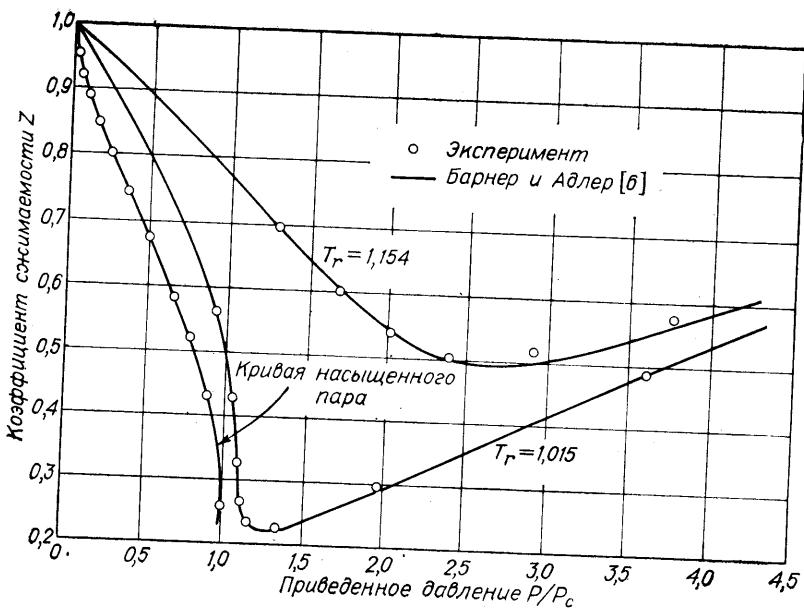


Рис. 3.4. Коэффициент сжимаемости π -гептана [6].

3.7. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СУГИ — ЛЮ

В 1971 г. Суги и Лю [122] предложили уравнение состояния, подобное уравнению Барнера—Адлера и применимое в пределах того же диапазона, т. е. для области насыщенного или слегка перегретого пара. Уравнение и его константы представлены в табл. 3.5. Точность этого соотношения превосходит точность метода Барнера—Адлера, рассмотренного в разделе 3.6. Кроме того, оно дает удивительно хорошие результаты при расчетах объемов насыщенной жидкости.

Константы, приведенные в табл. 3.5, связаны с составом в разделе 4.5, а применение этого уравнения для определения термодинамических свойств газовой фазы рассмотрено в гл. 5.

ТАБЛИЦА 3.5. Уравнение состояния Суги и Лю

$$P = \frac{RT}{V - b + c} - \frac{aT^{-0.5}}{(V + c)(V + b + c)} + \sum_{i=1}^{10} \frac{d_i T + e_i T^{-0.5}}{V^{i+1}}$$

где

$$a = a^* \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}; \quad b = b^* \frac{RT_c}{P_c}; \quad c = c^* \frac{RT_c}{P_c}$$

$$d_i = d_i^* \frac{R^{i+1} T_c^i}{P_c^i}; \quad e_i = e_i^* \frac{R^{i+1} T_c^{i+1.5}}{P_c^i}$$

$$a^* = 0,42748$$

$$b^* = 0,08664$$

$$c^* = \frac{1 - 3Z_c}{3}$$

$$d_1^* = 9,78068 \cdot 10^{-2} + 7,0750 \cdot 10^{-1} \omega$$

$$d_2^* = -6,5927 \cdot 10^{-2} - 3,0890 \cdot 10^{-1} \omega$$

$$d_3^* = 1,4085 \cdot 10^{-2} + 1,0353 \cdot 10^{-1} \omega$$

$$d_4^* = 2,8115 \cdot 10^{-3} - 9,8715 \cdot 10^{-3} \omega$$

$$d_5^* = -1,1178 \cdot 10^{-3} + 6,6578 \cdot 10^{-4} \omega$$

$$d_6^* = 2,3658 \cdot 10^{-5} + 4,6647 \cdot 10^{-5} \omega$$

$$d_7^* = 1,6314 \cdot 10^{-5} - 2,6384 \cdot 10^{-5} \omega$$

$$d_8^* = -2,6225 \cdot 10^{-7} + 4,4515 \cdot 10^{-7} \omega$$

$$d_9^* = -1,1441 \cdot 10^{-7} + 1,8492 \cdot 10^{-8} \omega$$

$$d_{10}^* = 2,6681 \cdot 10^{-9} + 1,3076 \cdot 10^{-8} \omega$$

$$e_1^* = - \sum_{j=1}^{10} \frac{(j-2)(j-3)}{2} \frac{d_j^*}{Z_c^{j-1}} - \sum_{j=4}^{10} \frac{(j-2)(j-3)}{2} \frac{e_j^*}{Z_c^{j-1}}$$

$$e_2^* = \sum_{j=1}^{10} (j-1)(j-3) \frac{d_j^*}{Z_c^{j-2}} + \sum_{j=4}^{10} (j-1)(j-3) \frac{e_j^*}{Z_c^{j-2}}$$

$$e_3^* = - \sum_{j=1}^{10} \frac{(j-1)(j-2)}{2} \frac{d_j^*}{Z_c^{j-3}} - \sum_{j=4}^{10} \frac{(j-1)(j-2)}{2} \frac{e_j^*}{Z_c^{j-3}}$$

$$e_4^* = 2,1163 \cdot 10^{-3} + 5,8262 \cdot 10^{-3} \omega$$

$$e_5^* = 4,3405 \cdot 10^{-5} - 4,6678 \cdot 10^{-4} \omega$$

$$e_6^* = -1,9517 \cdot 10^{-5} + 8,8237 \cdot 10^{-5} \omega$$

$$e_7^* = -9,1644 \cdot 10^{-7} + 4,7942 \cdot 10^{-6} \omega$$

$$e_8^* = 2,1117 \cdot 10^{-8} - 4,7493 \cdot 10^{-8} \omega$$

$$e_9^* = -1,4070 \cdot 10^{-8} - 1,3246 \cdot 10^{-8} \omega$$

$$e_{10}^* = 3,1756 \cdot 10^{-9} - 8,3832 \cdot 10^{-9} \omega$$

3.8. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕНЕДИКТА — ВЕББА — РУБИНА

Для многих ученых и инженеров сочетание слов «уравнение состояния» связывается с именами Бенедикта, Вебба и Рубина. Это уравнение особенно ценно при корреляции термодинамических и волюметрических данных как для жидкой, так и для паровой (газовой) фазы легких углеводородов и их смесей. Выраженное в терминах мольной плотности ρ оно имеет вид

$$\begin{aligned} P = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 - (bRT - a) \rho^3 + a\alpha\rho^6 + \\ + \frac{c\rho^3}{T^2} (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2) \end{aligned} \quad (3.8.1)$$

9^в ТАБЛИЦА 3.6. Константы уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина [24]

Соединение	Диапазон применения ¹⁾				$\left(\frac{l}{\text{моль}}\right)^3 \text{ атм}$	$\left(\frac{l}{\text{моль}}\right)^2 \text{ атм}$	$\left(\frac{l}{\text{моль}}\right)^2$	$B_0, \frac{l}{\text{моль}}$				
	пар		жидкость									
	плот- ность, моль/л	темпер- атура, °C	давле- ние, атм	темпер- атура, °C								
Метан	2,0	-70	4,5	-140	4,94000E-2	1,85500	3,38004E-3	4,26000E-2				
	18,0 0,75	200 0	41,8 ²⁾	-85 ²⁾	4,35200E-2	1,79894	2,52033E-3	4,54625E-2				
	12,5	350										
Этан	0,5	25	5,5	-50	3,45160E-1	4,15556	1,11220E-2	6,27724E-2				
	10,0	275	41,4	25								
Пропан	1,0	96,8	2,0	-25	9,4770E-1	6,87225	2,25000E-2	9,73130E-2				
	9,0	275	28,0	75								
<i>n</i> -Бутан	0,5	150	1,2	4,0	1,88231	1,00847E+1	3,99983E-2	1,24361E-1				
	7,0	300	22,5	121								
Изобутан	0,5	104,4	1,0	-12	1,93763	1,023264E+1	4,24352E-2	1,37544E-1				
	7,0	237,8	27,2	119								
<i>n</i> -Пентан	0,46	140	2,1	60	4,07480	1,21794E+1	6,68120E-2	1,56751E-1				
	4,8	280	25,5	180								
Изопентан	0,5	130	0,34	0	3,75620	1,27959E+1	6,68120E-2	1,60053E-1				
	5,0	280	21,5	160								

2,2-Диметилпропан	1,0 6,0	160 275	2) 2)	2)	3,4905	1,29635E+1	6,68120E-2	1,70530E-1
н-Гексан	2,5 5,0	225 275	1,0 23,8	70 220	7,11671	1,44373E+1	1,09131E-1	1,77813E-1
Изогексан	1,5 5,5	250 275	4) 4)	4)	7,4286	1,4930E+1	1,215E-1	1,729E-1
3-Метилпентан	3,2 6,0	250 275	4) 4)	4)	5,9716	1,2203E+1	1,1224E-1	8,1505E-2
2,2-Диметилбутан	1,8 5,0	225 275	4) 4)	4)	1,0108E+1	1,1842E+1	1,400E-1	1,9214E-1
2,3-Диметилбутан	1,5 5,0	250 275	4) 4)	4)	4,6956	1,6430E+1	7,900E-2	1,9000E-1
н-Гептан	1,0 4,0	275 350	1,0 13,6	100 221	1,036475E+1	1,75206E+1	1,51954E-1	1,9900E-1
3-Метилгексан	1,5 5,0	250 275	4) 4)	4)	7,5854	1,4310E+1	1,4321E-1	9,1423E-2
2,2-Диметилпентан	1,8 5,0	225 275	4) 4)	4)	1,1786E+1	1,2423E+1	1,7721E-1	2,0246E-1
н-Нонан	4)	2)	0 6,5	204 238	5,51599E+1	-1,31560E-2	8,56466E-1	-2,32095

Продолжение

Соединение	Диапазон применения 1)				$a, \left(\frac{л}{моль}\right)^3 \text{ атм}$	$A_0, \left(\frac{л}{моль}\right)^2 \text{ атм}$	$b, \left(\frac{л}{моль}\right)^2$	$B_0, \frac{л}{моль}$				
	пар		жидкость									
	плот- ность, моль/л	темпер- атура, °C	давле- ние, атм	темпер- атура, °C								
<i>n</i> -Декан	3)	3)	0 5,3	38 238	1,25122E+2	-3,58180E-2	1,96701	-6,23189				
Этилен	1,0 12,8	0 198	2,1 31,0	-90 -10	2,59000E-1	3,33958	8,6000E-3	5,56833E-2				
Пропилен	0,5 8,0	25 300	2,1 24,9	30 60	7,74056E-1	6,11220	1,87059E-2	8,50647E-2				
Изобутилен	1,0 7,0	150 275	1,0 27,2	-7 123	1,69270	8,95325	3,48156E-2	1,16025E-1				
Пропин	0,3 11,4	50 200	5)	5)	6,970948E-1	5,1079342	1,482999E-2	6,946403E-2				
Бензол	0,6 8,1	240 355	5)	5)	5,570	6,509772	7,663E-2	5,030055E-2				
Аммиак	0 2,6 3)	27 307 3)	4) 20 800	4) 37 127	1,0354029E-1 1,6797763E-5	3,7892819 2,0259528	7,1958516E-4 2,8513822E-3	5,1646121E-2 3,3649627E-3				
Аргон	0,02 29,8	-111 327	4)	4)	2,88358E-2	8,23417E-1	2,15289E-3	2,2282597E-2				

Двуокись углерода	0 14,5	До 138	0 66	-23 31	1,36814E-1	2,73742	4,1239E-3	4,99101E-2
Окись углерода	0,15 9,0	-140,2 -25	3,13 34,53	-180 -25	3,665E-2	1,34122	2,63158E-3	5,45425E-2
Гелий	2,0 50,0	-270 -253	0 100	-270 -267	-5,7339E-4	4,0962E-2	-1,9727E-7	2,3661E-2
Азот	0,02 24,34	-170 93	4) 4)	4) 4)	2,5102E-2	1,053642	2,3277E-3	4,07426E-2
Окись азота	0,04 1,6	5 105	5) 5)	5) 5)	-3,50821484E-1	2,19573852	-7,53154391E-3	6,04550814E-2
Азотистый ангидрид	0,0 25,0	-30 150	4) 4)	4) 4)	1,6774177E-1	2,5441140	5,1001644E-3	3,9458452E-2
Кислород	0,0 2,4	27 727	5) 5)	5) 5)	1,62689940E-1	9,50851963E-3	3,58834736E-3	3,5328505E-8
Двуокись серы	0,0 22,8	10 250	4) 4)	4) 4)	8,4468E-1	2,12044	1,4653E-2	2,6182E-2

Соединение	Диапазон применения ¹⁾				c_1 $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^3 \text{K}^2 \cdot \text{атм}$	C_0 $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^2 \text{K}^2 \cdot \text{атм}$	α , $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^3$	γ , $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль}}\right)^2$				
	пар		жидкость									
	плот- ность, моль/л	темпер- атура, °C	давле- ние, атм	темпер- атура, °C								
Метан	2,0	-70	4,5	-140	2,54500E+3	2,25700E+4	1,24359E-4	6,000E-3				
	18,0 0,75	200 0	41,8 ²⁾	-85 ²⁾	3,58780E+3	3,18382E+4	3,30000-4	1,05000E-2				
	12,5	350										
Этан	0,5	25	5,5	-50	3,27670E+4	1,79592E+5	2,43389E-4	1,18000E-2				
	10,0	275	41,4	25								
Пропан	1,0	96,8	2,0	-25	1,29000E+5	5,08256E+5	6,07175E-4	2,20000E-2				
	9,0	275	28,0	75								
<i>n</i> -Бутан	0,5	150	1,2	4,0	3,16400E+5	9,92830E+5	1,10132E-3	3,40000E-2				
	7,0	300	22,5	121								
Изобутан	0,5	104,4	1,0	-12	2,86010E+5	8,49943E+5	1,07408E-3	3,40000E-2				
	7,0	237,8	27,2	119								
<i>n</i> -Пентан	0,46	140	2,1	60	8,24170E+5	2,12121E+6	1,81000E-3	4,75000E-2				
	4,8	280	25,5	180								
Изопентан	0,5	130	0,34	0	6,95000E+5	1,74632E+6	1,70000E-3	4,63000E-2				
	5,0	280	21,5	160								

2,2-Диметилпропан	1,0 6,0	160 275	²⁾	²⁾	5,46E+5	1,273E+6	2,0E-3	5,0E-2
<i>n</i> -Гексан	2,5 5,0	225 275	1,0 23,8	70 220	1,51276E+6	3,31935E+6	2,81086E-3	6,66849E-2
Изогексан	1,5 5,5	250 275	⁴⁾	⁴⁾	1,400E+6	2,8500E+6	2,35E-3	6,20E-2
3-Метилпентан	3,2 6,0	250 275	⁴⁾	⁴⁾	9,5556E+5	2,2125E+6	2,25E-3	6,2890E-2
2,2-Диметилбутан	1,8 5,0	225 275	⁴⁾	⁴⁾	1,7483E+6	3,3595E+6	2,189E-3	5,6500E-2
2,3-Диметилбутан	1,5 5,0	250 275	⁴⁾	⁴⁾	1,1346E+6	2,5534E+6	3,5948E-3	7,5E-2
<i>n</i> -Гептан	1,0 4,0	275 350	1,0 13,6	100 221	2,47000E+6	4,74574E+6	4,35611E-3	9,00000E-2
3-Метилгексан	1,5 5,0	250 275	⁴⁾	⁴⁾	1,3252E+6	3,1564E+6	2,8155E-3	7,446E-2
2,2-Диметилпентан	1,8 5,0	225 275	⁴⁾	⁴⁾	2,2586E+6	5,1237E+6	2,764E-3	6,799E-2
<i>n</i> -Нонан	³⁾	³⁾	0 6,5	204 238	7,81821E+5	-3,20417E+6	2,32899E-3	0,0

Соединение	Диапазон применения ¹⁾				$c,$ $\left(\frac{l}{моль}\right)^3 K^2 \cdot \text{атм}$	$C_0,$ $\left(\frac{l}{моль}\right)^2 K^2 \cdot \text{атм}$	$\alpha,$ $\left(\frac{l}{моль}\right)^3$	$\gamma,$ $\left(\frac{l}{моль}\right)^2$				
	пар		жидкость									
	плот- ность, моль/л	темпер- атура, °C	давле- ние, атм	темпер- атура, °C								
н-Декан	8)	8)	0 5,3	38 238	4,42954E+3	1,31900E+5	2,14459E-3	0,0				
Этилен	1,0 12,8	0 198	2,1 31,0	-90 -10	2,1120E+4	1,31140E+5	1,78000E-4	9,23000E-3				
Пропилен	0,5 8,0	25 300	2,1 24,9	30 60	1,02611E+5	4,39182E+5	4,55696E-4	1,82900E-2				
Изобутилен	1,0 7,0	150 275	1,0 27,2	-7 123	2,74920E+5	9,27280E+5	9,10889E-4	2,95945E-2				
Пропин	0,3 11,4	50 200	8)	8)	1,0984375E+5	6,4062824E+5	2,7363248E-4	1,245167E-2				
Бензол	0,6 8,1	240 355	8)	8)	1,176418E+6	3,42997E+6	7,001E-4	2,930E-2				
Аммиак	0 2,6 8)	27 307 8)	4) 20 800	4) 37 127	1,575329E+2 1,7232401E+2	1,7857089E+5 6,0409764E+4	4,6541779E-5 1,6797770E-5	1,9805156E-2 6,6251015E-4				

Аргон	0,02 29,8	-111 327	*)	*)	7,982437E+2	1,314125E+4	3,558895E-5	2,3382711E-3
Двуокись углерода	0 14,5	До 138	0 66	-23 31	1,49180E+4	1,38567E+5	8,47E-5	5,394E-3
Окись углерода	0,15 9,0	-140,2 -25	3,13 34,53	-180 -25	1,040E+3	8,56209E+3	1,35E-4	6,0E-3
Гелий	2,0 50,0	-270 -253	0 100	-270 -267	-5,521E-3	1,6227E-1	-7,2673E-6	7,7942E-4
Азот	0,02 24,34	-170 93	*)	*)	7,2841E+2	8,05900E+3	1,272E-4	5,300E-3
Окись азота	0,04 1,6	5 105	*)	*)	-1,15237289E+4	1,79557089E+4	1,563696033E-5	2,0E-3
Азотистый ангидрид	0,0 25,0	-30 150	*)	*)	1,5946E+4	1,4793968E+5	6,5559433E-5	4,8129414E-3
Кислород	0,0 2,4	27 727	*)	*)	1,28273741E+4	3,26435918E+4	-3,927058894	3,01E-2
Двуокись серы	0,0 22,8	10 250	*)	*)	1,1335E+5	7,9384E+5	7,1955E-5	5,9236E-3

¹⁾ Для компактности диапазоны показаны следующим образом: нижний предел дается первым, верхний — вторым; например, первые два значения плотности метана в паровой фазе нужно читать «от 2,0 до 18,0». ²⁾ Не изучено. ³⁾ Не рекомендуется для газовой фазы. ⁴⁾ Не рекомендуется для жидкой фазы. ⁵⁾ Не приводится.

Восемь констант уравнения обычно рассчитываются по волюметрическим данным для чистых компонентов, хотя предложены новые методики, использующие данные по многим свойствам [25, 26, 63, 105].

Сейчас имеется несколько наборов констант уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина [13, 24, 62, 88]. В табл. 3.6 даны значения и диапазоны применимости этих констант, рекомендованные Купером и Гольдфранком [24] для 33 веществ. Некоторые из приведенных табличных значений констант уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина определялись не из условия «наилучшего согласования» с P — V — T данными, а несколько настраивались с тем, чтобы улучшить обобщенную корреляцию констант для гомологических рядов. Джонсон и Колвер [52] использовали их в своих программах для ЭВМ при расчете плотности газов и жидкостей. Необходимо отметить, что в единицы измерения констант входят литры, кельвины, моли и физические атмосферы. Как следует из табл. 3.6, температурный диапазон применимости этих констант почти всегда соответствует $T_r > 0,6$.

Другой надежный набор констант уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина, предложенный Ораем [88], представлен в табл. 3.7. Константа C_0 является зависимой от температуры. Численные значения констант весьма отличаются от данных, приводимых в табл. 3.6, так как используются британские единицы измерения (фунт-сила/дюйм², фут³, фунт-моль, градусы Ренкина). В большинстве случаев эти константы хорошо согласуются с выбранными первоначально Бенедиктом и др. [10].

Никогда не следует смешивать константы из различных таблиц; например, для конкретного вещества нельзя брать значения одних констант из табл. 3.6, а значения других из табл. 3.7, даже если они переведены в одни и те же единицы. Все константы для данного вещества всегда должны быть взяты из одного источника.

Ряд авторов рекомендует при температурах ниже нормальной точки кипения полагать C_0 функцией температуры, для того чтобы уравнение более точно описывало давление паров [5, 7, 10, 54, 64, 110, 113, 115, 143]. Наиболее тщательный количественный анализ этой проблемы был выполнен Ораем [88]. Результаты этого анализа следует использовать совместно с табл. 3.7 (но не табл. 3.6). Температурная зависимость C_0 выражается в виде

$$C_0^{1/2}(T) = C_0^{1/2}(T_0) - \Delta C_0^{1/2}(T) \quad (3.8.2)$$

В уравнении (3.8.2) $C_0(T_0)$ — значение C_0 из табл. 3.7. Величина ΔC_0 для всех соединений, кроме $n\text{-C}_8$, $n\text{-C}_9$, $n\text{-C}_{10}$ и H_2S , находится по уравнению

$$\Delta C_0^{1/2}(T) = Q_1 \Theta^2 + Q_2 \Theta^3 + Q_3 \Theta^4 + Q_4 \Theta^5 \quad (3.8.3)$$

где $\Theta \equiv (T - T_0)/T_0$, а T и T_0 выражены в градусах Ренкина.
Для $n\text{-C}_8$, $n\text{-C}_9$, $n\text{-C}_{10}$ и H_2S

$$\Delta C_0^{1/2}(T) = Q_1 + Q_2 T + Q_3 T^2 + Q_4 T^3 \quad (3.8.4)$$

Для соединений, исследованных Ораем, функции Q и T_0 даны в табл. 3.7. Там же приведены значения температуры T_1 (°R). Это самая низкая температура, при которой применимы уравнения (3.8.3) или (3.8.4); если необходимо экстраполировать C_0 на еще более низкие температуры, то можно использовать уравнение

$$DCDT = \frac{d(\Delta C_0^{1/2})}{dT} \quad \text{при } T_1 \quad (3.8.5)$$

В случае веществ, для которых $DCDT = 0$, температура T_1 либо равна нулю, либо настолько низка, что не поможет никакая экстраполяция. Если нужна производная C_0 по температуре в интервале от T_1 до T_0 , то ее следует получать, дифференцируя уравнения (3.8.3) или (3.8.4).

ТАБЛИЦА 3.7. Константы уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, предложенные Ораем [88]
 Используются британские единицы измерения, например, фунт-сила/дюйм², фут³, фунт-моль, °R.

	B ₀	A ₀	C ₀	b	a	c	α	γ
C ₁	0,6824010	6 995,2500	0,2757630E+9	0,8673250	2 984,120	0,4981060E +9	0,511172	1,539610
C ₂	0,8919800	12 593,6000	0,1602280E+10	2,2067800	15 645,500	0,4133600E+10	0,731661	2,368440
C ₂	1,0055400	15 670,7000	0,2194270E+10	2,8539300	20 850,200	0,6413140E+10	1,000440	3,027900
C ₃	1,3626300	23 049,2000	0,5365970E+10	4,7999700	46 758,600	0,2008300E+11	1,873120	4,693250
C ₃	1,5588400	25 915,3999	0,6209930E+10	5,7735500	57 248,000	0,2524780E+11	2,495770	5,645240
изо-C ₄	2,2032900	38 587,3999	0,1038470E+11	10,8889999	117 047,000	0,5597770E+11	4,414960	8,724470
изо-C ₄	1,8585800	33 762,8999	0,1132960E+11	8,9337499	102 251,000	0,5380720E+11	3,744170	7,594010
н-C ₄	1,9921100	38 029,5996	0,1213050E+11	10,2636000	113 705,000	0,6192560E+11	4,526930	8,724470
изо-C ₅	2,5638600	48 253,5996	0,2133670E+11	17,1441000	226 902,000	0,1360250E+12	6,987770	11,880700
н-C ₅	2,5109600	45 928,7998	0,2591720E+11	17,1441000	246 148,000	0,1613060E+12	7,439920	12,188600
н-C ₆	2,8483500	54 443,3999	0,4055620E+11	28,0031998	429 901,000	0,2960770E+12	11,553900	17,111500
н-C ₇	3,1878200	66 070,5996	0,5798400E+11	38,9916997	626 106,000	0,4834270E+12	17,905600	23,094200
н-C ₈	2,4316500	55 471,7996	0,8810000E+11	73,0545998	1 259 500,000	0,8823030E+12	17,942100	24,568000
н-C ₉	2,6158700	60 351,5000	0,1219000E+12	100,3569994	1 825 500,000	0,1398020E+13	23,910500	29,996700
н-C ₁₀	2,7671700	64 360,5000	0,1608000E+12	130,2536983	2 497 800,000	0,2040170E+13	30,294000	35,421700
C ₆ H ₆	0,8057382	24 548,4800	0,4190775E+11	19,6634109	336 468,000	0,2302473E+12	2,877295	7,518409
H ₂	0,3339370	585,1270	0,4410000E+7	0,0868200	98,599	0,1423170E+7	0,479116	0,828100
N ₂	0,7336413	4 496,9410	0,7195331E+8	0,5084650	900,070	0,1072668E+9	1,198385	1,924507
CO ₂	0,7994960	10 322,7999	0,1693010E+10	1,0582000	8 264,460	0,2919710E+10	0,348000	1,384000
H ₂ S	0,5582140	11701,1000	0,2360000E+10	1,1354300	8 758,270	0,3660180E+10	0,289043	1,168890

Постоянные, используемые для расчета константы C_0 , зависящей от температуры

	T_0	T_1	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
C_1	289,69	159,69	0,1165490E+5	0,3367750E+5	0,6926850E+5	0,5279740E+5
$C_2^=$	369,69	159,69	0,3404110E+5	0,1493090E+6	0,3106840E+6	0,2039330E+6
C_2	424,69	159,69	0,1599320E+5	0,1018240E+5	0,2180010E+5	0,1962190E+5
$C_3^=$	459,69	159,69	0,4823550E+5	0,1412580E+6	0,2164240E+6	0,1202830E+6
C_3	509,69	159,69	0,8239730E+4	-0,4473340E+5	-0,6114080E+5	-0,2319690E+5
$изо-C_4$	484,69	269,69	0,1078770E+6	0,7314030E+6	0,2187170E+7	0,2231160E+7
$изо-C_4^=$	529,69	269,69	0,1061340E+6	0,5923800E+6	0,1565130E+7	0,1416790E+7
$n-C_4$	529,69	269,69	0,9480760E+5	0,5009210E+6	0,1358720E+7	0,1266080E+7
$изо-C_5$	514,69	309,69	0,1040800E+6	0,4990670E+6	0,1385770E+7	0,1479550E+7
$n-C_5$	629,69	309,69	0,4517410E+5	0,1520220E+6	0,4747210E+6	0,4837050E+6
$n-C_6$	629,69	309,69	0,9696390E+5	0,1985950E+6	0,2112580E+6	0,9049590E+5
$n-C_7$	669,69	309,69	0,3805060E+5	-0,2426230E+6	-0,5757700E+6	-0,3495650E+6
$n-C_8$	1009,69	459,69	0,4763729E+5	-0,1977239E+3	0,2315804	-0,8194300E-4
$n-C_9$	1059,69	459,69	0,5239423E+5	-0,2271831E+3	0,2585502	-0,8627400E-4
$n-C_{10}$	1059,69	484,69	0,7181043E+5	-0,3177407E+3	0,3794226	-0,1355970E-3
C_6H_5	671,69	492,00	0,2507454E+5	0,2649263E+6	0,1263452E+7	0,1843210E+7
H_2	0,00	0,00	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
N_2	0,00	0,00	0,0000000	0,0000000	0,0000000	0,0000000
CO_2	449,69	333,34	0,5051527E+4	0,2958724E+5	0,5381413E+6	0,1204273E+7
H_2S	649,69	383,29	0,2543442E+5	-0,1153709E+3	0,1630762	-0,7045528E-4



ТАБЛИЦА 3.8. Константы уравнения состояния
Бенедикта—Вебба—Рубина, предложенные Кауфманом [54]

Используются британские единицы измерения, например фунт-сила/дюйм², фут³,
фунт-моль, °R.

Вещество	B_0	A_0	b	a	$c \cdot 10^{-9}$	α	γ
1-Бутен	1,858581	34 146,5	8,933752	101 605,0	53,80707	3,74417	7,59454
цис-2-Бутен	1,953850	37 041,5	9,865122	115 822,0	65,36291	4,34468	8,38628
1-Пентен	2,049167	41 683,1	10,85090	136 693,0	88,81093	5,011754	9,22429
1,3-Бутадиен	1,529053	27 980,91	7,185653	84 056,1	47,96007	2,918084	6,03404
Метил-ацетилен	1,112799	19 262,64	3,80588	42 113,1	21,50043	1,124815	3,19593

Продолжение

Коэффициенты полинома C_0

$$C_0 \cdot 10^{-10} = A_1 + A_2 T_r + A_3 T_r^2 + A_4 T_r^3 + A_5 T_r^4$$

Вещество	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
цис-2-Бутен	-0,290680	7,32702	-12,6342	9,74800	-2,84040
1-Пентен	-3,58381	29,4598	-62,1758	58,9453	-20,9321
Метилацетилен	0,298698	1,22342	-0,794138	-0,196283	+0,251860
1,3-Бутадиен	0,308014	2,02193	-3,15673	1,20545	

Водород и азот рассматриваются особо. Для азота константы не зависят от температуры. Для водорода C_0 не зависит от температуры, а константы b и γ изменяются согласно следующим соотношениям:

$$b = 0,08682 + \frac{197,194}{RT} \quad (3.8.6)$$

$$\gamma = \begin{cases} 0,8281 & \text{при } T > 459,69 \text{ °R} \\ 0,8281 - 0,00051 (459,69 - T) & \\ 0,6751 & \text{при } T < 160,69 \text{ °R} \end{cases} \quad (3.8.7)$$

Для всех расчетов, в которых используются уравнения и таблицы Орая, применяется британская система единиц и $R = 10,73$ [(фунт-сила/дюйм²) фут³]/(фунт-моль·°R).

Кауфман [54] опубликовал константы уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина для 1-бутена, цис-2-бутена, 1-пентена, метилацетилены и 1,3-бутадиена. Они представлены в табл. 3.8, где опять же используются английские единицы измерения. Следует отметить, что в таблице не даны значения C_0 . Эта константа выражается как полином по степеням приведенной температуры:

$$C_0(T) = \sum_{i=1}^5 A_i T_r^{i-1} \quad (3.8.8)$$

где A_i — коэффициенты (табл. 3.8).

Таким образом, чтобы определить константы уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина для чистых компонентов при значениях температуры, превышающих $0,6T_c$, можно использовать табл. 3.6 или 3.7 (либо 3.8). Если же температура меньше $0,6T_c$, следует пользоваться табл. 3.7 или 3.8, а C_0 полагать функцией температуры.

3.9. ОБОБЩЕННЫЕ ФОРМЫ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ БЕНЕДИКТА — ВЕББА — РУБИНА

Успешное использование оригинала уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина при расчетах волюметрических и термодинамических свойств чистых газов и жидкостей обусловило появление ряда работ, в которых это уравнение или его модификация приводится к обобщенной форме, применимой ко многим типам соединений [30, 87, 121, 138]. Старлинг [112], а также Старлинг и Хэн [114] предложили одиннадцатиконстантное обобщенное уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, в котором константы являются функциями T_c , V_c и фактора ацентричности. Основное внимание было обращено на смеси легких углеводородов типа легкий природный газ и легкий нефтяной газ.

Ли и Кеслер [59] разработали модифицированное уравнение состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, используя трехпараметрическую корреляцию Питцера. Чтобы применить аналитическую форму этого уравнения, следует позаботиться о выборе метода решения. Коэффициент сжимаемости реального вещества связывается со свойствами простого вещества, для которого $\omega = 0$, и n -октана, выбранного в качестве эталона. Предположим, что требуется рассчитать коэффициент сжимаемости вещества при некоторых значениях температуры и давления. Используя критические свойства этого вещества, сначала следует определить приведенные параметры T_r и P_r . Затем по уравнению (3.9.1) рассчитать идеальный приведенный объем простого вещества:

$$\frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{(V_r^{(0)})^5} + \frac{c_4}{T_r^3 (V_r^{(0)})^2} \left[\beta + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \quad (3.9.1)$$

где

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} + \frac{c_3}{T_r^3}; \quad D = d_1 + \frac{d_2}{T_r}$$

$$V_r^{(0)} = \frac{P_c V^{(0)}}{R T_c}$$

Константы уравнения для простого вещества даны в табл. 3.9. После определения $V_r^{(0)}$, рассчитывается коэффициент сжимаемости простого вещества:

$$Z^{(0)} = \frac{P_r V_r^{(0)}}{T_r} \quad (3.9.2)$$

Далее, используя те же приведенные параметры, определенные ранее, снова решаем уравнение (3.9.1) относительно $V_r^{(0)}$, но уже с константами для эталонного вещества (табл. 3.9); обозначим искомую величину через $V_r^{(R)}$. После этого находим $Z^{(R)}$:

$$Z^{(R)} = \frac{P_r V_r^{(R)}}{T_r} \quad (3.9.3)$$

ТАБЛИЦА 3.9. Константы уравнения (3.9.1)

Константа	Простое вещество	Эталонное вещество	Константа	Простое вещество	Эталонное вещество
b_1	0,1181193	0,2026579	c_3	0,0	0,016901
b_2	0,265728	0,331511	c_4	0,042724	0,041577
b_3	0,154790	0,027655	$d_1 \cdot 10^4$	0,155488	0,48736
b_4	0,030323	0,203488	$d_2 \cdot 10^4$	0,623689	0,0740336
c_1	0,0236744	0,0313385	β	0,65392	1,226
c_2	0,0186984	0,0503618	γ	0,060167	0,03754

Коэффициент сжимаемости интересующего нас вещества рассчитывается по уравнению

$$Z = Z^{(0)} + \left(\frac{\omega}{\omega^R} \right) (Z^{(R)} - Z^{(0)}) \quad (3.9.4)$$

где $\omega^R = 0,3978$.

Уравнение (3.9.4) использовалось для определения значений $Z^{(0)}$ и $Z^{(1)}$, приведенных в табл. 3.1 и 3.2. В результате проверки, которая осуществлялась в основном для углеводородов, установлено, что в интервалах значений приведенной температуры от 0,3 до 4,0 и приведенного давления от 0 до 10 для паровой и жидкой фазы средняя погрешность составила менее 2 %.

Применение уравнения Ли—Кеслера для определения свойств смесей рассматривается в разделе 4.6, термодинамических свойств — в разделе 5.4.

3.10. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЛИ — ЭРБАРА — ЭДМИСТЕРА

Уравнение Ли—Эрбара—Эдмистера, как и уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина, предназначено в первую очередь для углеводородных систем [58]. Оно представляет собой модификацию более раннего уравнения тех же авторов [57]. Уравнение приведено в табл. 3.10, а описание его возможностей и точности дано в разделе 5.4, поскольку это уравнение разработано главным образом для определения энтальпий и констант фазового равновесия углеводородных смесей, а не волюметрических свойств. Для расчетов по уравнению Ли—Эрбара—Эдмистера достаточно знать значения T_c , P_c и ω . Для смесей правила связей констант уравнения с составом даны в разделе 4.7.

ТАБЛИЦА 3.10. Уравнение состояния Ли — Эрбара — Эдмистера

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)} + \frac{bc}{V(V - b)(V + b)} \quad (3.10.1)$$

$$b = (0,086313 + 0,002\omega) \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.10.2)$$

$$a = [(0,246105 + 0,02869\omega) - (0,037472 + 0,149687\omega) T_r + (0,16406 + 0,023727\omega) T_r^{-1} + (0,04937 + 0,132433\omega) T_r^{-2}] \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.10.3)$$

$$c = [(0,451169 + 0,00948\omega) T_r^{-1/2} + (0,387082 + 0,078842\omega) T_r^{-2}] \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.10.4)$$

Для водорода

$$b = \frac{0,0982RT_c}{P_c} \quad (3.10.5)$$

$$a = (0,277844 + 0,118992T_r^{-1} + 0,075088T_r^{-2}) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.10.6)$$

$$c = (0,67254T_r^{-1/2} + 0,194258T_r^{-2}) \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.10.7)$$

3.11. ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ

Большинство обсуждаемых выше аналитических уравнений состояния включает давление в явном виде и по форме похоже на полином по обратным степеням объемов. Это подтверждается и при рассмотрении вириального уравнения состояния

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} + \frac{BTC}{V^3} + \dots \quad (3.11.1)$$

которое можно вывести из статистической механики. Величины B , C , ... называются вторым, третьим, ... вириальным коэффициентом и для чистого вещества зависят только от температуры. Этому уравнению посвящена обширная литература, в том числе имеется ряд обзоров, например [78, 129]. Одной из причин популярности вириального уравнения состояния является то, что коэффициенты B , C , ... могут быть связаны с параметрами, характеризующими межмолекулярную потенциальную функцию. Для целей этой книги вириальное уравнение особенно полезно в усеченном виде, когда сохраняя только второй вириальный член, его преобразуют, чтобы исключить мольный объем. Для этого уравнение (3.2.1) подставляют в уравнение (3.11.1) и ограничиваются только теми членами ряда, в которые давление входит в нулевой и первой степени:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (3.11.2)$$

Уравнение (3.11.2) не следует использовать при $P > P_c/2$. Так как второй вириальный коэффициент B зависит только от температуры, уравнение (3.11.2) описывает Z вдоль изотермы как линейную функцию давления. Анализ рис. 3.1 показывает, что при низких значениях P , это неплохое допущение.

Даймонд и Смит [28] опубликовали справочник значений вторых вириальных коэффициентов. Для вычисления B существует ряд методов. Большинство из них основано на интегрировании теоретического уравнения, связывающего энергию межмолекулярного взаимодействия с расстоянием между молекулами. Однако в настоящее время возможности теорий в определении таких энергий весьма ограничены, поэтому для определения B проще всего использовать соотношения, основанные на принципе соответственных состояний.

Для неполярных молекул Цонопулос [127] модифицировал предложенное ранее Питцером и Керлом [91] несложное разложение в ряд

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (3.11.3)$$

где

$$f^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \quad (3.11.4)$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8} \quad (3.11.5)$$

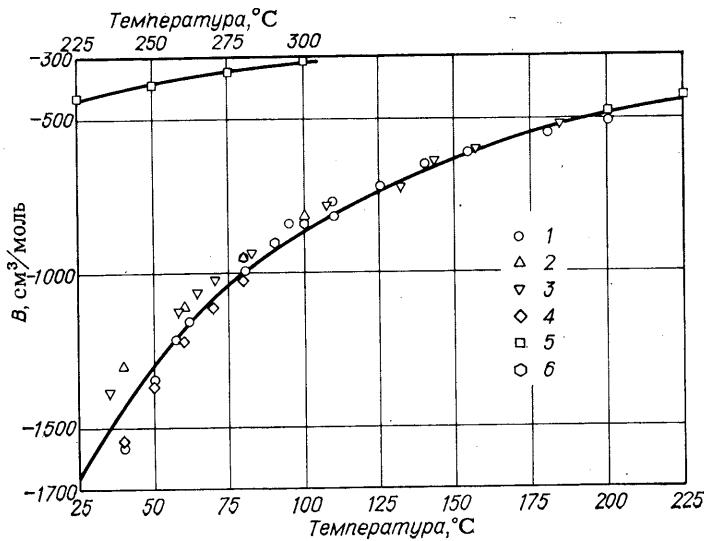


Рис. 3.5. Второй вириальный коэффициент для бензола [127]:
 1 — [39]; 2 — [55]; 3 — [15]; 4 — [142]; 5 — [23]; 6 — [9]; кривые — по уравнению (3.11.3).

На рис. 3.5 показано, что уравнение (3.11.3) хорошо коррелирует экспериментальные данные по второму вириальному коэффициенту для бензола [127]. Кроме области высоких температур значения B отрицательны, и вычисленные по уравнению (3.11.2) коэффициенты сжимаемости меньше единицы.

Уравнение (3.11.3) следует считать применимым только для неполярных или слабо полярных веществ. Для сильно полярных соединений разработано несколько модификаций [85, 86, 106, 123]; для полярных газов Полак и Лю [94] предложили использовать потенциальную функцию Штокмайера и, обработав регрессионным методом экспериментально найденные значения вириальных коэффициентов, определили наилучшие параметры межмолекулярного потенциала. Джонсон и Юбенк [53] установили значения ряда возможных межмолекулярных потенциалов, которые можно использовать для полярных газов. Холм и Стил [42] в своей простой модификации уравнения (3.11.3) использовали полярный параметр X , как меру полярности вещества (см. раздел 2.6).

Цонопулос [127] рекомендует модифицировать уравнение (3.11.3) добавлением еще одного члена $f^{(2)}$:

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (3.11.6)$$

Значения a и b не могут быть определены с высокой точностью, однако для соединений, не проявляющих водородных связей, $b = 0$. В этом случае для кетонов, альдегидов, нитридов и эфиров используется приближенное выражение

$$a = -2,140 \cdot 10^{-4} \mu_r - 4,308 \cdot 10^{-21} \mu_r^8 \quad (3.11.7)$$

Здесь

$$\mu_r = \frac{10^5 \mu_p^2 P_c}{T_c^2} \quad (3.11.8)$$

где μ_p — дипольный момент, дебай; P_c — критическое давление, атм; T_c — критическая температура, К.

В случае же веществ с водородными связями (спирты, вода и т. д.) a и b — константы, специфические для каждого вещества. Для спиртов с неразвитой цепью атомов углерода коэффициент a постоянен и равен 0,0878 (кроме фенола, для которого $a = -0,136$). Для алкилгалогенидов $a \approx 0$, независимо от величины μ_r , за исключениемmonoалкилгалогенидов, для которых рекомендуются специальные значения a [128]. Величина b обычно изменяется от 0,04 до 0,06; для некоторых спиртов ее значения приведены Цонопулосом [127]. Вещества с водородной связью склонны к ассоциации, и второй вириальный коэффициент B в диапазоне низких приведенных температур проявляет сильную зависимость от температуры (когда преобладает член b/T_r^3).

Пример 3.2. Определить второй вириальный коэффициент метилизобутилкетона при 120 °C.

Решение. По приложению A находим: $T_c = 571$ K; $P_c = 32,3$ atm; $\omega = 0,400$ и $\mu_p = 2,8$ дебай. Определяем $T_r = (120 + 273)/571 = 0,689$, затем, применяя уравнения (3.11.4) и (3.11.5), получаем $f^{(0)} = -0,675$, $f^{(1)} = -0,690$, а по уравнению (3.11.8) $\mu_r = (10^8)(2,8)^2(32,3/571^2) = 77,7$. Из уравнений (3.11.7) и (3.11.6) $a = -0,0167$ и $f^{(2)} = -0,156$. Так как в метилизобутилкетоне нет водородных связей, $b = 0$. Далее, используя уравнения (3.11.3) и (3.11.6) имеем:

$$\frac{(B)(32,3)}{(82,04)(571)} = -0,675 + (0,400)(-0,690) + (-0,156)$$

$$B = -1605 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Экспериментальное значение составляет $-1580 \text{ см}^3/\text{моль}$ [44].

Ветере [132] рекомендовал несколько иной способ определения второго вириального коэффициента для полярных молекул:

$$\frac{BP_c}{RT_c} = g^{(0)} + \omega g^{(1)} + \omega_p g^{(2)} \quad (3.11.9)$$

$$g^{(0)} = 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} \quad (3.11.10)$$

$$g^{(1)} = 0,073 + \frac{0,46}{T_r} - \frac{0,50}{T_r^2} - \frac{0,097}{T_r^3} - \frac{0,0073}{T_r^8} \quad (3.11.11)$$

$$g^{(2)} = 0,1042 - \frac{0,2717}{T_r} + \frac{0,2388}{T_r^2} - \frac{0,0716}{T_r^3} + \frac{1,502 \cdot 10^{-4}}{T_r^8} \quad (3.11.12)$$

Здесь ω — фактор ацентричности; ω_p определяется по уравнению

$$\omega_p = \frac{T_b^{1,72}}{M} - 263 \quad (3.11.13)$$

где T_b — нормальная температура кипения, K; M — молекулярная масса.

Если рассчитанное по уравнению (3.11.13) значение ω_p отрицательно, его следует полагать равным нулю.

В уравнении Ветере функции $g^{(0)}$ и $g^{(1)}$ идентичны функциям, предложенным Питцером и Керлом [91], а член $\omega_p g^{(2)}$ добавлен для полярных соединений. Метод Ветере не пригоден для воды, CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Пример 3.3. Повторить пример 3.2, используя корреляцию Ветере.

Решение. Для метилизобутилкетона при 120 °C $T_r = 0,689$, $\omega = 0,400$, $T_b = 389,6$ K и $M = 100,161$. Следовательно

$$\omega_p = \frac{(389,6)^{1,72}}{100,161} - 263 = 22,2$$

По уравнениям (3.11.10)–(3.11.12) получаем $g^{(0)} = -0,663$, $g^{(1)} = -0,753$ и $g^{(2)} = -3,05 \cdot 10^{-3}$. Из уравнения (3.11.9) находим второй вириальный коэффициент:

$$\frac{(B)(32,3)}{(82,04)(571)} = -0,663 + (0,400)(-0,753) + (22,2)(-3,05 \cdot 10^{-3})$$

$$B = -1496 \text{ см}^3/\text{моль}$$

3.12. ОБСУЖДЕНИЕ СООТНОШЕНИЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $P - V - T$ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ГАЗОВ

В предыдущих разделах этой главы рассмотрена одна корреляция, основанная на принципе соответственных состояний [уравнение (3.3.1)], и восемь аналитических уравнений состояния. Все они разработаны для широкого использования в расчетах волюметрических и термодинамических свойств чистых компонентов и смесей. Однако здесь обсуждалась их применимость только для определения свойств газовой фазы чистых веществ; в последующих главах мы еще вернемся к этим соотношениям, используя их для смесей и для расчета термодинамических свойств.

Для углеводородов обобщенные уравнения — модификация Соаве уравнения Редлиха—Квонга [уравнения (3.5.11) и (3.5.15)], модификация Ли—Кеслера уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина [уравнения (3.9.1) и (3.9.4)] и уравнение Ли—Эрбара—Эдмистера (3.10.1) — дают погрешность в пределах 1–2 %, кроме, пожалуй, области вблизи критической точки. Корреляцию Ли—Кеслера можно использовать также и для вычисления волюметрических свойств жидкостей. Уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина (3.8.1) со специальными константами из табл. 3.6 или табл. 3.7 тоже точно и хорошо проверено.

Для неуглеводородов рекомендуются методы Барнера—Адлера [уравнение (3.6.1)], Суги—Лю (табл. 3.5) или модифицированное Ли и Кеслером уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина [уравнения (3.9.1) и (3.9.4)]. Погрешности расчета вероятнее всего составляют 2–3 %, за исключением сильно полярных веществ и тех случаев, когда волюметрические свойства определяются вблизи критической точки.

Оригинал уравнения Редлиха—Квонга (3.5.1) и вириальное уравнение в форме (3.11.2) менее точны, чем упомянутые выше соотношения. Однако они и менее сложны, поэтому часто используются в многократных итеративных вычислениях, когда важно сократить время счета. Кроме того, точность их обычно приемлема (исключением являются полярные вещества): погрешность определения волюметрических свойств газовой фазы составляет, как правило, не более 5 %. Применимость вириального уравнения в форме (3.11.2) ограничена диапазоном значений плотности менее половины критической.

Кроме уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, для пользования любым из названных соотношений нужно знать в качестве вводных параметров критическую температуру, критическое давление и обычно фактор ацентричности. Выбор того или иного уравнения основывается, вероятно, не на применимости его для расчета волюметрических свойств газовой фазы, а более всего на той точности, которая достигается при определении энталпии или констант фазового равновесия (либо фугитивностей компонентов в газовой фазе). Эти вопросы обсуждаются в гл. 5.

3.13. $P - V - T$ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ — ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Измерение удельного объема жидкости несложно. Для большинства простых органических жидкостей известно по крайней мере одно его экспериментальное значение. Имеется большое число работ, где в табличной форме представлены экспериментально найденные значения объемов (или плотностей) либо даны константы, с помощью которых можно быстро рассчитать эти величины по эмпирическим уравнениям [3, 27, 36, 61, 79, 80, 82, 125, 134]. Риттер, Ленуар и Швеппе [104] опубликовали удобные nomogramмы для определения плотности примерно

90 насыщенных жидкостей (главным образом углеводородов и их производных) как функции температуры. В приложении А табулированы значения плотностей индивидуальных жидкостей при указанных температурах.

3.14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЬНОГО ОБЪЕМА ЖИДКОСТИ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ

Ряд аддитивных методов рассмотрен Партигтоном [89]. Для каждого химического элемента и каждой химической связи установлено некоторое численное значение составляющих, так что мольный объем при нормальной температуре кипения может быть рассчитан суммированием таких значений — аналогично тому, как это делалось в гл. 2 при определении критического объема.

Аддитивные методы. Шредер [89] предложил новый и простой аддитивный метод для нахождения мольных объемов при нормальной температуре кипения. Согласно его правилу, следует сосчитать число атомов углерода, водорода, кислорода и азота, добавить по единице на каждую двойную связь и сумму умножить на 7. В результате имеем объем, выраженный в кубических сантиметрах на моль ($\text{см}^3/\text{моль}$). Это правило дает удивительно хорошие результаты (ошибки составляют 3—4 %) за исключением сильно ассоциированных жидкостей. В табл. 3.11 при-

ТАБЛИЦА 3.11. Аддитивные составляющие для расчета мольных объемов V_b

	Составляющая, $\text{см}^3/\text{моль}$	
	Шредер	Ле Ба ¹⁾
Углерод	7	14,8
Водород	7	3,7
Кислород (за исключением приведенных ниже случаев)	7	7,4
в метиловых сложных и простых эфирах		9,1
в этиловых сложных и простых эфирах C_2H_5		9,9
в высших простых и сложных эфирах		11,0
в кислотах		12,0
соединенный с S, P, N		8,3
Азот:	7	
с двойной связью		15,6
в первичных аминах		10,5
во вторичных аминах		12,0
Бром	31,5	27
Хлор	24,5	24,6
Фтор	10,5	8,7
Иод	38,5	37
Сера	21	25,6
Кольцо:		
трехчленное	—7	—6,0
четырехчленное	—7	—8,5
пятичленное	—7	—11,5
шестичленное	—7	—15,0
нафталиновое	—7	—30,0
антраценовое	—7	—47,5
Двойная связь между атомами углерода	7	
Тройная связь между атомами углерода	14	

¹⁾ Аддитивный метод нельзя применять для простых молекул. При расчете коэффициентов диффузии в гл. 11, используются следующие приблизительные значения: H_2 — 14,3; O_2 — 25,6; N_2 — 31,2; воздух — 29,9; CO — 30,7; CO_2 — 34,0; SO_2 — 44,8; NO — 23,6; N_2O — 36,4; NH_3 — 25,8; H_2O — 18,9; H_2S — 32,9; COS — 51,5; Cl_2 — 48,4; Br_2 — 53,2; I_2 — 71,5.

ТАБЛИЦА 3.12. Сравнение расчетных и экспериментальных значений мольных объемов жидкостей при нормальной температуре кипения

Вещество	Мольный объем, см ³ /моль		Погрешность расчета ¹⁾ по методу		
	экспери- менталь- ное зна- чение V_b	литера- тура	Тина и Калуса	Шредера	Ле Ба
Метан	37,7	[58]	-6,7	-7,2	-21,5
Пропан	74,5	[114]	0,2	3,3	-0,7
Гептан	162	[58]	1,8	-0,6	0,5
Циклогексан	117	[58]	-1,2	1,7	1,0
Этилен	49,4	[58]	-6,0	-0,8	-10
Бензол	96,5	[58]	-0,1	1,6	-0,5
Фторбензол	102	[58]	-0,9	-0,5	-1,0
Бромбензол	120	[58]	1,6	2,1	-1,6
Хлорбензол	115	[58]	0,0	0,0	1,7
Иодбензол	130	[58]	1,9	-0,4	-0,5
Метиловый спирт	42,5	[58]	-0,5	-1,2	-13
<i>n</i> -Пропилический спирт	81,8	[58]	-1,4	2,7	-0,5
Диметиловый эфир	63,8	[58]	2,0	-1,3	-4,5
Этилпропилический эфир	129	[58]		-2,3	-0,5
Ацетон	77,5	[58]	-0,6	-0,6	-4,5
Уксусная кислота	64,1	[58]	-2,7	-1,7	6,7
Изомасляная кислота	109	[58]	0,3	-3,7	3,5
Метилформиат	62,8	[58]	0,0	0,3	-0,3
Этилацетат	106	[58]	0,9	-0,9	2,5
Диэтиламин	109	[58]	3,5	2,8	2,7
Ацетонитрил	57,4	[58]	10	-2,4	
Хлорметан	50,6	[58]	-0,8	3,7	-0,2
Тетрахлорметан (четырех- хлористый углерод)	102	[58]	1,0	2,8	11
Дифтордихлорметан	80,7	[55]	-0,8	-4,6	0,9
Этилмеркаптан	75,5	[58]	0,9	2,0	2,5
Диэтилсульфид	118	[58]	1,3	0,9	3,2
Фосген	69,5	[58]	0,2	0,7	2,7
Аммиак	25,0	[58]	1,5	12	
Хлор	45,5	[58]	-2,1	7,7	8,1
Вода	18,7	[57]	3,5	12	
Соляная кислота	30,6	[58]	-6,8	2,9	-7,5
Двуокись серы	43,8	[113]	0,0	-12	-3,7
Средняя погрешность			1,9	3,1	3,9

¹⁾ Погрешность = $\frac{\text{расчетное} - \text{экспериментальное}}{\text{экспериментальное}} \cdot 100\%$.

ведены составляющие для различных атомов и функциональных групп. Точность этого метода отражена в табл. 3.12, в которой сравниваются расчетные и экспериментальные данные мольных объемов при нормальной температуре кипения для широкого круга веществ. Средняя ошибка для рассмотренных жидкостей составляет 3,0 % ¹⁾.

¹⁾ Правило Шредера было расширено с целью учета наличия в молекуле галогенов, серы, тройных связей и т. д.

Правило Шредера было развито Ле Ба [56]. Составляющие Ле Ба для объемов даны в табл. 3.11, а в табл. 3.12 приводится сравнение расчетных и опытных результатов. Средняя ошибка составляет 4 %. Несмотря на это, метод Ле Ба лучше правила Шредера, так как имеет более общий характер и ошибка здесь практически непоказательна. Другие аддитивные методы рассмотрены Федором [35].

Метод Тина и Калуса [130]. Величина V_b связана с критическим объемом V_c соотношением

$$V_b = 0,285 V_c^{1,048} \quad (3.14.1)$$

где V_b и V_c выражены в $\text{см}^3/\text{моль}$. Это простое соотношение обычно является точным: погрешность составляет менее 3 %, за исключением низкокипящих газов ($\text{He}, \text{Ar}, \text{H}_2, \text{Ne}, \text{Kr}$) и некоторых полярных азот- и фосфорсодержащих соединений (HCN, RN_3). Ранее подобное соотношение было предложено Бенсоном [11], но в том случае в корреляцию включалось еще и критическое давление.

Рекомендации. Для вычисления мольных объемов жидкости при нормальной температуре кипения рекомендуется использовать метод Тина и Калуса. В табл. 3.12 показано, что средняя погрешность расчетов для 32 соединений составляет только 2 %. Однако следует помнить, что для пользования этой корреляцией надо знать надежное значение критического объема.

Пример 3.4. Вычислить мольный объем жидкого хлорбензола при нормальной температуре кипения. Критический объем равен $308 \text{ см}^3/\text{моль}$ (приложение А). Экспериментальное значение V_b составляет $115 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Решение. *Метод Шредера.* По табл. 3.11 находим: $C = 7, H = 7, Cl = 24,5$, кольцо = -7, а каждая двойная связь = 7. Тогда для $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

$$V_b = (6)(7) + (5)(7) + 24,5 - 7 + (3)(7) = 115 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{115 - 115}{115} 100 = 0\%$$

Метод Ле Ба. По табл. 3.11: $C = 14,8, H = 3,7, Cl = 24,6$, кольцо = -15,0. Следовательно

$$V_b = (6)(14,8) + (5)(3,7) + 24,6 - 15,0 = 117 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{117 - 115}{115} 100 = +1,7\%$$

Метод Тина и Калуса. По уравнению (3.14.1)

$$V_b = 0,285 V_c^{1,048} = (0,285)(308)^{1,048} = 115 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{115 - 115}{115} 100 = 0\%$$

3.15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

Существует ряд методов, которыми можно пользоваться для определения удельного объема или плотности чистой жидкости даже в тех случаях, когда нет никаких данных. Наиболее точные из них описаны ниже. Все эти методы основаны на использовании той или иной формы принципа соответственных состояний и достаточно сложны алгебраически, что из-за большого объема вычислений приводит к необходимости применения ЭВМ.

Метод Ганна и Ямады [38]. Этот метод предназначен для вычисления объемов жидкости только на линии насыщения:

$$\frac{V}{V_{sc}} = V_r^{(0)} (1 - \omega \Gamma) \quad (3.15.1)$$

Здесь V — удельный объем жидкости; V_{sc} — масштабирующий параметр определяемый в терминах объема при $T_r = 0,6$:

$$V_{sc} = \frac{V_{0,6}}{0,3862 - 0,0866 \omega} \quad (3.15.2)$$

где $V_{0,6}$ — мольный объем насыщенной жидкости при приведенной температуре 0,6. Если данные по $V_{0,6}$ отсутствуют, то V_{sc} можно вычислить приближенно по уравнению

$$V_{sc} = \frac{RT_c}{P_c} (0,2920 - 0,0967\omega) \quad (3.15.3)$$

В большинстве случаев масштабирующий параметр V_{sc} близок по значению к V_c . Однако, когда известен мольный объем насыщенной жидкости при любой температуре, величина V_{sc} может быть исключена [см. уравнение (3.15.7)].

В уравнении (3.15.1) $V_r^{(0)}$ и Γ — функции приведенной температуры, а ω — фактор ацентричности. Для $0,2 \leq T_r < 0,8$

$$V_r^{(0)} = 0,33593 - 0,33953T_r + 1,51941T_r^2 - 2,02512T_r^3 + 1,11422T_r^4 \quad (3.15.4)$$

Для $0,8 < T_r < 1,0$

$$V_r^{(0)} = 1,0 + 1,3 (1 - T_r)^{1/2} \lg (1 - T_r) - 0,50879 (1 - T_r) - 0,91534 (1 - T_r)^2 \quad (3.15.5)$$

Для $0,2 \leq T_r < 1,0$

$$\Gamma = 0,29607 - 0,09045T_r - 0,04842T_r^2 \quad (3.15.6)$$

С известным значением V при некоторой опорной температуре, т. е. с V^R при T^R , уравнение (3.15.1) можно использовать для любой другой температуры T , также как и для T^R , и этим исключить V_{sc} . Таким образом

$$\frac{V}{V^R} = \frac{V_r^{(0)}(T_r) [1 - \omega\Gamma(T_r)]}{V_r^{(0)}(T_r^R) [1 - \omega\Gamma(T_r^R)]} \quad (3.15.7)$$

где $T_r^R = T^R/T_c$.

Из всех имеющихся методов расчета объемов насыщенной жидкости этот представляется наиболее точным. Однако его не следует применять при $T_r > 0,99$, поскольку при $T_r = 1$ функция $V_r^{(0)}$ становится неопределенной.

Известно, что этот метод, применимый для неполярных и слабо полярных веществ, дает хорошие результаты для ацетонитрила и спиртов. Лю и др. [68] предложили похожее аналитическое соотношение для определения мольных объемов жидкостей. Они также использовали масштабирующий параметр Ганна и Ямады. Точность их методики аналогична точности оригинального метода.

Метод Йена и Вудса. Лидерсон, Гринкорн и Хуген [70] разработали метод, основанный на принципе соответственных состояний, для определения плотности чистых жидкостей при любом давлении и температуре ниже $T_r = 1,0$ как функции T_r , P_r и критического коэффициента сжимаемости Z_c . Первоначально корреляция была опубликована в табличной форме, а Йен и Вудс [141] модифицировали эту корреляцию, повысив точность и представив ее в аналитической форме:

$$\rho_s/\rho_c = 1 + \sum_{j=1}^4 K_j (1 - T_r)^{j/3} \quad (3.15.8)$$

где ρ_s — мольная плотность насыщенной жидкости; ρ_c — критическая плотность; T_r — приведенная температура;

$$K_1 = 17,4425 - 214,578Z_c + 989,625Z_c^2 - 1522,06Z_c^3 \quad (3.15.9)$$

$$K_2 = -3,28257 + 13,6377Z_c + 107,4844Z_c^2 - 384,211Z_c^3 \quad \text{при } Z_c < 0,26 \quad (3.15.10)$$

$$K_2 = 60,2091 - 402,063Z_c + 501,0Z_c^2 + 641,0Z_c^3 \quad \text{при } Z_c > 0,26 \quad (3.15.11)$$

$$K_3 = 0 \quad (3.15.12)$$

$$K_4 = 0,93 - K_2 \quad (3.15.13)$$

Для определения плотности переохлажденной жидкости при давлении P (большем, чем давление паров P_{vp}), предложено следующее уравнение:

$$\frac{\rho - \rho_s}{\rho_c} = \Delta\rho_r + \delta_{Z_c} \quad (3.15.14)$$

Первый член в правой части представляет собой поправку на разность давлений $\Delta P_r \equiv (P - P_{vp})/P_c$ для соединений с $Z_c = 0,27$; второй учитывает отклонение Z_c от опорного значения 0,27. Если $Z_c = 0,27$, то $\delta_{Z_c} = 0$.

Величина $\Delta\rho_r$ равна

$$\Delta\rho_r = E + F \ln \Delta P_r + G \exp(H \Delta P_r) \quad (3.15.15)$$

Константы E, F, G, H даны в табл. 3.13 как функции T_r . Однако если $\Delta P_r < 0,2$, то вместо использования уравнения (3.15.15) следует определить $\Delta\rho_r$ при $\Delta P_r = 0,2$ и воспользоваться уравнением

$$\Delta\rho_r = \Delta\rho_r \text{ (при } \Delta P_r = 0,2) \frac{\Delta P_r}{0,2} \quad (3.15.16)$$

Если Z_c отлично от 0,27, то δ_{Z_c} не равно нулю и вычисляется по формуле

$$\delta_{Z_c} = I + J \ln \Delta P_r + K \exp(L \Delta P_r) \quad (3.15.17)$$

Константы этого уравнения даны в табл. 3.13. Константы же, используемые для определения I, J, K и L , приведены в табл. 3.14 только для дискретных значений Z_c , т. е. 0,23; 0,25; 0,29 (для $Z_c = 0,27$ они равны 0). В большинстве вычислений необходима интерполяция.

Проверка этого метода, проведенная почти для 100 жидкостей, полярных и неполярных, насыщенных и переохлажденных, при температурах от точки замерзания до близких к критической точке и значениях приведенного давления до 30, показала, что ошибка обычно была ниже 3—6 %. Если отсутствуют данные

ТАБЛИЦА 3.13. Константы уравнений (3.15.15) и (3.15.17)

$$E = 0,714 + 1,626(1 - T_r)^{1/3} - 0,646(1 - T_r)^{2/3} + \\ + 3,699(1 - T_r) - 2,198(1 - T_r)^{4/3}$$

$$F = \frac{0,2687_r^{2,0967}}{1,0 + 0,8(-\ln T_r)^{0,441}}$$

$$G = 0,05 + 4,221(1,01 - T_r)^{0,75} \exp[-7,848(1,01 - T_r)]$$

$$H = -10,6 + 45,22(1 - T_r)^{1/3} - 103,79(1 - T_r)^{2/3} + \\ + 114,44(1 - T_r) - 47,38(1 - T_r)^{4/3}$$

$$I = a_1 + a_2(1 - T_r)^{1/3} + a_3(1 - T_r)^{2/3} + a_4(1 - T_r) + a_5(1 - T_r)^{4/3}$$

$$J = b_1 + b_2(1 - T_r)^{1/3} + b_3(1 - T_r)^{2/3} + b_4(1 - T_r) + b_5(1 - T_r)^{4/3}$$

$$K = c_1 + c_2 T_r + c_3 T_r^2 + c_4 T_r^3$$

$$L = d_1 + d_2(1 - T_r)^{1/3} + d_3(1 - T_r)^{2/3} + d_4(1 - T_r) + d_5(1 - T_r)^{4/3}$$

ТАБЛИЦА 3.14. Константы уравнения (3.15.17)

	$Z_c = 0,29$	$Z_c = 0,25$	$Z_c = 0,23$		$Z_c = 0,29$	$Z_c = 0,25$	$Z_c = 0,23$
a_1	-0,0817	0,0933	0,0890	c_1	0,05626	0,01937	-0,01393
a_2	0,3274	-0,3445	-0,4344	c_2	-0,3518	-0,03055	-0,003459
a_3	-0,5014	0,4042	0,7915	c_3	0,6194	0,06310	-0,1611
a_4	0,3870	-0,2083	-0,7654	c_4	-0,3809	0	0
a_5	-0,1342	0,05473	0,3367	d_1	-21,0	-16,0	-6,550
b_1	-0,0230	0,0220	0,0674	d_2	55,174	30,699	7,8027
b_2	-0,0124	-0,003363	-0,06109	d_3	-33,637	19,645	15,344
b_3	0,1625	-0,07960	0,06261	d_4	-28,100	-81,305	-37,04
b_4	-0,2135	0,08546	-0,2378	d_5	23,277	41,031	20,169
b_5	0,08643	-0,02170	0,1665				

о критической плотности или они сомнительны, то для их определения можно использовать различные расчетные методики. Так как уравнения (3.15.8) и (3.15.15) содержат ρ_c только в левой части, в качестве опорного значения плотности жидкости можно использовать какое-либо надежно определенное значение плотности насыщенной жидкости при низкой температуре. Когда указанные уравнения записаны с использованием такого опорного значения плотности и на их основе получены рабочие уравнения, ρ_c исключается из всех форм. Применение этой модификации не приводит к заметному увеличению времени вычислений.

Методы Чью и Праусница [20], Ликмана, Эккерта и Праусница [69]. Исходя из своей более ранней корреляции, основанной на принципе соответственных состояний [69], Чью и Праусница предложили коррелировать плотность жидкости с P , T , Z_c , P_c , T_c и фактором ацентричности:

$$\rho = \rho_s \left[1 + \frac{9Z_c N(P - P_{vp})}{P_c} \right]^{1/9} \quad (3.15.18)$$

где P_{vp} — давление паров; P — давление в системе; P_c — критическое давление; Z_c — критический коэффициент сжимаемости; N — функция фактора ацентричности и приведенной температуры

$$N = (1,0 - 0,89\omega) [\exp(6,9547 - 76,2853T_r + 191,3060T_r^2 - 203,5472T_r^3 + 82,7631T_r^4)] \quad (3.15.19)$$

Величина ρ_s представляет собой мольную плотность насыщенной жидкости при T_r и P_{vp} . Она определяется из уравнения

$$\frac{\rho_c}{\rho_s} = V_r^{(0)} + \omega V_r^{(1)} + \omega^2 V_r^{(2)} \quad (3.15.20)$$

Функции V_r в уравнении (3.15.20) можно выразить как

$$V_r^{(j)} = a_j + b_j T_r + c_j T_r^2 + d_j T_r^3 + \frac{e_j}{T_r} + f_j \ln(1 - T_r) \quad (3.15.21)$$

Значения коэффициентов:

j	a_j	b_j	c_j	d_j	e_j	f_j
0	0,11917	0,009513	0,21091	-0,06922	0,07480	-0,084476
1	0,98465	-1,60378	1,82484	-0,61432	-0,34546	0,087037
2	-0,55314	-0,15793	-1,01601	0,34095	0,46795	-0,239938

Величина ρ_c , входящая в уравнение (3.15.20), может быть рассчитана, если другую опорную плотность использовать в таком же общем подходе, как и описанный в методах Ганна—Ямады и Йена—Вудса.

По точности этот метод сравним с методом Йена—Вудса. Однако некоторые трудности вызывает вычисление логарифмической функции в уравнении (3.15.21) при значениях T_r , близких к единице.

Метод с использованием коэффициента сжимаемости жидкости. Коэффициент сжимаемости жидкости можно определить по уравнению (3.2.1), но P в таком случае должно быть равно давлению насыщенных паров при T или больше его. За исключением области высоких приведенных температур коэффициент сжимаемости жидкости почти пропорционален давлению при постоянной температуре. Так как мольный объем пропорционален отношению Z/P , он практически не изменяется с давлением.

Большинство корреляций коэффициента сжимаемости жидкости имеет форму уравнения (3.3.1) [18, 19, 48, 67]. Правда, в одной из них [118] используется еще фактор полярности Стила. В табл. 3.1 и 3.2 значения $Z^{(0)}$ и $Z^{(1)}$ приведены как для газовой, так и для жидкой фазы. При использовании этих таблиц для определения мольных объемов жидкости рекомендуется выполнять интерполяцию следующим образом: сначала рассчитать значения $Z^{(0)}/P_r$ и $Z^{(1)}/P_r$ в близких узловых точках, а затем интерполировать. Применение этого метода показано в примере 3.5.

Пример 3.5. Определить мольный объем насыщенной жидкости этилмеркаптана при 150 °C. Экспериментальное значение равно 95,0 см³/моль.

Решение. Из приложения А имеем: $T_b = 308,2$ К; $T_c = 499$ К; $M = 62,134$; $P_c = 54,2$ атм; $V_c = 207$ см³/моль; $Z_c = 0,274$; $\omega = 0,190$. Плотность жидкости при 20 °C составляет 0,839 г/см³, тогда $V = 74,05$ см³/моль. При $T = 150$ °C

$$T_r = \frac{150 + 273}{499} = 0,848$$

Метод Ганна и Ямады. Опорное значение T^R равно 20 °C, а $T_r^R = 0,587$. Используем уравнения (3.15.4)–(3.15.16)

$$V_r^{(0)} = 0,487 \quad \text{при } T_r = 0,848$$

$$V_r^{(R)} = 0,383 \quad \text{при } T_r^R = 0,587$$

$$\Gamma = \begin{cases} 0,185 & \text{при } T_r = 0,848 \\ 0,226 & \text{при } T_r^R = 0,587 \end{cases}$$

Затем по уравнению (3.15.7), где $V^R = 74,05$ см³/моль

$$V = (74,05) \frac{(0,487) [1 - (0,190)(0,185)]}{(0,383) [1 - (0,190)(0,226)]} = 94,9 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{94,9 - 95,0}{95,0} 100 = 0,1\%$$

Метод Йена и Вудса. Сначала определяем значения K в уравнениях (3.15.9)–(3.15.13), используя $Z_c = 0,274$

$$K_1 = 1,635; \quad K_2 = 0,843; \quad K_3 = 0; \quad K_4 = 0,0872$$

а затем

$$\begin{aligned} \frac{\rho_s(T_r = 0,848)}{\rho_c} = 1 + 1,635 (1 - 0,848)^{1/3} + 0,843 (1 - 0,848)^{2/3} + \\ + 0,0872 (1 - 0,848)^{4/3} = 2,12 \end{aligned}$$

$$V = \frac{V_c}{2,12} = \frac{207}{2,12} = 97,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{97,6 - 95}{95} 100 = 2,8\%$$

Метод Чью и Праусница. Значения $V_r^{(0)}$, $V_r^{(1)}$ и $V_r^{(2)}$ для $T_r = 0,848$ и $0,587$, определенные из уравнения (3.15.21), приводятся ниже:

T_r	$V_r^{(0)}$	$V_r^{(1)}$	$V_r^{(2)}$
0,848	0,485	-0,00907	-0,206
0,587	0,386	-0,118	0,0824

Используем уравнение (3.15.20) со значением фактора ацентричности $\omega = 0,190$:

1) при $T_r = 0,848$

$$\rho_c/\rho_s = 0,485 + (0,190)(-0,00907) + (0,190)^2(-0,206) = 0,476$$

2) при $T_r = 0,587$

$$\rho_c/\rho_s = 0,386 + (0,190)(-0,118) + (0,190)^2(0,0824) = 0,367$$

По первому из этих двух соотношений

$$\frac{\rho_c}{\rho_s} = \frac{V_s}{V_c} = 0,476$$

$$V_s = (0,476)(207) = 96,0 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Если, однако, соотношения при $T_r = 0,848$ и $0,587$ разделить одно на другое, ρ_c сокращается, и, используя V при $T_r = 0,587$, равное $74,05 \text{ см}^3/\text{моль}$, имеем

$$\frac{V_s}{V_s \text{ (при } T_r = 0,587)} = \frac{0,476}{0,367}$$

$$V_s = \frac{(74,05)(0,476)}{(0,367)} = 95,8 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Погрешность для этих двух случаев составляет, соответственно, 1,1 и 0,8 %. Обычно предпочитают использовать в качестве опорного значения другую плотность, а не ρ_c .

Метод с использованием коэффициента сжимаемости жидкости. Для определения коэффициента сжимаемости жидкости используются табл. 3.1 и 3.2. Приведенная температура равна 0,848. Для того чтобы получить давление пара при 150 °C, можно воспользоваться уравнением Гарлахера, которое применимо в широком диапазоне условий (см. раздел 6.6 и приложение А). Расчетная величина давления паров 17,2 атм. Таким образом, $P_r = 17,2/54,2 = 0,317$. Далее из табл. 3.1 и 3.2 определяется коэффициент сжимаемости при $T_r = 0,848$ и $P_r = 0,317$. Интерполяцию здесь выполнить непросто. Предположим, что $T_r = 0,848 \approx 0,85$. Тогда, поскольку $Z \approx P_r$, можно составить следующую таблицу для $T_r = 0,85$:

P_r	0,4	0,6	0,8
$Z^{(0)}/P_r$	0,1653	0,1638	0,1626
$Z^{(1)}/P_r$	-0,0670	-0,0652	-0,0636

Так как после приближенного вычисления давления паров известно $P_r \approx 0,3$, путем экстраполяции соотношений $Z^{(0)}/P_r$ и $Z^{(1)}/P_r$ для этого приведенного давления можно легко определить $Z^{(0)}/P_r \approx 0,166$, $Z^{(1)}/P_r \approx -0,069$. Затем

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{Z}{P_r} \frac{RT}{P_c} = \frac{RT}{P_c} \left(\frac{Z^{(0)}}{P_r} + \omega \frac{Z^{(1)}}{P_r} \right) =$$

$$= \frac{(82,04)(150+273)}{54,2} [0,166 + (0,190)(-0,069)] = 97,9 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{97,9 - 95,0}{95,0} 100 = 3,0\%$$

3.16. ОБСУЖДЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

В предыдущих разделах особое внимание было уделено корреляциям, основанным на принципе соответственных состояний, которые в наибольшей степени подходят для машинных расчетов. Выше ничего не было сказано о том, что для расчета мольных объемов жидкости могут также использоваться некоторые уравнения состояния газовой фазы (например, для углеводородов — уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина), поскольку обычно они менее точны, чем другие, упомянутые здесь. При всех методах расчета (кроме метода с использованием коэффициента сжимаемости жидкости) требуется знать по меньшей мере одно значение плотности жидкости; часто это — критическая плотность, хотя можно устроить так, чтобы в качестве опорного значения использовать величину плотности при любых определенных температурах и давлениях.

Для насыщенных жидкостей ниже $T_r = 0,99$, предпочтительнее использовать метод Ганна—Ямады [уравнение (3.15.1)], так как он несколько более точен. Спенсер и Деннер [111] сделали обзор всех уравнений, пригодных для определения плотности насыщенной жидкости, и после тщательного изучения нашли, что корреляция Ганна—Ямады является наиболее точной. Тем не менее они все же подчеркнули, что если в корреляции Рекета [96] критический коэффициент сжимаемости заменить некоторой эмпирической константой, характерной для изучаемого вещества, то это уравнение дает несколько лучшие результаты, чем метод Ганна—Ямады. Такие константы табулированы. Ямада и Ганн [139] также предложили несколько модифицировать уравнение Рекета. Их модификацию можно записать в виде

$$V = V^R Z_{cr}^{[\Phi(T_r, T_r^R)]} \quad (3.16.1)$$

где

$$Z_{cr} = 0,29056 - 0,08775\omega \quad (3.16.2)$$

и

$$\Phi(T_r, T_r^R) = (1 - T_r)^{1/7} - (1 - T_r^R)^{2/7} \quad (3.16.3)$$

V^R — мольный объем жидкости при опорной (приведенной) температуре T_r^R . У этого простого уравнения точность почти такая же, что и у корреляции Ганна—Ямады. Для большинства неполярных насыщенных жидкостей погрешность составляет меньше 1 %.

Пример 3.6. Повторить пример 3.4, используя модификацию Ганна—Ямады уравнения Рекета.

Решение. Из примера 3.4 имеем: $V^R = 74,05 \text{ см}^3/\text{моль}$; $T_r = 0,848$; $T_r^R = 0,587$; $\omega = 0,190$. По уравнениям (3.16.1)—(3.16.3)

$$Z_{cr} = 0,29056 - (0,08775)(0,190) = 0,274$$

$$\Phi(T_r, T_r^R) = (1 - 0,848)^{1/7} - (1 - 0,587)^{2/7} = -0,193$$

$$V = (74,05) (0,274)^{-0,193} = 94,9 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{94,9 - 95,0}{95,0} 100 = -0,1\%$$

Из более общих корреляций, применимых как к насыщенным, так и к сжатым жидкостям, можно использовать корреляции Йена—Вудса [уравнение (3.15.8)] или Чю и др. [уравнение (3.15.18)]. Последняя не рекомендуется при приведенных температурах выше $T_r \approx 0,99$. Оба уравнения хорошо проверены для чистых веществ, полярных и неполярных. Специально для полярных веществ никаких методов разработано не было, но оба упомянутых метода дают приемлемые результаты. Для более точных определений следует обращаться к корреляциям, разработанным специально для полярных жидкостей [41, 51, 118].

В достаточно полном исследовании корреляционных методов определения эффектов температуры и давления в случае чистых углеводородов, Реа и др. [98] рекомендовали корреляцию Чю и др. для учета влияния давления, а для нахождения объема насыщенной жидкости предложили модифицированное уравнение Рекета [96]. Кроме того, они представили в аналитической форме графическую корреляцию Лю для определения влияния давления на объем жидкости [66], чтобы ее можно было использовать в машинных расчетах. Харманс [43] тоже изучал углеводороды с низкой молекулярной массой и предложил уравнение, соотносящее ортобарическую плотность жидкости с приведенной температурой.

Для очень сильно сжатых жидкостей могут оказаться полезными специальные корреляционные методы [34, 45].

Корреляции, связывающие ρ_L с ρ_v и температурой при насыщении, описаны в работе [103].

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Для многих уравнений этой главы используются специальные константы, обычно обозначенные a , b , ..., A , B , Поскольку они относятся к конкретному уравнению и не встречаются в других местах текста, ниже не дается их объяснение.

B — второй вириальный коэффициент

F — функция Редлиха — Квонга [см. уравнения (3.5.11)–(3.5.15)]

M — молекулярная масса

P — давление; P_{vp} — давление паров; P_c — критическое давление; $P_r = P/P_c$ — приведенное давление

R — универсальная газовая постоянная

T — термодинамическая температура; T_c — критическая температура; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; T_b — нормальная температура кипения

V — мольный объем; V_c — критический объем; $V_r = V/V_c$ — приведенный объем;

V_b — мольный объем при нормальной температуре кипения; V_{sg} — масштабирующий объемный параметр [см. уравнение (3.15.3)]; $V_{rg} = V/(RT_c/P_c)$ — идеальный приведенный объем

X — полярный коэффициент Стила [см. раздел 2.6]

$Z = PV/RT$ — коэффициент сжимаемости; Z_c — критический коэффициент сжимаемости; $Z^{(0)}$ — коэффициент сжимаемости простого вещества [уравнение (3.3.1) и табл. 3.1]; $Z^{(1)}$ — отклонение коэффициента сжимаемости [уравнение (3.3.1) и табл. 3.2]

Греческие

μ_p — дипольный момент, дебай; μ_r — приведенный дипольный момент [см. уравнение (3.11.8)]

ρ — мольная плотность; ρ_c — критическая плотность; $\rho_r = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность; ρ_b — мольная плотность при нормальной температуре кипения; ρ_s — мольная плотность насыщенной жидкости

Ω_a , Ω_b — параметры Редлиха — Квонга [см. уравнения (3.5.4) и (3.5.5)]

ω — фактор ацентричности Питцера [см. раздел 2.3]

Индекс

R — эталонное вещество или эталонное состояние (опорное значение)

ЛИТЕРАТУРА

1. Abbott, M. M.: *AIChE J.*, **19**: 596 (1973). 2. Ackerman, F. J.: M. S. thesis, UCRL-10650, University of California, Berkeley, February, 1963. 3. American Chemical Society: Physical Properties of Chemical Compounds, *Adv. Chem. Ser.*, vols. 15, 22, and 29. 4. «ASHRAE Thermodynamic Properties of Refrigerants», 1969, p. 45. 5. Barner, H. E., and S. B. Adler: *Hydrocarbon Process.*, **47** (10): 150 (1968). 6. Barner, H. E., and S. B. Adler: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**: 521 (1970). 7. Barner, H. E., and W. C. Schreiner: *Hydrocarbon Process.*, **45** (6): 161 (1966). 8. Barnes, F. J.: Ph. D. thesis, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, 1973; C. J. King, personal communication, 1974. 9. Baxendale, J. H., and B. V. Enfistum: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A243**: 176 (1951). 10. Benedict, M., G. B. Webb, and L. C. Rubin: *Chem. Eng. Prog.*, **47**: 419 (1951); *J. Chem. Phys.*, **8**: 334 (1940), **10**: 747 (1942).
11. Benson, W. S.: *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**: 1060 (1948). 12. Beyer, H. H., and R. G. Griskey: *AIChE J.*, **10**: 764 (1964). 13. Bishnoi, P. R., R. D. Miranda, and D. B. Robinson: *Hydrocarbon Process.*, **53** (11), 197 (1974). 14. Bjerre, A., and T. A. Bak: *Acta Chem. Scand.*, **23**: 1733 (1969). 15. Bottemy, G. A., and T. H. Spurling: *Aust. J. Chem.*, **19**: 1331 (1966). 16. Breedveld, G. J. F., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **19**: 783 (1973). 17. Chaudron, J. L. Asselineau, and H. Renon: *Chem. Eng. Sci.*, **28**: 839 (1973). 18. Chen, T.-T., and G.-J. Su: personal communication, 1975. 19. Chen, T.-T., and G.-J. Su: *AIChE J.*, **21**: 397 (1975). 20. Chueh, P. L., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **13**: 1099 (1967). 15: 471 (1969). 21. Chueh, P. L., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **13**: 1099, 1107 (1967). 22. Chueh, P. L., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**: 492 (1967). 23. Connolly, J. F., and G. A. Kandalic: *Phys. Fluids*, **3**: 463 (1960). 24. Cooper, H. W., and J. C. Goldfrank: *Hydrocarbon Process.*, **46** (12): 141 (1967). 25. Cox, K. W.: S. M. thesis, University of Oklahoma, Norman, 1968. 26. Cox, K. W., J. L. Bono, Y. C. Kwok, and K. E. Starling: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 245 (1971). 27. Doolittle, A. K.: *AIChE J.*, **6**: 150, 153, 157 (1960). 28. Dymond, J. H., and E. B. Smith: «The Virial Coefficient of Gases», Clarendon Press, Oxford, 1969. 29. Edmister, W. C.: *Petrol. Refiner*, **37** (4): 173 (1958). 30. Edmister, W. C., J. Vairogs, and A. J. Klekers: *AIChE J.*, **14**: 479 (1968).
31. Edwards, M. N. B., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, **19**: 14 (1974). 32. Estes, J. M., and P. C. Tully: *AIChE J.*, **13**: 192 (1967). 33. Eubank, P. T., and J. M. Smith: *AIChE J.*, **8**: 117 (1962). 34. Eubank, W. J., and D. G. Harden: *J. Chem. Eng. Data*, **12**: 363 (1967). 35. Fedors, R. F.: *Poly. Eng. Sci.*, **14**: 147, 153 (1974). 36. Francis, A. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **10**: 37 (1959); *Ind. Eng. Chem.*, **49**: 1779 (1957). 37. Gray, R. D., Jr., N. H. Rent, and D. Zudkevitch: *AIChE J.*, **16**: 991 (1970). 38. Gunn, R. D., and T. Yamada: *AIChE J.*, **17**: 1341 (1971). 39. Hajjar, R. F., W. B. Kay, and G. F. Leverett: *J. Chem. Eng. Data*, **14**: 377 (1969). 40. Halm, R. L., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, **13**: 351 (1967).
41. Halm, R. L., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, **16**: 3 (1970). 42. Halm, R. L., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, **17**: 259 (1971). 43. Harmens, A.: *Chem. Eng. Sci.*, **20**: 813 (1965). 21: 725 (1966). 44. Hautahl, W. H., and H. Sackman: *Proc. 1st Int. Conf. Calorimetry Thermodyn.*, Warsaw, p. 625 (1969). 45. Hayward, A. T. J.: *Br. J. Appl. Phys.*, **18**: 965 (1967). 46. Horvath, A. L.: *Chem. Eng. Sci.*, **29**: 1334 (1974). 47. Hougen, O., K. M. Watson, and R. A. Ragatz: «Chemical Process Principles», pt. II, Wiley, New York, 1959. 48. Hsi, C. H., and B. C.-Y. Lu: *AIChE J.*, **20**: 616 (1974). 49. Joffe, J.: *Chem. Eng. Prog.*, **45**: 160 (1949). 50. Joffe, J.: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**: 540 (1947).
51. Joffe, J., and D. Zudkevitch: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **70** (140): 22 (1974). 52. Johnson, D. W., and C. P. Colver: *Hydrocarbon Process.*, **47** (12): 79 (1968). 48 (1): 127 (1969). 53. Johnson, J. R., and P. T. Eubank: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**: 156 (1973); Intermolecular Force Constants of Highly Polar Gases, paper presented at *161st Nat. Meet. ACS, Los Angeles, Calif.*, April 1971. 54. Kaufman, T. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**: 115 (1968). 55. Knoebel, D. H., and W. C. Edmister: *J. Chem. Eng. Data*, **13**: 312 (1968). 56. Le Bas, G.: «The Molecular Volumes of Liquid Chemical Compounds», Longmans, Green, New York, 1915. 57. Lee, B. I., and W. C. Edmister: *AIChE J.*, **17**: 1412 (1971); *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 32 (1972). 58. Lee, B. I., J. H. Erbar, and W. C. Edmister: *AIChE J.*, **19**: 349 (1973); *Chem. Eng. Prog.*, **68** (9): 83 (1972). 59. Lee, B. I., and M. G. Kesler: *AIChE J.*, **21**: 510 (1975). 60. Leland, T. W., Jr., and P. S. Chapple: *Ind. Eng. Chem.*, **60** (7): 15 (1968). See also: G. D. Fisher and T. W. Leland, Jr., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**: 537 (1970).
61. Li, K., R. L. Arnett, M. B. Epstein, R. B. Ries, L. P. Butler, J. M. Lynch, and F. D. Rossini: *J. Phys. Chem.*, **60**: 1400 (1956). 62. Lin, C.-J., and S. W. Hopke: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **70** (140): 37 (1974). 63. Lin, C.-J., Y. C. Kwok, and K. E. Starling: *Can. J. Chem. Eng.*, **50**: 644 (1972). 64. Lin, M. S., and L. M. Naphthal: *AIChE J.*, **9**: 580 (1963). 65. Lo, H. Y., and L. I. Stiel: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**: 713 (1969). 66. Lu, B. C.-Y.: *Chem. Eng.*, **66** (9): 137 (1959). 67. Lu, B. C.-Y.. C. Hsi, S.-D. Chang, and A. Tsang: *AIChE J.*, **19**: 748 (1973). 68. Lu, B. C.-Y.. J. A. Ruether, C. Hsi, C.-H. Chiu: *J. Chem. Eng. Data*, **18**: 241 (1973). 69. Lyckman, E. W., C. A. Eckert, and J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, **20**: 703 (1965). 70. Lydersen, A. L., R. A. Greenkorn, and O. A. Hougen: «Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids», Univ. Wisconsin, Coll. Eng., Eng. Exp. St. Rep. 4, Madison, Wis., October 1955.
71. Martin, J. J.: *AIChE J.*, **18**: 248 (1972). 72. Martin, J. J.: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **59** (44): 120 (1963). 73. Martin, J. J.: *Ind. Eng. Chem.*, **59** (12): 34 (1967).

74. Martin, J. J., and Y.-C. Hou: *AIChE J.*, 1: 142 (1955). 75. Martin, J. J., R. M. Kapoor, and N. DeNevers: *AIChE J.*, 5: 159 (1959). 76. Martin, J. J., and T. G. Stanford: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 70 (140): 1 (1974). 77. Maslan, F. D., and T. M. Littman: *Ind. Eng. Chem.*, 45: 1566 (1953). 78. Mason, E. A., and T. H. Spurling: «The Virial Equation of State», Pergamon, New York, 1968. 79. «Matheson Gas Data Book», 5th ed., 1971. 80. Morecroft, D. W.: *J. Inst. Petrol.*, 44: 433 (1958).

81. Morgan, R. A., and J. A. Childs: *Ind. Eng. Chem.*, 37: 667 (1945). 82. Nakashishi, K., M. Kurata, and M. Tamura: *Chem. Eng. Data Ser.*, 5: 210 (1960). 83. Nelson, L. C., and E. F. Obert: *Trans. ASME*, 76: 1057 (1954). 84. Newton, R. H.: *Ind. Eng. Chem.*, 27: 302 (1935). 85. O'Connell, J. P., and J. M. Prausnitz: «Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures», p. 19, ASME, New York, 1965. 86. O'Connell, J. P., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 6: 245 (1967). 87. Opfell, J. B., B. H. Sage, and K. S. Pitzer: *Ind. Eng. Chem.*, 48: 2069 (1956). 88. Orye, R. V.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8: 579 (1969). 89. Partridge, J.: «An Advanced Treatise on Physical Chemistry», vol. I, «Fundamental Principles: The Properties of Gases», Longmans, Green, New York, 1949. 90. Pitzer, K. S., and R. F. Curl: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3427 (1955).

91. Pitzer, K. S., and R. F. Curl: *J. Am. Chem. Soc.*, 79: 2369 (1957). 92. Pitzer, K. S., and R. F. Curl: «The Thermodynamic Properties of Fluids», Institution of Mechanical Engineers, London, 1957. 93. Pitzer, K. S., D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins, and D. E. Petersen: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3433 (1955). 94. Polak, J., and B. C.-Y. Lu: *Can. J. Chem. Eng.*, 50: 553 (1972). 95. Prasad, D. H. L., and D. S. Viswanath, Dept. of Chemical Engineering, Indian Institute of Science, Bangalore, India: personal communication, 1974. 96. Rackett, H. G.: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 514 (1970). 97. Rao, A. S., and D. S. Viswanath: *Ind. J. Tech.*, 9: 476 (1971). 98. Rea, H. E., C. F. Spencer, and R. P. Danner: *J. Chem. Eng. Data*, 18: 227 (1973). 99. Redlich, O., F. J. Ackerman, R. D. Gunn, M. Jacobson, and S. Lau: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4: 369 (1965). 100. Redlich, O., and A. K. Dunlop: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 59: 95 (1963).

101. Redlich, O., and J. N. S. Kwong: *Chem. Rev.*, 44: 233 (1949). 102. Redlich, O., and V. B. T. Ngo: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9: 287 (1970). 103. Рид Р., Шерруд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 104. Ritter, R. B., J. M. Lenoir and J. L. Schewpke: *Petrol. Refiner*, 37 (11): 225 (1958). 105. Roberts, F. D.: M. S. thesis, University of Oklahoma, Norman, 1968. 106. Rowlinson, J. S.: *Trans. Faraday Soc.*, 45: 975 (1949). 107. Satter, A., and J. M. Campbell: *Soc. Petrol. Eng. J.*, December 1963: 333. 108. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, 27: 1197 (1972). 109. Соколов Б. И., Харченко А. А., Маньковский О. Н., Давыдов А. Н. — Ж. физ. хим., 1973, № 47, с. 239. 110. Sood, S. K., and G. G. Haselden: *AIChE J.*, 16: 891 (1970).

111. Spencer, C. F., and R. P. Danner: *J. Chem. Eng. Data*, 17: 236 (1972). 112. Starling, K. E.: *Hydrocarbon Process.*, 50 (3): 101 (1971). 113. Starling, K. E.: paper presented at NGPA Annual Conv., March 17—19, 1970, Denver, Colo. 114. Starling, K. E., and M. S. Han: *Hydrocarbon Process.*, 51 (5): 129 (1972), 51 (6): 107 (1972). 115. Starling, K. E., and J. E. Powers: paper presented at 159th ACS Meet. Feb. 22—27, 1970, Houston, Tex. 116. Stiel, L. I.: *Chem. Eng. Sci.*, 27: 2109 (1972). 117. Stiel, L. I.: *Ind. Eng. Chem.*, 60 (5): 50 (1968). 118. Stipp, G. K., S. D. Bai, and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 19: 1227 (1973). 119. Storwick, T. S., and T. H. Spurling: *J. Phys. Chem.*, 72: 1821 (1968); Suh, K. W., and T. S. Storwick: *J. Phys. Chem.*, 71: 1450 (1967). 120. Su, G.-J., and C.-H. Chang: *Ind. Eng. Chem.*, 38: 802, 803 (1946).

121. Su, G. S., and D. S. Viswanath: *AIChE J.*, 11: 205 (1965). 122. Sugie, H., and B. C.-Y. Lu: *AIChE J.*, 17: 1068 (1971). 123. Suh, K. W., and T. S. Storwick: *J. Phys. Chem.*, 72: 1821 (1968). 124. Tarakad, R., and T. E. Daubert, Pennsylvania State University, University Park: private communication, Sept. 23, 1974. 125. «Technical Data Book, Petroleum Refining», American Petroleum Institute, 2d ed., Washington, D. C., 1971. 126. Tseng, J. K., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 17: 1283 (1971). 127. Tsionopoulos, C.: *AIChE J.*, 20: 263 (1974). 128. Tsionopoulos, C.: *AIChE J.*, 21: 827 (1975). 129. Tsionopoulos, C., and J. M. Prausnitz: *Cryogenics*, October 1969: 315. 130. Tyn, M. T., and W. F. Calus: *Processing*, 21 (4): 16 (1975).

131. Vera, J. H., and J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. J.*, 3: 1 (1972). 132. Vetere, A.: private communication, 1974. 133. Vogl, W. F., and K. R. Hall: *AIChE J.*, 16: 1103 (1970). 134. Weast, R. C.: «Handbook of Chemistry and Physics», 49th ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, 1968. 135. West, E. W., and J. H. Erbar: An Evaluation of Four Methods of Predicting the Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbon Systems, paper presented at 52nd Annu. Meet. NGPA, Dallas, Tex., March 26—28, 1973. 136. Wilson, G. M.: *Adv. Cryog. Eng.*, 9: 168 (1964), 11: 392 (1966). 137. Wilson, G. M.: 65th Natl. Meet., AIChE, Cleveland, May 4—7, 1969, pap. 15C. 138. Yamada, T.: *AIChE J.*, 19: 286 (1973). 139. Yamada, T., and R. D. Gunn: *J. Chem. Eng. Data*, 18: 234 (1973). 140. Yang, C.-L., and E. F. Yendall: *AIChE J.*, 17: 596 (1971).

141. Yen, L. C., and S. S. Woods: *AIChE J.*, 12: 95 (1966). 142. Заалишвили Ш. Д., Белоусова З. С. — Ж. физ. хим., 1964, № 38, с. 269. 143. Zudkevitch, D., and T. G. Kaufman: *AIChE J.*, 12: 577 (1966).

Глава 4

КОМБИНАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА ДЛЯ СМЕСЕЙ

4.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В гл. 3 дан обзор методов для расчета $P-V-T$ свойств газов и жидкостей. Для распространения этих методов на смеси они должны быть модифицированы включением дополнительной переменной состава. Практически во всех случаях это осуществляется путем выражения масштабных коэффициентов или констант уравнения состояния в виде функции состава. Предложено большое количество алгебраических соотношений, однако практически все они (см. раздел 4.9) могут быть выведены из одного общего выражения. Следует отметить, что правила, описываемые в этой главе, за одним единственным исключением [уравнение (4.8.1)], являются по существу эмпирическими и сформулированы в результате многочисленных проб и сравнений расчетных значений свойств смесей с экспериментальными. Данная глава посвящена обзору рекомендуемых правил смешения для всех методов определения $P-V-T$ свойств газов, описанных в гл. 3, который заканчивается обсуждением и сравнением результатов. Комбинационные правила для жидких смесей даны в разделе 4.10.

В гл. 5 обсуждаются термодинамические свойства как чистых веществ, так и смесей; в первом случае можно просто использовать константы, приводимые для каждого метода в гл. 3. Во втором случае параметры уравнений состояния должны рассчитываться отдельно для каждой смеси определенного состава.

4.2. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИНЦИПА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ СМЕСЕЙ

В разделе 3.3. обсуждались два метода, в которых используется принцип соответственных состояний. Коэффициент сжимаемости связывается с приведенной температурой, приведенным давлением и по уравнению (3.3.1) с фактором ацентричности. Для использования того же метода для смесей, необходимо сформулировать правила, связывающие псевдокритические постоянные смеси с составом. Известно большое количество таких правил [11, 15, 21].

Псевдокритическую температуру T_{cm} обычно с удовлетворительной точностью определяют как простую сумму мольных составляющих. Это правило часто называют правилом Кэя [13]:

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci}, \quad (4.2.1)$$

Сравнение значений T_{cm} , рассчитанных по уравнению (4.2.1), со значениями, определенными по другим, более сложным правилам, показывает, что разница обычно не превышает 2 %, если для всех компонентов выполняются условия

$$0,5 < \frac{T_{ci}}{T_{cm}} < 2; \quad 0,5 < \frac{P_{ci}}{P_{cm}} < 2$$

Определение псевдокритического давления как суммы мольных составляющих критических давлений компонентов обычно не дает удовлетворительных результатов за исключением тех случаев, когда компоненты имеют похожие критические давления или критические объемы. Наиболее простым правилом, дающим приемлемые результаты, является модифицированное правило Праусница и Ганна [18]

$$P_{cm} = \frac{R \left(\sum_i y_i Z_{ci} \right) T_{cm}}{\sum_i y_i V_{ci}} \quad (4.2.2)$$

Фактор ацентричности для смеси во всех случаях аппроксимируется как [12]

$$\omega_m = \sum_j x_j \omega_j \quad (4.2.3)$$

В соотношения (4.2.1)–(4.2.3) не включены параметры бинарных (или высших) взаимодействий. Поэтому эти правила смешения не всегда могут верно отображать свойства смесей. Тем не менее при использовании этих простых псевдокритических параметров часто достигаются удивительно хорошие результаты при определении свойств смесей методами, использующими принцип соответственных состояний.

Для смесей, состоящих из непохожих друг на друга компонентов, особенно, если один или несколько из них являются полярными и имеют тенденцию ассоциироваться в димеры и т. п., удовлетворительных результатов в расчете свойств смесей не достигается.

Если имеются экспериментальные данные по всем бинарным составляющим смеси, представляется разумным использовать такую информацию для модификации псевдокритических правил. Несмотря на то, что существуют широкие возможности выбора, один из подходов, заключающийся в преобразовании уравнения (4.2.1) из линейной в квадратную форму, наиболее часто оказывался успешным:

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j y_i y_j T_{c_{ij}} \quad (4.2.4)$$

$$\text{где } T_{c_{ii}} = T_{c_i}; \quad T_{c_{ij}} = k_{ij}^* \frac{(T_{c_i} + T_{c_j})}{2} \quad (4.2.5)^1)$$

Наилучшие значения k_{ij}^* получаются обратным пересчетом из экспериментальных данных методом последовательных приближений. Если принять k_{ij}^* равным 1, то уравнение (4.2.4) превращается в (4.2.1). Имея значения k_{ij}^* для всех возможных пар компонентов, можно рассчитывать свойства многокомпонентной смеси. В табл. 4.3 приведены значения k_{ij}^* для многих пар веществ [1].

Однако от такого подхода не следует ожидать слишком много. Во-первых, уравнение (4.2.5), возможно, и не самое лучшее для выражения $T_{c_{ij}}$. С точки зрения молекулярной теории гораздо легче оправдать использование среднего геометрического из T_{c_i} и T_{c_j} . Во-вторых, не учитываются параметры тройных или более высоких взаимодействий. В-третьих, не стоит, по-видимому, слишком полагаться на то, что для данной бинарной смеси имеется единственное значение k_{ij}^* , которое при этом не является функцией состава, температуры или давления. Только опыт может придать уверенность в использовании подходов подобного sorta.

Далее рассмотрим, как аналитические уравнения состояния, упоминавшиеся в гл. 3, могут быть модифицированы для смесей.

4.3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕДЛИХА — КВОНГА

Для уравнения Редлиха—Квонга в оригинальном виде, представленного в разделе 3.5, параметры A^* и B^* , выражаемые уравнениями (3.5.7) и (3.5.8), должны быть определены для смесей. Как предлагается в первоисточнике

$$A_m^{*1/2} = \sum_j y_j A_j^{*1/2} \quad (4.3.1)$$

$$B_m^* = \sum_j y_j B_j^* \quad (4.3.2)$$

¹⁾ В некоторых статьях $T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} (1 - k_{ij})$. Ясно, что k_{ij}^* и k_{ij} не одно и то же, хотя они могут быть легко соотнесены друг с другом.

ТАБЛИЦА 4.1. Функции F_m в уравнении (4.3.6)

Уравнение	F_m
Редлиха—Квонга в оригинале	$\frac{\left[\sum_j y_j \left(T_{c_j} / T_{r_j}^{1.5} P_{c_j} \right)^{1/2} \right]^2}{\sum_j y_j (T_{c_j} / P_{c_j})}$
Вильсона	$\sum_j y_j F_j$ F_j определяется по уравнению (3.5.13)
Барне—Кинга	$\frac{\sum_i \sum_j y_i y_j [(T_{c_i} / P_{c_i} + T_{c_j} / P_{c_j}) F_{ij} / 2]}{\sum_j y_j (T_{c_j} / P_{c_j})}$ $F_{ij} = 1 + (0.9 + 1.21 \omega_{ij}) \left[\left(\frac{T}{T_{c_{ij}}} \right)^{-1.5} - 1 \right]$ $\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}$ $T_{c_{ij}}$ — критическая температура взаимодействия, полученная обратным пересчетом из экспериментальных данных или по правилу, подобному уравнению (4.2.5)
Соаве	$\frac{\sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) [(T_{c_i} T_{c_j} / P_{c_i} P_{c_j}) F_i F_j]^{1/2}}{\sum_j y_j T_{c_j} / P_{c_j}}$ F_i, F_j — определяются по уравнению (3.5.15); параметр взаимодействия \bar{k}_{ij} равен приблизительно нулю для углеводород-углеводородных пар; для нескольких других систем значения \bar{k}_{ij} представлены в табл. 4.2.

При допущении, что Ω_a и Ω_b — константы [как в уравнениях (3.5.4) и (3.5.5)], уравнения (4.3.1) и (4.3.2) делают возможным прямое использование соотношений (3.5.7) и (3.5.8) для определения A_m^* и B_m^* , если псевдокритические температуры и давление смеси определены как

$$T_{cm} = \left\{ \frac{\left[\sum_j y_j \left(T_{c_j}^{5/2} / P_{c_j} \right)^{1/2} \right]^2}{\sum_j y_j (T_{c_j} / P_{c_j})} \right\}^{2/3} \quad (4.3.3)$$

$$P_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_j y_j (T_{c_j} / P_{c_j})} \quad (4.3.4)$$

ТАБЛИЦА 4.2. Значения k_{ij} для модификации уравнения Редлиха—Квонга, разработанной Соаве [8]

	Двуокись углерода	Сероуглерод	Азот	Окись углерода
Метан	0,12	0,08	0,02	—0,02
Этилен	0,15	0,07	0,04	
Этан	0,15	0,07	0,06	
Пропилен	0,08	0,07	0,06	
Пропан	0,15	0,07	0,08	
Изобутан	0,15	0,06	0,08	
н-Бутан	0,15	0,06	0,08	
Изопентан	0,15	0,06	0,08	
н-Пентан	0,15	0,06	0,08	
н-Гексан	0,15	0,05	0,08	
н-Гептан	0,15	0,04	0,08	
н-Октан	0,15	0,04	0,08	
н-Нонан	0,15	0,03	0,08	
н-Декан	0,15	0,03	0,08	
н-Ундекан	0,15	0,03	0,08	
Двуокись углерода	..	0,12	..	—0,04
Циклогексан	0,15	0,03	0,08	
Метилциклогексан	0,15	0,03	0,08	
Бензол	0,15	0,03	0,08	
Толуол	0,15	0,03	0,08	
o-Ксиол	0,15	0,03	0,08	
m-Ксиол	0,15	0,03	0,08	
n-Ксиол	0,15	0,03	0,08	
Этилбензол	0,15	0,03	0,08	

Те же псевдокритические правила применимы к модификации уравнения Редлиха—Квонга, сделанной Греем, Рентом и Зудкевичем, и могут использоваться для расчета T_{rm} и P_{rm} в уравнении (3.5.10) для определения ΔZ_m . В этом соотношении

$$\omega_m = \sum_j y_j \omega_j \quad (4.3.5)$$

Модификация уравнения Редлиха—Квонга, описываемая соотношением (3.5.11), для смесей будет иметь вид

$$Z_m = \frac{V_m}{V_m - b_m} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{b_m}{V_m + b_m} F_m \quad (4.3.6)$$

где Ω_a и Ω_b определены уравнениями (3.5.4) и (3.5.5). Все авторы рекомендуют

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (4.3.7)$$

где b_i дается уравнением (3.5.3), т. е.

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.3.8)$$

Коэффициент F_m выражается различными способами. В табл. 4.1 представлены рекомендуемые выражения для F_m применительно к оригинальному уравнению Редлиха—Квонга и модификациям Вильсона [27], Барне—Кинга [2] и Соаве [4, 22].

4.4. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БАРНЕРА — АДЛЕРА

Это уравнение состояния описано в разделе 3.6. Чтобы использовать его для смесей, необходимо связать P_{c_m} , T_{c_m} и ω_m с составом. Для этого рекомендуются следующие уравнения

$$T_{c_m} = \sum_i \sum_j x_i y_j T_{c_{ij}} \quad (4.4.1)$$

$$T_{c_{ij}} = k_{ij}^* \frac{(T_{c_i} + T_{c_j})}{2} \quad (4.4.2)$$

$$V_{c_m} = \sum_i \sum_j y_{ij} V_{c_{ij}} \quad (4.4.3)$$

$$V_{c_{ij}} = \left(\frac{V_{c_i}^{1/3} + V_{c_j}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.4.4)$$

$$P_{c_m} = \frac{R Z_{c_m} T_{c_m}}{V_{c_m}} \quad (4.4.5)$$

$$Z_{c_m} = 0,291 - 0,08\omega_m \quad (4.4.6)$$

$$\omega_m = \sum_j y_j \omega_j \quad (4.4.7)$$

Величины T_{c_m} и P_{c_m} определяются прямым расчетом, если известны значения k_{ij}^* для всех возможных пар. Эти параметры k_{ij}^* характеризуют бинарное взаимодействие компонентов $i-j$, а не сами компоненты i или j по отдельности. Все эти параметры являются родственными соответствующим параметрам взаимодействия, впервые предложенным Чью и Праусниром [6]. В табл. 4.3 приводится ряд значе-

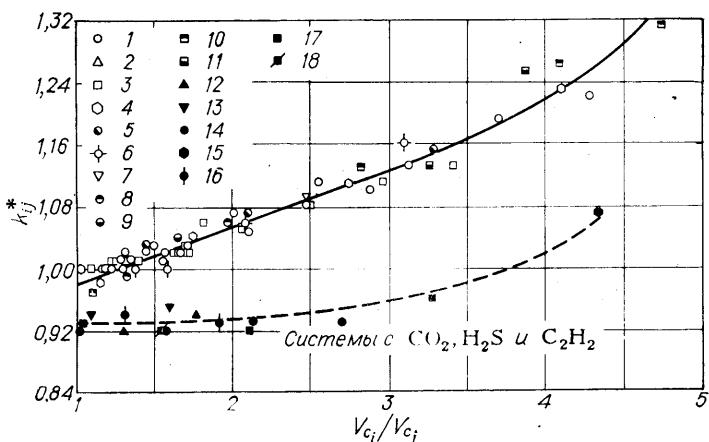


Рис. 4.1. Зависимость псевдокритических температурных коэффициентов взаимодействия от отношения критических мольных объемов [1]:

1 — парафин — парафин; 2 — олефин — олефин; 3 — парафин — олефин; 4 — парафин — ароматический углеводород; 5 — олефин — ароматический углеводород; 6 — парафин — циклопарафин; 7 — олефин — циклопарафин; 8 — аргон — парафин; 9 — аргон — олефин; 10 — азот — парафин; 11 — азот — олефин; 12 — ацетилен — парафин; 13 — ацетилен — олефин; 14 — двуокись углерода — парафин; 15 — двуокись углерода — ароматический углеводород; 16 — двуокись углерода — олефин; 17 — сероводород — парафин; 18 — сероводород — двуокись углерода.

ТАБЛИЦА 4.3. Значения k_{ij}^* по Барнеру и Квинлану [1]

Компонент			Компонент		
i	j	k_{ij}^*	i	j	k_{ij}^*
Метан	Этилен	1,01	n - или Изобутан	Изобутан	1,00
	Этан	1,03		n -Пентан	1,00
	Пропилен	1,06		Изопентан	1,00
	Пропан	1,07		n -Гексан	1,02
	n -Бутан	1,11		n -Гептан	1,03
	Изобутан	1,11		Циклогексан	1,01
	n -Пентан	1,15		Изопентан	1,00
	Изопентан	1,15		n -Гексан	1,00
	n -Гексан	1,19		n -Гептан	1,01
	n -Гептан	1,22		n -Октан	1,02
	Циклогексан	1,16		Циклогексан	1,00
	Нафталин	1,23		n -Гептан	1,00
	n -Гексан			n -Гептан	1,01
Этилен	Этан	1,00		n -Октан	1,01
	Пропилен	1,02		Толуол	0,98
	Пропан	1,02	Циклогексан	n -Гептан	1,00
	n -Бутан	1,05		n -Октан	1,00
	Изобутан	1,05		Толуол	0,99
	n -Пентан	1,08		n -Гептан	1,01
	Изопентан	1,08		Азот	0,97
	n -Гексан	1,11		Метан	1,01
	Циклогексан	1,09		Этилен	1,02
	n -Гептан	1,13		Этан	1,13
	Бензол	1,07		n -Бутан	1,13
	Нафталин	1,15		1-Пентан	1,13
				1-Гексен	1,25
Этан	Пропилен	1,01		n -Гексан	1,26
	Пропан	1,01		n -Гептан	1,31
	n -Бутан	1,03		n -Октан	1,34
	Изобутан	1,03	Аргон	Кислород	0,99
	n -Пентан	1,05		Азот	0,99
	Изопентан	1,05		Этилен	0,94
	n -Гексан	1,08		Этан	0,92
	n -Гептан	1,10		Пропилен	0,93
	Циклогексан	1,06		Пропан	0,93
	Бензол	1,04		n -Бутан	0,93
	Нафталин	1,11		Нафталин	1,07
Пропилен	Пропан	1,00			
	n -Бутан	1,01	Сернистый водород	Метан	0,93
	Изобутан	1,01		Этан	0,92
	n -Пентан	1,02		Пропан	0,92
	Изопентан	1,03		n -Пентан	0,96
	Бензол	1,03		Двуокись углерода	0,92
Пропан	n -Бутан	1,01	Ацетилен	Этилен	0,94
	Изобутан	1,01		Этан	0,92
	n -Пентан	1,01		Пропилен	0,95
	Изопентан	1,02		Пропан	0,94
	Бензол	1,00			
			Хлористый водород	Пропан	0,88

ний параметров k_{ij}^* [1], которые были получены обратным пересчетом из параметров Чью—Прауснича. Большинство значений k_{ij}^* близко к единице. Тем не менее даже небольшое отклонение этих значений от единицы может весьма ощутимо отразиться на величине рассчитываемого свойства.

Для учета взаимодействия пар простых компонентов k_{ij}^* может быть приближенно скоррелировано с отношением критических объемов чистых i и j , как это показано на рис. 4.1. Величина k_{ij}^* предполагается независимой от температуры, давления и состава. Для случаев, когда табл. 4.3 не содержит соответствующего значения и не может быть использован график на рис. 4.1, следует принять какое-либо значение k_{ij}^* или получить по крайней мере несколько экспериментальных $P-V-T$ значений, по которым может быть определено k_{ij}^* .

Когда $y_A \rightarrow 1$, то P_{cm} не обязательно приходит к P_{c_A} чистого компонента А, поскольку $Z_{c_A} = 0,291 - 0,08\omega_A$.

4.5. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СУГИ — ЛЮ

Для уравнения состояния Суги—Лю, о котором шла речь в разделе 3.7 и основные характеристики которого даны в табл. 3.5, предложены следующие правила для определения T_{cm} , ρ_{cm} и Z_{cm} :

$$T_{cm} = \left\{ \frac{\left[\sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k'_{ij}) \left(T_{c_i}^{2,5} / P_{c_i} \right) \left(T_{c_j}^{2,5} / P_{c_j} \right) \right]^{1/2}}{\sum_j y_j \left(T_{c_j} / P_{c_j} \right)} \right\}^{2/3} \quad (4.5.1)$$

$$\rho_{cm} = \frac{T_{cm}}{\sum_j (y_j T_{c_j} / P_{c_j})} \quad (4.5.2)$$

$$\omega_m = \sum_j y_j \omega_j \quad (4.5.3)$$

$$Z_{cm} = 0,291 - 0,080\omega_m \quad (4.5.4)$$

Параметром бинарного взаимодействия в этом случае является k'_{ij} , значение которого обычно близко к нулю. Связь его с параметром k_{ij}^* в уравнении Барнера—Адлера далеко не проста. Значений k'_{ij} практически не имеется, и эту величину следует либо принимать равной нулю, либо определять по экспериментальным данным. Если k'_{ij} предполагается равным нулю, то правила для псевдокритических температуры и давления сводятся к соответствующим правилам для уравнения Редлиха—Квонга в оригинальном виде, т. е. уравнения (4.3.3) и (4.3.4).

4.6. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ БЕНЕДИКТА — ВЕББА — РУБИНА

Уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина представлено в разделе 3.8. Авторы предложили связывать все восемь констант с составом уравнениями вида

$$\chi_m = \left(\sum_j y_j \chi_j^{1/r} \right)^r \quad (4.6.1)$$

Предложенные значения r для каждой константы Бенедикта—Вебба—Рубина были следующие

Константа (χ)	r	Константа (χ)	r
B_0	1	b	3
A_0	2	c	3
C_0	2	α	3
a	3	γ	2

Несмотря на то, что эти простые правила смешения использовались во многих работах, все же с целью повышения точности и расширения применимости уравнения предлагались различные их модификации. Штотлер и Бенедикт [25], Орай [16], Гуньони и др. [10], а также Бишной и Робинсон [3] показали, что правило для A_0 может быть переделано в

$$A_{0m} = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij} A_{0i}^{1/2} A_{0j}^{1/2} \quad (4.6.2)$$

Если параметр L_{ij} равен единице, то уравнение (4.6.2) превращается в правило смешения для уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина в оригинальном виде. Отклонения L_{ij} от единицы становятся более важными для смесей при низких температурах. Гуньони и др. [10] определили значения L_{ij} для смесей CO₂ — этан. При этом было найдено, что L_{ij} является слабой функцией температуры и его значения меняются от 0,87 при 10 °C до 0,82 при —57 °C. Тем не менее обычно этот параметр считается независимым от температуры, давления и состава. Приблизительные значения L_{ij} могут быть получены приравниванием L_{ij} к $1 - k_{ij}$, где k_{ij} — параметр взаимодействия, предложенный Чю и Праусницием [6]. Другие авторы [3, 24, 25] предлагали модификации оригинальных правил смешения Бенедикта—Вебба—Рубина, которые, однако, не получили распространения, за исключением уравнения (4.6.2).

Для модификации уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина, разработанной Ли и Кеслером (см. раздел 3.9), правила смешения выражаются уравнениями

$$T_{cm} = \frac{1}{8V_{cm}} \sum_i \sum_j y_i y_j \left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3 \left(T_{ci} V_{cj} \right)^{1/2} \quad (4.6.3)$$

$$V_{cm} = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j y_i y_j \left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)^3 \quad (4.6.4)$$

$$V_{ci} = \frac{(0,2905 - 0,085\omega_i)RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.6.5)$$

$$\omega_m = \sum_i y_i \omega_i \quad (4.6.6)$$

$$P_{cm} = \frac{(0,2905 - 0,085\omega_m) RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (4.6.7)$$

Эти же правила используются и тогда, когда значения волюметрических характеристик определяются по табл. 3.1 и 3.2. Проверка проводилась только на смесях углеводородов.

4.7. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЛИ — ЭРБАРА — ЭДМИСТЕРА

Уравнение состояния Ли, Эрбара и Эдмистера, представленное в разделе 3.10, разработано ими первоначально применительно к смесям паров углеводородов. Константы этого уравнения для чистых веществ даются зависимостями (3.10.1) — (3.10.4). Комбинационные правила для смесей представлены в табл. 4.4.

ТАБЛИЦА 4.4. Правила смешения Ли, Эрбара и Эдмистера

$$b_m = \sum_j y_j b_j \quad (4.7.1)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \alpha_{ij} (a_i a_j)^{1/2} \quad (4.7.2)$$

$$c_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \beta_{ij} (c_i c_j)^{1/2} \quad (4.7.3)$$

$$\beta_{ij} = \left[\frac{T_{ci} + T_{cj}}{2 (T_{ci} T_{cj})^{1/2}} \right]^{m_1}; \quad \alpha_{ij} = \beta_{ij}^{m_2} \quad (4.7.4)$$

$$m_1 = \begin{cases} -0,3 & \text{если } i \text{ или } j \text{ H}_2 \\ 2,0, & \text{если ни } i, \text{ ни } j \text{ не H}_2, \text{ CO}_2, \text{ N}_2 \text{ или CH}_4 \\ 0, & \text{если } i \text{ или } j \text{ не H}_2, \text{ CO}_2, \text{ N}_2 \text{ или CH}_4 \end{cases}$$

$$m_2 = \begin{cases} -1,1, & \text{если } i \text{ или } j \text{ H}_2 \\ -0,8, & \text{если ни } i, \text{ ни } j \text{ не H}_2 \text{ или CO}_2 \\ 0, & \text{если } i \text{ или } j \text{ не H}_2 \text{ или CO}_2 \end{cases}$$

4.8. ВТОРЫЕ ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ СМЕСЕЙ

Усеченное вириальное уравнение, представленное в разделе 3.11, представляет собой единственное уравнение для реальных газов, для которого известно точное соотношение для коэффициентов смеси:

$$B_m = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (4.8.1)$$

Например, для смеси трех компонентов 1, 2 и 3

$$B_m = y_1^2 B_1 + y_2^2 B_2 + y_3^2 B_3 + 2y_1 y_2 B_{12} + 2y_1 y_3 B_{13} + 2y_2 y_3 B_{23} \quad (4.8.2)$$

Вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов B_1 , B_2 , B_3 могут быть найдены способами, описанными в разделе 3.11 [например, уравнения (3.11.3) — (3.11.5)], по критическим температурам, критическим давлениям и факторам ацентричности для чистых веществ. Для определения вириального коэффициента взаимодействия для смеси по уравнению (3.11.3) необходимо принять какие-либо правила для расчета $T_{c_{ij}}$, $P_{c_{ij}}$ и ω_{ij} . Эта задача рассматривалась с теоретической точки зрения Леландом и Чеппелиром [15], а также Рамайя и Стилом [20]. Для типовых инженерных расчетов применительно к нормальным газам и жидкостям полезны следующие простые правила [17, 26]:

$$T_{c_{ij}} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (4.8.3)$$

$$V_{c_{ij}} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.8.4)$$

$$Z_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_i} + Z_{c_j}}{2} \quad (4.8.5)$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (4.8.6)$$

$$P_{c_{ij}} = \frac{Z_{c_{ij}} R T_{c_{ij}}}{V_{c_{ij}}} \quad (4.8.7)$$

Возможно, эти соотношения надежны только для молекул, которые не сильно отличаются друг от друга по размеру и химической структуре. В первом приближении константа бинарного взаимодействия может быть принята равной нулю. Опубликован список этих констант для целого ряда бинарных систем [6]. Рекомендованы также модифицированные критические константы для случаев, когда пары молекул содержат квантовый газ (H_2 , He или Ne).

4.9. ПРАВИЛА СМЕШЕНИЯ

Авторы не намерены рассматривать какую-либо теорию, которая может обосновать форму правил смешения, представленных в этой главе. Такая тематика достаточно хорошо освещена в литературе [15, 21]. Обычно приходят к выводу, что если имеется возможность связать параметр взаимодействия в уравнении состояния в физическом его смысле с величиной, которая зависит от объемов i и j , то она будет иметь вид

$$Y_{ij}^{1/3} = \frac{Y_i^{1/3} + Y_j^{1/3}}{2} \quad (4.9.1)$$

где Y пропорционально V . Это соотношение основывается на предположении, что молекулярный диаметр взаимодействия есть среднее арифметическое молекулярных диаметров i и j :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (4.9.2)$$

Если Y пропорционально σ^3 , то получаем уравнение (4.9.1).

Подобным образом, если какая-либо константа отражает энергию притяжения во взаимодействии или является ей пропорциональной, то из теории следует, правда, очень приближенно, что

$$W_{ij} = (W_i W_j)^{1/2} \quad (4.9.3)$$

где W пропорционально энергии.

Энергию взаимодействия очень часто связывают с критической температурой, поэтому уравнение (4.9.3) обычно встречается в комбинационных правилах смешения для $T_{c_{ij}}$ [например, уравнение (4.8.3)].

В дополнение к этим грубым правилам необходимо заметить, что теория дает второй вириальный коэффициент для смеси B_m в виде квадратичного разложения по мольной доле [см. уравнение (4.8.1)], а третий вириальный коэффициент для смеси — как кубическое разложение и т. д. Такие выражения вдохновили многих исследователей на формулирование комбинационных правил, которые подходят под вириальное разложение для смеси.

Например, предположим, что кто-то хочет выразить параметр смеси Q_m как среднеквадратичную по составу величину:

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j Q_{ij} \quad (4.9.4)$$

Такие члены, как Q_{ii} и Q_{jj} , включают только свойства чистых компонентов. Трудности возникают, когда рассматривается параметр Q_{ij} . Если этот параметр приравнивается среднеарифметическому, то

$$Q_m = \sum_j y_j Q_j; \quad Q_{ij} = \frac{Q_i + Q_j}{2} \quad (4.9.5)$$

Если же Q_{ij} считают средним геометрическим значением, то

$$Q_m = \left(\sum_j y_j Q_j^{1/2} \right)^2; \quad Q_{ij} = (Q_i Q_j)^{1/2} \quad (4.9.6)^1)$$

Уравнения (4.9.5) и (4.9.6) являются частными случаями уравнения (4.6.1). В описанных выше методах имеется много примеров уравнений как вида (4.9.5), так и вида (4.9.6). Для введения эмпирически определяемых параметров бинарного взаимодействия имеется большой выбор возможностей. Две самых очевидных состоят в определении величин

$$Q_{ij} = L_{ij}^* \frac{Q_i + Q_j}{2} \quad (4.9.7)$$

и

$$Q_{ij} = L_{ij}^{**} (Q_i Q_j)^{1/2} \quad (4.9.8)$$

С уравнениями (4.9.4) и (4.9.7)

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij}^* \frac{Q_i + Q_j}{2} \quad (4.9.9)$$

Для бинарной смеси компонентов 1 и 2 уравнение (4.9.9) принимает вид

$$Q_m = y_1^2 Q_1 + y_2^2 Q_2 + L_{12}^* y_1 y_2 (Q_1 + Q_2) \quad (4.9.10)$$

и, если $L_{12}^* = 1,0$, уравнение (4.9.10) превращается в уравнение (4.9.5).

При использовании уравнений (4.9.4) и (4.9.8)

$$Q_m = \sum_i \sum_j y_i y_j L_{ij}^{**} Q_i^{1/2} Q_j^{1/2} \quad (4.9.11)$$

Для смеси двух компонентов 1 и 2 уравнение (4.9.11) принимает вид

$$Q_m = y_1^2 Q_1 + y_2^2 Q_2 + 2L_{12}^{**} Q_1^{1/2} Q_2^{1/2} \quad (4.9.12)$$

Уравнение (4.9.11) может быть проиллюстрировано квадратичным правилом Бенедикта—Вебба—Рубина [уравнение (4.6.2)]. При $L_{12}^* = 1,0$ возвращаемся к уравнению (4.9.6).

До сих пор обсуждение касалось только способов объяснения уравнения (4.9.4). В некоторых случаях для описания свойства смеси выбирают, однако, кубическую форму разложения:

$$Q_m = \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k Q_{ijk} \quad (4.9.13)$$

Если для всех i, j, k

$$Q_{ijk} = (Q_i Q_j Q_k)^{1/3} \quad (4.9.14)$$

то получается уравнение (4.6.1) с $r = 3$. Если было выбрано среднеарифметическое, то все равно получается уравнение (4.6.1), но с $r = 1$. Правда, параметры тройного взаимодействия используются редко (см. тем не менее, [14]).

¹⁾ Эта форма имеет смысл только, если все $Q > 0$.

В общем случае, когда Q_m выражают как

$$Q_m = \sum_1 \cdots \sum_n y_1 \cdots y_n Q_{1 \cdots n} \quad (4.9.15)$$

при

$$Q_{1 \cdots n} = \prod_i^n Q_i^{1/n} \quad (4.9.16)$$

то получается уравнение (4.6.1) с $r = n$. Однако, если

$$Q_{1 \cdots n} = \frac{\sum_i^n Q_i}{n} \quad (4.9.17)$$

то Q_m может быть определено в виде простой суммы мольных составляющих.

В заключение важно отметить, что все правила смешения, предложенные в этой главе, являются эмпирическими и большинство из них есть ничто иное как упрощенные формы уравнений (4.9.4) или (4.9.13). Использование того или иного правила в каждом случае может быть оправдано путем сравнения расчетных значений свойств с экспериментальными. Такие сравнения приводятся далее в гл. 5. В общем, введение параметров бинарного взаимодействия в правила смешения для уравнений состояния часто не является важным, особенно когда определяются суммарные свойства смеси, такие как V_m , H_m . Однако эти параметры могут становиться очень важными при расчете парциальных мольных свойств. Эта важность усиливается при определении парциальных мольных свойств компонента, мольная доля которого в смеси мала.

4.10. ПРАВИЛА СМЕШЕНИЯ ДЛЯ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ

Для смесей жидкостей, молекулы которых не сильно отличаются друг от друга, при умеренных давлениях хорошие результаты дает использование закона Амага

$$V_m^L = \sum_j x_j V_j^L \quad (4.10.1)$$

где V_j^L — мольный объем чистой жидкости j при температуре смеси.

Для использования корреляций плотности чистых жидкостей, приводимых в разделе 3.15, применительно к смесям должны быть выбраны соответствующие псевдокритические параметры. Для метода Ганна—Ямады до сих пор никаких правил смешения не разработано. При применении корреляции Йена—Вудса [уравнения (3.15.8)—(3.15.17)] T_{cm} , V_{cm} и Z_{cm} следует определять как суммы соответствующих мольных составляющих, а для P_{cm} использовать уравнение (4.2.2).

Если при низких температурах эти простые правила смешения часто дают удовлетворительные результаты, то вблизи истинной критической точки смеси возникают проблемы. Данные псевдокритические значения не являются истинными критическими значениями, хотя в истинной критической точке $V^L \rightarrow V_{cm}$ (истинному). Эти обстоятельства не отражены в методе Йена—Вудса, если используются только псевдокритические параметры.

Проблема критической точки была учтена в корреляциях плотности жидкостей, разработанных Чью и Праусницием, а также Ликманом, Эккертом и Праусницием [см. уравнения (3.15.18)—(3.15.21)]. Псевдокритическая температура определяется как

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j T_{cij} \quad (4.10.2)$$

где Φ_i — объемная доля, определяемая соотношением

$$\Phi_i = \frac{x_i V_{c_i}}{\sum_j x_j V_{c_j}} \quad (4.10.3)$$

и

$$T_{c_{ij}} = (1 - k_{ij}^L) (T_{c_i} T_{c_j})^{1/2} \quad (4.10.4)$$

k_{ij}^L — параметр бинарного взаимодействия, который следует определять по экспериментальным данным, хотя для парафиновых смесей [7] он может быть скоррелирован со значениями критических объемов чистых компонентов. Обычно k_{ij}^L имеет значения от 0 до 0,2.

Рассматриваются два диапазона. Для одного $T_{r_m} = T/T_{c_m} < 0,93$, для другого $1,0 > T_{r_m} > 0,93$. При $T_{r_m} < 0,93$ уравнения (3.15.18)–(3.15.21) используются так же, как и для чистых веществ, причем значения T_{c_m} определяются из выражений (4.10.2)–(4.10.4) и

$$\frac{1}{\rho_{c_m}} = V_{c_m} = \sum_j x_j V_{c_j} \quad (4.10.5)$$

$$\omega_m = \sum_j \Phi_j \omega_j \quad (4.10.6)$$

При $T_{r_m} > 0,93$ для гарантии, что при $T_{r_m} = 1,0$ и $V_{r_m} = 1,0$, введены скорректированные псевдокритические температуры и давления:

$$T'_{c_m} = T_{c_m} + (T_{c_T} - T_{c_m}) D(T'_{r_m}) \quad (4.10.7)$$

$$V'_{c_m} = V_{c_m} + (V_{c_T} - V_{c_m}) D(T'_{r_m}) \quad (4.10.8)$$

Здесь T_{c_m} и V_{c_m} — псевдокритические значения, определяемые уравнениями (4.10.2) и (4.10.5); T_{c_T} и V_{c_T} — истинные критические температуры и объемы смеси; $D(T'_{r_m})$ — функция отклонения, выраженная через значения T'_{r_m} :

$$D(T'_{r_m}) = \begin{cases} 0 & \text{при } T'_{r_m} < 0,93 \\ 1,0 & \text{при } T'_{r_m} = 1,0 \\ \exp \left[\left(T'_{r_m} - 1 \right) \left(2901,01 - 5738,92 T'_{r_m} + 2849,85 T'^2_{r_m} + \frac{1,74127}{1,01 - T'_{r_m}} \right) \right] & \text{при } 0,93 < T'_{r_m} < 1,0 \end{cases} \quad (4.10.9)$$

Уравнение (4.10.7) решается относительно T'_{c_m} методом последовательных приближений. Методы определения истинных свойств смеси T_{c_T} и V_{c_T} рассматриваются в гл. 5. Результаты расчета удельных объемов жидкости вблизи критической точки чувствительны к величинам T_{c_T} , что легко объяснимо, поскольку в этом диапазоне объем жидкости резко меняется с температурой.

Предлагались методы, в которых уравнение Рекета для плотности жидкости распространяли на углеводородные смеси [19, 23]. Чиу и др. [5] предложили отличающиеся от других корреляцию между приведенной плотностью и приведенной температурой, но использовали при этом идентичные правила смешения для псевдокритической температуры. Эти соотношения ограничены в применении

углеводородными системами при низких температурах, причем весьма удаленных от критической точки.

Вон и Праусниц [29] указывают, что закон Кайете и Матиаса для перпендикулярных диаметров может быть распространен на смеси путем выражения среднего арифметического из значений плотностей паровой и жидкой фаз смеси в виде линейной функции давления в диапазоне от низких давлений до критической точки смеси.

Габбинс [9] сделал обзор теории смесей простых жидкостей с упором на пертрубационные методы.

Рекомендации. Для аппроксимации объемов жидких смесей от низких до умеренных давлений обычно бывает достаточно закона Амага [уравнение (4.10.1)]. Согласно этому закону, при смешении двух или более жидкостей при постоянных температуре и давлении объемы аддитивны. Хотя при температурах, значительно превышающих точку кипения, или при наличии в смеси полярных компонентов, могут возникать значительные ошибки [28].

Более точный метод расчета плотностей смесей жидкостей, применимый в широких интервалах температуры и давления (вплоть до критической точки) основан на использовании уравнений (3.15.18)–(3.15.21), а также (4.10.2)–(4.10.9), которые описывают модификацию метода применительно к смесям. Для пользования этим методом необходимо знать критические свойства чистых компонентов. В случае использования метода при приведенных температурах, превышающих 0,93, должна быть известна истинная критическая температура смеси. Наконец, для точных расчетов надо располагать значениями параметра бинарного взаимодействия k_{ij}^L [уравнение (4.10.4)]. В настоящее время этот параметр может быть заранее предсказан только для смесей алифатических углеводородов [7]. Для приближенного определения этого параметра для смесей других жидкостей весьма полезным может оказаться даже ограниченный объем экспериментальной информации.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A^* — параметр Редлиха — Квонга [см. уравнение (3.5.7)]

b — параметр Редлиха — Квонга [см. уравнение (4.3.8)]

B — второй виральный коэффициент

B^* — параметр Редлиха — Квонга [см. уравнение (3.5.8)]

$D(T'_m)$ — функция отклонения в уравнениях (4.10.7)–(4.10.9)

F — параметр Редлиха — Квонга [см. уравнение (4.3.6)]

H — энталпия

L_{ij} — параметр взаимодействия для коэффициента A_0 в уравнении состояния Бенедикта — Вебба — Рубина

P — давление; P_c — критическое давление; P_r — приведенное давление; P_{cm} — псевдокритическое давление смеси

Q — обобщенное свойство

R — универсальная газовая постоянная

T — температура; T_c — критическая температура; T_r — приведенная температура;

T_c — истинная критическая температура смеси; T_{cm} — псевдокритическая температура смеси

V — объем; V_c — критический объем; V_r — приведенный объем; V_i — истинный критический объем смеси; V_{cm} — псевдокритический объем смеси

W — обобщенный энергетический параметр

y_j — мольная доля компонента

Y — обобщенный объемный параметр

Z_c — критический коэффициент сжимаемости

Греческие

α_{ij} — параметр Ли — Эрбара — Эдмистера

β_{ij} — параметр Ли — Эрбара — Эдмистера

σ — характеристический размер молекулы

Φ_j — объемная доля компонента j , определяемая уравнением (4.10.3)

χ — обобщенный параметр Бенедикта — Вебба — Рубина

ω — фактор ацентричности

Верхний индекс

L — жидкость

Нижние индексы

j — компонент *j*
ij — взаимодействие между *i* и *j*
m — смесь

ЛИТЕРАТУРА

1. Barner, H. E., and C. W. Quinlan: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **9**: 407 (1969).
2. Barnés, F. J.: Ph. D. thesis, Department of Chemical Engineering, University of California, Berkeley, 1973; C. J. King, personal communication, 1974. 3. Bishnoi, P. R., and D. B. Robinson: *Can. J. Chem. Eng.*, **50**: 101, 506 (1972). 4. Chaudron, J., L. Asselineau, and H. Renon: *Chem. Eng. Sci.*, **28**: 1991 (1973). 5. Chiu, C.-H., C. Hsi, J. A. Rutherford, and B. C.-Y. Lu: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**: 751 (1973). 6. Chuah, P. L., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**: 492 (1967). 7. Chuah, P. L., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **13**: 1099 (1967). 8. Erbar, J. H.: personal communication, 1973. 9. Gubbins, K. E.: *AIChE J.*, **19**: 684 (1973). 10. Guignoni, R. J., J. W. Eldridge, V. C. Okay, and T. J. Lee: *AIChE J.*, **20**: 357 (1974).
11. Gunn, R. D.: *AIChE J.*, **18**: 183 (1972). 12. Joffe, J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 532 (1971). 13. Kay, W. B.: *Ind. Eng. Chem.*, **28**: 1014 (1936). 14. Lee, B. I., J. H. Erbar, and W. C. Edmister: *AIChE J.*, **19**: 349 (1973), *Chem. Eng. Progr.*, **68** (9): 83 (1972). 15. Leland, T. W., Jr., and P. S. Chapplepear: *Ind. Eng. Chem.*, **60** (7): 15 (1968). 16. Orye, R. V.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **8**: 579 (1969). 17. Prausnitz, J. M.: «Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria,» pp. 128—129, Prentice-Hall, New York, 1969. 18. Prausnitz, J. M., and R. D. Gunn: *AIChE J.*, **4**: 430, 494 (1958). 19. Rackett, H. G.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**: 308 (1971). 20. Ramaiyah, V., and L. I. Stiel: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **11**: 501 (1972), **12**: 305 (1973).
21. Reid, R. C., and T. W. Leland, Jr.: *AIChE J.*, **11**: 228 (1965), **12**: 1227 (1966).
22. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**: 1197 (1972). 23. Spencer, C. F., and R. P. Danner: *J. Chem. Eng. Data*, **18**: 230 (1973). 24. Starling, K. E., and J. E. Powers: paper presented at 159th ACS Meet., Houston, Tex., Feb. 22—27, 1970. 25. Stotler, H. H., and M. Benedict: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **49** (6): 25 (1953). 26. Vetere, A.: personal communication, 1973. 27. Wilson, G. M.: *Adv. Cryog. Eng.*, **9**: 168 (1964), **11**: 392 (1966). 28. Winnick, J., and J. Kong: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**: 292 (1974). 29. Won, K. W., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **20**: 200 (1974).

Глава 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

5.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В этой главе сначала вводятся соотношения для расчета энергий Гиббса и Гельмольца, энталпии, энтропии и коэффициента фугитивности. Эти соотношения используются затем совместно с уравнениями состояния (см. гл. 3) для разработки методов определения изотермических изменений энталпии и энтропии, а также отношений фугитивность — давление для чистых веществ и смесей. В разделе 5.5 описываются производные свойства, в разделе 5.6 — методы определения теплоемкости реальных газов, в разделе 5.7 — истинные критические параметры смесей, в разделе 5.8 — теплоемкости жидкостей и в разделе 5.9 — коэффициенты фугитивности компонентов газовой фазы.

5.2. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ

Энталпия, внутренняя энергия, энтропия, фугитивность и т. д. являются важными термодинамическими свойствами. При анализе технологических процессов или проектировании оборудования изменения таких свойств часто могут быть связаны с параметрами процесса, например с увеличением температуры жидкости или газа в теплообменнике. Поэтому важно уметь рассчитывать изменения этих

свойств как функций температуры, давления и других независимых переменных системы.

Изменение любого термодинамического свойства при переходе системы из одного состояния в другое не зависит от пути, выбранного для перехода. Например, при определении изменения энталпии чистого вещества или смеси постоянного состава между состояниями P_1, T_1 и P_2, T_2 имеется бесконечное множество возможных путей расчета, дающих одинаковый численный результат. Два из них, как наиболее очевидные, иллюстрируются уравнениями (5.2.2) и (5.2.3):

$$H = f(P, T)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT \quad (5.2.1)$$

$$H_2 - H_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{P_2} dT \quad (5.2.2)$$

$$H_2 - H_1 = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_2} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P_1} dT \quad (5.2.3)$$

В первом случае процесс осуществляется по стадиям: температура поддерживается постоянной на уровне T_1 , и определяется изотермическое изменение H от P_1 до P_2 ; затем это изменение добавляется к изобарическому изменению H от T_1 до T_2 при давлении P_2 . Второй случай подобен первому, однако теперь изменение H сначала определяется при P_1 от T_1 до T_2 , затем при T_2 от P_1 до P_2 . Эти пути расчета схематично показаны на рис. 5.1, на котором путь ADC соответствует уравнению (5.2.2), а ABC — уравнению (5.2.3). Результатирующее значение $\Delta H = H_2 - H_1$ соответствует переходу системы из состояния A в состояние C . Очевидно, что возможен любой другой путь, например $AEGHC$, но в этом случае надо иметь значения $(\partial H / \partial P)_T$ и $(\partial H / \partial T)_P$ для нескольких изотерм и изобар.

Частные производные энталпии (или других термодинамических свойств) представляют собой тангенсы углов наклона изотерм и изобар на рис. 5.1. Для определения численных значений этих производных необходимо знать и давление и температуру, т. е. производные являются функциями двух независимых интенсивных переменных, как и H, U, \dots

В гл. 7 рассматривается величина $(\partial H / \partial T)_P$. Эта производная называется теплоемкостью вещества при постоянном давлении (C_P). Верхний индекс o указывает на то, что в данном случае речь идет о нулевом абсолютном давлении, т. е. вещество находится в состоянии идеального газа.

Данные по теплоемкости при высоких давлениях имеются лишь в редких случаях. Поэтому для определения

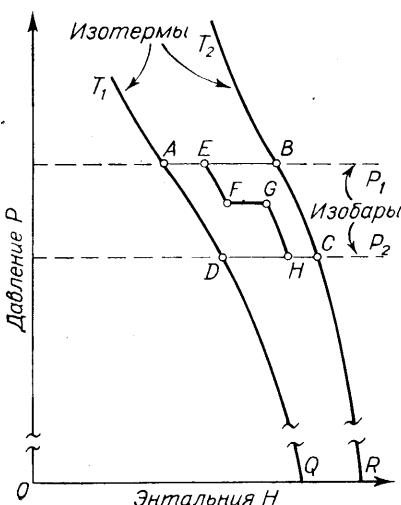


Рис. 5.1. Схематичная диаграмма, показывающая возможные изотермы и изобары при изменении энталпии.

$H_2 - H_1$ по рис. 5.1 через значения C_p° обычно пользуются контуром $AQRC$, т. е.

$$\Delta H = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT + \int_{P_2}^{P_1} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T_2} dP \quad (5.2.4)$$

или

$$\Delta H = (H^\circ - H_{P_1})_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p^\circ dT - (H^\circ - H_{P_2})_{T_2} \quad (5.2.5)$$

Члены $(H^\circ - H_{P_1})_{T_1}$ и $(H^\circ - H_{P_2})_{T_2}$ называются функциями отклонения от идеального состояния (изотермическими изменениями). Они связывают термодинамическое свойство (в данном случае энталпию) при некоторых P , T с опорным состоянием ($P = 0$ для энталпии) при той же температуре T . В разделе 5.3 показано, что функции отклонения термодинамических свойств могут быть выражены только через $P - V - T$ соотношения или, что то же самое, найдены из уравнения состояния. С другой стороны, член $\int C_p^\circ dT$ рассчитывается для состояния идеального газа, а значение C_p° определяется так, как описано в гл. 7.

5.3. ФУНКЦИИ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ИДЕАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ

Пусть L является значением какого-либо термодинамического свойства чистого компонента (или смеси определенного состава) при некоторых P , T . Если L° определяется как значение L при той же температуре (и при том же составе, если это смесь), но в идеальногазовом состоянии и при опорном давлении P° , то изотермическое изменение термодинамического свойства определяется как $L - L^\circ$ или $L^\circ - L$. В опорной точке при T , P° мольный объем V° вычисляется по уравнению

$$V^\circ = \frac{RT}{P^\circ} \quad (5.3.1)$$

Как показано ниже, изотермические изменения термодинамических свойств могут быть выражены через $P - V - T$ свойства вещества. Известны два общих подхода. Первый более удобен, если $P - V - T$ свойства описываются уравнением состояния в явном виде относительно P . Все аналитические уравнения состояния, приведенные в гл. 3, имеют такой вид. Второй подход применяется чаще в тех случаях, когда температура и давление являются независимыми переменными. Например, корреляции, основанные на принципе соответственных состояний (гл. 3), имеют вид $Z = f(T_r, P_r)$.

В рамках первого подхода выведем соотношение для изотермического изменения энергии Гельмгольца, из которого легко могут быть получены выражения для изотермических изменений всех прочих термодинамических свойств. При постоянных температуре и составе изменение свободной энергии Гельмгольца с мольным объемом V имеет вид

$$dA = -P dV \quad (5.3.2)$$

Интегрируя это уравнение при постоянной температуре и составе в пределах от опорного значения объема V° до объема системы V , получаем:

$$A - A^\circ = - \int_{V^\circ}^V P dV \quad (5.3.3)$$

Получение численных значений по уравнению (5.3.3) затруднено, так как один предел интегрирования относится к реальному состоянию, а другой к опор-

ному идеальногазовому состоянию. Поэтому следует разбить интеграл на две части:

$$A - A^\circ = - \int_{\infty}^V P dV - \int_{V^\circ}^{\infty} P dV \quad (5.3.4)$$

Первый интеграл требует знания свойств реального газа, т. е. функции $P = f(V)$ при постоянной температуре T , в то время как второй описывает идеальный газ и может быть взят сразу. Однако, чтобы избежать трудностей, которые вносит бесконечность в качестве предела интегрирования, следует в правой части добавить и вычесть величину $\int_{\infty}^V (RT/V) dV$. Тогда

$$A - A^\circ = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V^\circ} \quad (5.3.5)$$

Функция изотермического отклонения A [уравнение (5.3.5)] зависит от выбора V° . Следует заметить, что $A - A^\circ$ не исчезает даже для идеального газа, если только V° не выбирается равным V . Другие функции отклонения легко выводятся из уравнения (5.3.5)

$$S - S^\circ = \frac{-\partial}{\partial T} (A - A^\circ)_V = \quad (5.3.6)$$

$$= \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln \frac{V}{V^\circ} \quad (5.3.7)$$

$$H - H^\circ = (A - A^\circ) + T(S - S^\circ) + RT(Z - 1) \quad (5.3.8)$$

$$U - U^\circ = (A - A^\circ) + T(S - S^\circ) \quad (5.3.9)$$

$$G - G^\circ = (A - A^\circ) + RT(Z - 1) \quad (5.3.10)$$

Отношение фугитивность/давление, которое не является, строго говоря, изотермическим изменением термодинамической функции, может быть выражено аналогичным способом:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{A - A^\circ}{RT} + \ln \frac{V}{V^\circ} + (Z - 1) - \ln Z = - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV + \\ + (Z - 1) - \ln Z \quad (5.3.11)$$

где $Z = PV/RT$.

Итак, изотермические изменения всех термодинамических функций легко могут быть найдены из любого уравнения состояния, явного относительно давления, и из определения опорного состояния (P° или V°).

Пример 5.1. Вывести соотношения для расчета изотермических отклонений термодинамических функций для чистого вещества или смеси постоянного состава, используя уравнение Редлиха—Конга (3.5.1).

Решение. По уравнению (3.5.1)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5} V (V + b)}$$

Тогда по уравнению (5.3.5)

$$A - A^\circ = - \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V} - \frac{a}{T^{0,5} V (V+b)} \right] dV - RT \ln \frac{V}{V^\circ} = \\ = - RT \ln \frac{V-b}{V} - \frac{a}{T^{0,5} b} \ln \frac{V+b}{V} - RT \ln \frac{V}{V^\circ}$$

Энтропия, энталпия и внутренняя энергия по уравнениям (5.3.7)–(5.3.9) равны

$$S - S^\circ = - \left[\frac{\partial (A - A^\circ)}{\partial T} \right]_V = R \ln \frac{V-b}{V} - \frac{a}{2bT^{1,5}} \ln \frac{V+b}{V} + R \ln \frac{V}{V^\circ}$$

$$H - H^\circ = (A - A^\circ) + T(S - S^\circ) + RT(Z - 1) = PV - RT - \\ - \frac{3a}{2bT^{0,5}} \ln \frac{V+b}{V} = \frac{bRT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5} (V+b)} - \frac{3a}{2bT^{0,5}} \ln \frac{V+b}{V}$$

$$U - U^\circ = (A - A^\circ) + T(S - S^\circ) = - \frac{3a}{2bT^{0,5}} \ln \frac{V+b}{V}$$

По уравнению (5.3.11), где

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{bRT^{1,5} (V+b)}$$

получаем:

$$\ln \frac{f}{P} = \frac{b}{V-b} - \frac{a}{bRT^{1,5} (V+b)} - \ln \frac{V-b}{V} - \frac{a}{bRT^{1,5}} \ln \frac{V+b}{V} - \\ - \ln \left[\frac{V}{V-b} - \frac{a}{bRT^{1,5} (V+b)} \right]$$

Наконец, по уравнению (5.3.10)

$$G - G^\circ = \frac{bRT}{V-b} - \frac{a}{T^{0,5} (V+b)} - RT \ln \frac{V-b}{V} - \\ - \frac{a}{bT^{0,5}} \ln \frac{V+b}{V} - RT \ln \frac{V}{V^\circ}$$

По уравнениям (5.3.5)–(5.3.11) и примеру 5.1 видно, что изотермические изменения термодинамических функций $H - H^\circ$, $U - U^\circ$ и $\ln(f/P)$ не зависят от значения давления в опорной точке P° (или от V°). И напротив, $A - A^\circ$, $S - S^\circ$ и $G - G^\circ$ в значительной степени зависят от P° (или V°). Обычно выбирается любая из этих двух характеристик опорной точки. В первом случае P° устанавливается равным единичному давлению, например 1 атм, если выбрана эта единица давления. Затем, из уравнения (5.3.1), $V^\circ = RT$, причем R следует выразить в тех же единицах давления. Во втором случае $P^\circ = P$, где P — давление системы. Тогда $V/V^\circ = Z$, где Z — коэффициент сжимаемости. Можно ввести определения других опорных состояний, например $V^\circ = V$, однако описанные выше два состояния являются более употребительными.

Другой путь расчета изотермических изменений термодинамических функций более удобен, если уравнение состояния является явным относительно объема или если давление и температура являются независимыми переменными. В таких

случаях снова в качестве опорного состояния выбирается состояние идеального газа при той же температуре и составе, что и в исследуемой системе. Опорное давление равно P° , и применяется уравнение (5.3.1). В этом случае начинают, однако, с энергии Гиббса, а не с энергией Гельмгольца. Аналоги уравнения (5.3.4):

$$G - G^\circ = \int_{P^\circ}^P V dP = \int_0^P V dP + \int_{P^\circ}^0 V dP = \int_0^P \left(V - \frac{RT}{P} \right) dP + RT \ln \frac{P}{P^\circ} = \quad (5.3.12)$$

$$= RT \int_0^P (Z - 1) d \ln P + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (5.3.13)$$

Для изотермических изменений энтропии

$$S - S^\circ = \frac{-\partial}{\partial T} (G - G^\circ)_P = R \int_0^P \left[1 - Z - T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] d \ln P - R \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (5.3.14)$$

энталпии и внутренней энергии

$$H - H^\circ = (G - G^\circ) + T(S - S^\circ) \quad (5.3.15)$$

$$U - U^\circ = (G - G^\circ) + T(S - S^\circ) - RT(Z - 1) \quad (5.3.16)$$

Изотермическое изменение энергии Гельмгольца выражается как

$$A - A^\circ = (G - G^\circ) - RT(Z - 1) \quad (5.3.17)$$

с

$$\ln \frac{f}{P} = \left(\frac{G - G^\circ}{RT} \right) - \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (5.3.18)$$

В этом случае также простая алгебраическая подстановка показывает, что изотермические изменения термодинамических функций $H - H^\circ$, $U - U^\circ$ и $\ln(f/P)$ не зависят от выбора P° (или V°).

5.4. ВЫЧИСЛЕНИЕ ФУНКЦИЙ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ИДЕАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ

Для расчета изотермических изменений термодинамических функций, выраженных уравнениями (5.3.5)–(5.3.11) или (5.3.12)–(5.3.18), нужны P – V – T данные и, где это необходимо, определение опорного состояния. Обычно для того, чтобы охарактеризовать P – V – T поведение вещества, используют аналитическую форму уравнения состояния или какую-либо форму закона соответственных состояний, хотя могут быть привлечены и экспериментальные P – V – T данные для чистого вещества или данной смеси, если таковые имеются.

Выражение изотермических изменений термодинамических свойств через уравнения состояния. В гл. 3 было рассмотрено несколько аналитических уравнений состояния. Все они явного вида относительно давления. Изотермические изменения термодинамических функций могут быть определены аналогично тому, как это сделано в примере 5.1. В табл. 5.1 приводятся значения $A - A^\circ$ и $S - S^\circ$ для семи уравнений состояния. Имея значения $A - A^\circ$ и $S - S^\circ$, с помощью уравнений (5.3.8)–(5.3.11) легко рассчитать $H - H^\circ$, $U - U^\circ$ и т. д. В каждом случае дается ссылка на соответствующие уравнения или таблицы гл. 3 и 4, при помощи которых определяются характеристические параметры уравнения.

Корреляция Ли-Кеслера [уравнения (3.9.1)–(3.9.4)] в табл. 5.1 не приводится. Чтобы использовать ее для расчета термодинамических свойств, следует тщательно выполнить все действия, рекомендованные авторами. Этот метод

ТАБЛИЦА 5.1. Выражения для изотермических изменений термодинамических функций, полученные при использовании аналитических уравнений состояния¹⁾

Уравнение Редлиха—Конга (разделы 3.5 и 4.3)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RT^{3/2}(V+b)}$$

$$A - A^\circ = -RT \ln \frac{V-b}{V} - \frac{a}{T^{1/2}b} \ln \frac{V+b}{V} - RT \ln \frac{V}{V^\circ}$$

$$S - S^\circ = R \ln \frac{V-b}{V} - \frac{a}{2bT^{3/2}} \ln \frac{V+b}{V} + R \ln \frac{V}{V^\circ}$$

a, b даются уравнениями (3.5.2) — (3.5.8), а также (4.3.1) и (4.3.2).

Соавовская модификация уравнения Редлиха — Конга (разделы 3.5 и 4.3)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{RTbF}{V(V+b)}$$

$$Z = \frac{V}{V-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{bF}{V+b}$$

$$A - A^\circ = RT \left(-\ln \frac{V-b}{V} - \frac{\beta}{b} \ln \frac{V+b}{V} - \ln \frac{V}{V^\circ} \right)$$

где

$$\beta = \sum_t \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) \left(\frac{\Omega_{a_i}}{\Omega_{b_i}} \frac{\Omega_{a_j}}{\Omega_{b_j}} b_i b_j F_i F_j \right)^{1/2}$$

$$S - S^\circ = R \left(\ln \frac{V-b}{V} - \frac{\gamma}{b} \ln \frac{V+b}{V} + \ln \frac{V}{V^\circ} \right)$$

где

$$\gamma = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - \bar{k}_{ij}) \left(\frac{\Omega_{a_i}}{\Omega_{b_i}} \frac{\Omega_{a_j}}{\Omega_{b_j}} b_i b_j F_i F_j \right)^{1/2} \left(\frac{f\omega_j}{F_j^{1/2}} + \frac{f\omega_i}{F_i^{1/2}} \right)$$

$$f\omega_j = 0,480 + 1,574\omega_j - 0,176\omega_j^2$$

$F_i, F_j, b_i, b_j, \bar{k}_{ij}$ даются уравнениями (3.5.3) и (3.5.15) и приводятся в табл. 4.1 и 4.2

Уравнение Барнера—Адлера (разделы 3.6 и 4.4)

$$P = \frac{RT}{V} \left[\frac{V-a^*b}{V-b} + \frac{c^*b^2}{(V-b)^2} - \frac{d^*b^3}{(V-b)^3} + \frac{e^*b^4}{(V-b)^4} \right]$$

$$Z = \frac{V-a^*b}{V-b} + \frac{c^*b^2}{(V-b)^2} - \frac{d^*b^3}{(V-b)^3} + \frac{e^*b^4}{(V-b)^4}$$

$$A - A^\circ = RT \left[(a^* + c^* + d^* + e^* - 1) \ln \frac{V-b}{V} + \right.$$

¹⁾ В таблице приводятся выражения только для изотермических изменений функций $A - A^\circ, S - S^\circ$. Выражения для $H - H^\circ, U - U^\circ, G - G^\circ$ и $\ln(f/P)$ могут быть получены непосредственно из уравнений (5.3.8) — (5.3.11).

$$\begin{aligned}
& + \frac{b}{V-b} (c^* + d^* + e^*) - \frac{b^2}{2(V-b)^2} (d^* + e^*) + \frac{b^3 c^*}{3(V-b)^3} - \ln \frac{V}{V^\circ} \Big] \\
S - S^\circ &= \left(R - \frac{af'_a}{b} - \frac{cf'_c}{b^2} - \frac{df'_d}{b^3} - \frac{ef'_e}{b^4} \right) \ln \frac{V-b}{V} - \\
& - \frac{1}{V-b} \left(\frac{cf'_c}{b} + \frac{df'_d}{b^2} + \frac{ef'_e}{b^3} \right) + \\
& + \frac{1}{(V-b)^2} \left(\frac{df'_d}{2b} + \frac{ef'_e}{2b^2} \right) - \frac{1}{(V-b)^3} \frac{ef'_e}{3b} + R \ln \frac{V}{V^\circ}
\end{aligned}$$

Константы даются уравнениями (3.6.1) — (3.6.16), а также (4.4.1) — (4.4.7) и

$$\begin{aligned}
a^* &= \frac{af_a}{bRT}; \quad d^* = \frac{df_d}{b^3 RT} \\
c^* &= \frac{cf_c}{b^2 RT}; \quad e^* = \frac{ef_e}{b^4 RT} \\
f'_a &= -\frac{A}{TT_r}; \quad f'_d = -\frac{D_2}{TT_r} + \frac{2D_3}{TT_r^2} \\
f'_c &= -\frac{C}{TT_r}; \quad f'_e = -\frac{2E_2}{TT_r} + \frac{4E_3}{TT_r^4}
\end{aligned}$$

Уравнение Суги—Лю (разделы 3.7 и 4.5)

$$\begin{aligned}
P &= \frac{RT}{V-b+c} - \frac{a}{T^{1/2}(V+c)(V+b+c)} + \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j T + e_j T^{-0,5}}{V^{j+1}} \\
Z &= \frac{V}{V-b+c} - \frac{aV}{RT^{3/2}(V+c)(V+b+c)} + \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j + e_j T^{-1,5}}{RV^j} \\
A - A^\circ &= -RT \ln \frac{V-b+c}{V} - \frac{a}{bT^{1/2}} \ln \frac{V+b+c}{V+c} + \\
& + \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j T + e_j T^{-0,5}}{jV^j} - RT \ln \frac{V}{V^\circ} \\
S - S^\circ &= R \ln \frac{V-b+c}{V} - \frac{a}{2bT^{3/2}} \ln \frac{V+b+c}{V+c} - \\
& - \sum_{j=1}^{10} \frac{d_j - e_j T^{-1,5/2}}{jV^j} + R \ln \frac{V}{V^\circ}
\end{aligned}$$

Константы приводятся в табл. 3.5 и даются уравнениями (4.5.1) — (4.5.4).

Уравнение Бенедикта — Вебба — Рубина (разделы 3.8 и 4.6)

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{RT}{V} + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{V^2} + \frac{bRT - a}{V^3} + \\
 &\quad + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{c}{V^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \\
 Z &= 1 + \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{RT V} + \frac{bRT - a}{RT V^2} + \\
 &\quad + \frac{a\alpha}{RT V^5} + \frac{c}{RT^3 V^2} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \\
 A - A^\circ &= \frac{B_0 RT - A_0 - C_0 T^{-2}}{V} + \frac{bRT - a}{2V^2} + \frac{a\alpha}{5V^6} + \\
 &\quad + \frac{c}{T^2 \gamma} \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2V^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \right] - RT \ln \frac{V}{V^\circ} \\
 S - S^\circ &= - \frac{B_0 R + 2C_0 T^{-3}}{V} - \frac{bR}{2V^2} + \\
 &\quad + \frac{2c}{T^3 \gamma} \left[1 - \left(1 + \frac{\gamma}{2V^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V^2} \right) \right] + R \ln \frac{V}{V^\circ}
 \end{aligned}$$

П р и м е ч а н и е. Все константы предполагаются независимыми от температуры. Константы приводятся в табл. 3.6 или 3.7, а также даются уравнением (4.6.1).

Уравнение Ли — Эрбара — Эдмистера (разделы 3.10 и 4.7)

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V-b)} + \frac{bc}{V(V-b)(V+b)} \\
 Z &= \frac{V}{V-b} - \frac{a/RT}{V-b} + \frac{bc/RT}{(V-b)(V+b)} \\
 A - A^\circ &= \frac{a - bRT}{b} \ln \frac{V-b}{V} - \frac{c}{2b} \ln \frac{V^2 - b^2}{V^2} - RT \ln \frac{V}{V^\circ} \\
 S - S^\circ &= \frac{bR - a'}{b} \ln \frac{V-b}{V} + \frac{c'}{2b} \ln \frac{V^2 - b^2}{V^2} + R \ln \frac{V}{V^\circ} \\
 a' = \frac{da}{dT} & \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Для определения } a, c \text{ см. уравнения (3.10.3) и (3.10.4)} \\
 c' = \frac{dc}{dT} &
 \end{aligned}$$

Значения b и правила смешения даются уравнением (3.10.2) и в табл. 4.4.

Виримальное уравнение (разделы 3.11 и 4.8)

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{RT}{V} + \frac{BRT}{V^2} \\
 Z &= 1 + \frac{B}{V} \\
 A - A^\circ &= \frac{BRT}{V} - RT \ln \frac{V}{V^\circ} \\
 S - S^\circ &= - \frac{BR}{V} - \frac{RT}{V} \frac{dB}{dT} + R \ln \frac{V}{V^\circ}
 \end{aligned}$$

Уравнение (3.11.3) дает $B = f(T)$; правила смешения даются уравнениями (4.8.1) — (4.8.7).

иллюстрируется на примере расчета изотермического изменения энталпии. При расчете изотермических изменений энтропии, отношения фугитивность/давление и производных функций (раздел 5.5) применяются аналогичные правила.

Расчет начинается с определения приведенного давления и приведенной температуры при данных P и T . Если рассматривается чистое вещество, то значения T_c и P_c могут быть взяты из приложения А или рассчитаны по соотношениям, приведенным в гл. 2. Для смесей соответствующие псевдокритические свойства определяются по уравнениям (4.6.3)–(4.6.7). Зная T_r и P_r , по методике, описанной в разделе 3.9, можно определить $V_r^{(0)}$, $V_r^{(R)}$, $Z^{(0)}$ и $Z^{(R)}$. Затем по рассчитанным T_r , $V_r^{(0)}$ и $Z^{(0)}$ может быть найдено изотермическое отклонение энталпии простого вещества:

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} = -T_r \left[Z^{(0)} - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_r + 3b_4/T_r^2}{T_r(V_r^{(0)})} - \right. \\ \left. - \frac{c_2 - 3c_3/T_r^2}{2T_r(V_r^{(0)})^2} + \frac{d_2}{5T_r(V_r^{(0)})^5} + 3E \right] \quad (5.4.1)$$

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3\gamma} \left\{ \beta + 1 - \left[\beta + 1 + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \right\} \quad (5.4.2)$$

Далее, применяя то же самое значение T_r , но $V_r^{(R)}$ и $Z^{(R)}$, следует заново пересчитать уравнение (5.4.1), используя константы для опорного вещества из табл. 3.9. Пусть это изотермическое отклонение будет $[(H^\circ - H)/RT_c]_{(R)}$. Тогда изотермическое отклонение этой функции для реального вещества имеет вид

$$\frac{H^\circ - H}{RT_c} = \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(R)} - \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} \right] \quad (5.4.3)$$

Уравнение (5.4.3) можно переписать в следующем виде

$$\frac{H^\circ - H}{RT_c} = \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)} \quad (5.4.4)$$

если изотермическое изменение энталпии определить как

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^R} \left[\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(R)} - \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} \right] \quad (5.4.5)$$

Значения, помещенные в табл. 5.2 и 5.3 [51] были рассчитаны по уравнениям (5.4.1) и (5.4.5). В этих расчетах $\omega^{(R)}$ принималось равным 0,3978.

Энтропия. Изотермическое изменение энтропии выражается аналогичным образом:

$$\left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(0)} = -\ln \frac{P^\circ}{P} - \ln Z^{(0)} + \frac{b_1 + b_3/T_r^2 + 2b_4/T_r^3}{V_r^{(0)}} + \\ + \frac{c_1 - 2c_3/T_r^3}{2(V_r^{(0)})^2} + \frac{d_1}{5(V_r^{(0)})^5} - 2E \quad (5.4.6)$$

$$\frac{S^\circ - S}{R} = \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(R)} - \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(0)} \right] \quad (5.4.7)$$

ТАБЛИЦА 5.2. Изотермические изменения энталпии, рассчитанные по уравнению

Значения для простого вещества $\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)}$.

T_r							
	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	6,045	6,043	6,040	6,034	6,022	6,011	5,999
0,35	5,906	5,904	5,901	5,895	5,882	5,870	5,858
0,40	5,763	5,761	5,757	5,751	5,738	5,726	5,713
0,45	5,615	5,612	5,609	5,603	5,590	5,577	5,564
0,50	5,465	5,463	5,459	5,453	5,440	5,427	5,414
0,55	0,032	5,312	5,309	5,303	5,290	5,278	5,265
0,60	0,027	5,162	5,159	5,153	5,141	5,129	5,116
0,65	0,023	0,118	5,008	5,002	4,991	4,980	4,968
0,70	0,020	0,101	0,213	4,848	4,838	4,828	4,818
0,75	0,017	0,088	0,183	4,687	4,679	4,672	4,664
0,80	0,015	0,078	0,160	0,345	4,507	4,504	4,499
0,85	0,014	0,069	0,141	0,300	4,309	4,313	4,316
0,90	0,012	0,062	0,126	0,264	0,596	4,074	4,094
0,93	0,011	0,058	0,118	0,246	0,545	0,960	3,920
0,95	0,011	0,056	0,113	0,235	0,516	0,885	3,763
0,97	0,011	0,054	0,109	0,225	0,490	0,824	1,356
0,98	0,010	0,053	0,107	0,221	0,478	0,797	1,273
0,99	0,010	0,052	0,105	0,216	0,466	0,773	1,206
1,00	0,010	0,051	0,103	0,212	0,455	0,750	1,151
1,01	0,010	0,050	0,101	0,208	0,445	0,728	1,102
1,02	0,010	0,049	0,099	0,203	0,434	0,708	1,060
1,05	0,009	0,046	0,094	0,192	0,407	0,654	0,955
1,10	0,008	0,042	0,086	0,175	0,367	0,581	0,827
1,15	0,008	0,039	0,079	0,160	0,334	0,523	0,732
1,20	0,007	0,036	0,073	0,148	0,305	0,474	0,657
1,30	0,006	0,031	0,063	0,127	0,259	0,399	0,545
1,40	0,005	0,027	0,055	0,110	0,224	0,341	0,463
1,50	0,005	0,024	0,048	0,097	0,196	0,297	0,400
1,60	0,004	0,021	0,043	0,086	0,173	0,261	0,350
1,70	0,004	0,019	0,038	0,076	0,153	0,231	0,309
1,80	0,003	0,017	0,034	0,068	0,137	0,206	0,275
1,90	0,003	0,015	0,031	0,062	0,123	0,185	0,246
2,00	0,003	0,014	0,028	0,056	0,111	0,167	0,222
2,20	0,002	0,012	0,023	0,046	0,092	0,137	0,182
2,40	0,002	0,010	0,019	0,038	0,076	0,114	0,150
2,60	0,002	0,008	0,016	0,032	0,064	0,095	0,125
2,80	0,001	0,007	0,014	0,027	0,054	0,080	0,105
3,00	0,001	0,006	0,011	0,023	0,045	0,067	0,088
3,50	0,001	0,004	0,007	0,015	0,029	0,043	0,056
4,00	0,000	0,002	0,005	0,009	0,017	0,026	0,033

состояния Ли и Кеслера [51]

P_r	1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
5,987	5,975	5,957	5,927	5,868	5,748	5,628	5,446	
5,845	5,833	5,814	5,783	5,721	5,595	5,469	5,278	
5,700	5,687	5,668	5,636	5,572	5,442	5,311	5,113	
5,551	5,538	5,519	5,486	5,421	5,288	5,154	4,950	
5,401	5,388	5,369	5,336	5,270	5,135	4,999	4,791	
5,252	5,239	5,220	5,187	5,121	4,986	4,849	4,638	
5,104	5,091	5,073	5,041	4,976	4,842	4,704	4,492	
4,956	4,945	4,927	4,896	4,833	4,702	4,565	4,353	
4,808	4,797	4,781	4,752	4,693	4,566	4,432	4,221	
4,655	4,646	4,632	4,607	4,554	4,434	4,303	4,095	
4,494	4,488	4,478	4,459	4,413	4,303	4,178	3,974	
4,316	4,316	4,312	4,302	4,269	4,173	4,056	3,857	
4,108	4,118	4,127	4,132	4,119	4,043	3,935	3,744	
3,953	3,976	4,000	4,020	4,024	3,963	3,863	3,678	
3,825	3,865	3,904	3,940	3,958	3,910	3,815	3,634	
3,658	3,732	3,796	3,853	3,890	3,856	3,767	3,591	
3,544	3,652	3,736	3,806	3,854	3,829	3,743	3,569	
3,376	3,558	3,670	3,758	3,818	3,801	3,719	3,548	
2,584	3,441	3,598	3,706	3,782	3,774	3,695	3,526	
1,796	3,283	3,516	3,652	3,744	3,746	3,671	3,505	
1,627	3,039	3,422	3,595	3,705	3,718	3,647	3,484	
1,359	2,034	3,030	3,398	3,583	3,632	3,575	3,420	
1,120	1,487	2,203	2,965	3,353	3,484	3,453	3,315	
0,968	1,239	1,719	2,479	3,091	3,329	3,329	3,211	
0,857	1,076	1,443	2,079	2,807	3,166	3,202	3,107	
0,698	0,860	1,116	1,560	2,274	2,825	2,942	2,899	
0,588	0,716	0,915	1,253	1,857	2,486	2,679	2,692	
0,505	0,611	0,774	1,046	1,549	2,175	2,421	2,486	
0,440	0,531	0,667	0,894	1,318	1,904	2,177	2,285	
0,387	0,466	0,583	0,777	1,139	1,672	1,953	2,091	
0,344	0,413	0,515	0,683	0,996	1,476	1,751	1,908	
0,307	0,368	0,458	0,606	0,880	1,309	1,571	1,736	
0,276	0,330	0,411	0,541	0,782	1,167	1,411	1,577	
0,226	0,269	0,334	0,437	0,629	0,937	1,143	1,295	
0,187	0,222	0,275	0,359	0,513	0,761	0,929	1,058	
0,155	0,185	0,228	0,297	0,422	0,621	0,756	0,858	
0,130	0,154	0,190	0,246	0,348	0,508	0,614	0,689	
0,109	0,129	0,159	0,205	0,288	0,415	0,495	0,545	
0,069	0,081	0,099	0,127	0,174	0,239	0,270	0,264	
0,041	0,048	0,058	0,072	0,095	0,116	0,110	0,061	

ТАБЛИЦА 5.3. Изотермические изменения энталпии, рассчитанные по уравнению

Отклонения от значений для простого вещества $\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)}.$

T_r	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	11,098	11,096	11,095	11,091	11,083	11,076	11,069
0,35	10,656	10,655	10,654	10,653	10,650	10,646	10,643
0,40	10,121	10,121	10,121	10,120	10,121	10,121	10,121
0,45	9,515	9,515	9,516	9,517	9,519	9,521	9,523
0,50	8,868	8,869	8,870	8,872	8,876	8,880	8,884
0,55	0,080	8,211	8,212	8,215	8,221	8,226	8,232
0,60	0,059	7,568	7,570	7,573	7,579	7,585	7,591
0,65	0,045	0,247	6,949	6,952	6,959	6,966	6,973
0,70	0,034	0,185	0,415	6,360	6,367	6,373	6,381
0,75	0,027	0,142	0,306	5,796	5,802	5,809	5,816
0,80	0,021	0,110	0,234	0,542	5,266	5,271	5,278
0,85	0,017	0,087	0,182	0,401	4,753	4,754	4,758
0,90	0,014	0,070	0,144	0,308	0,751	4,254	4,248
0,93	0,012	0,061	0,126	0,265	0,612	1,236	3,942
0,95	0,011	0,056	0,115	0,241	0,542	0,994	3,737
0,97	0,010	0,052	0,105	0,219	0,483	0,837	1,616
0,98	0,010	0,050	0,101	0,209	0,457	0,776	1,324
0,99	0,009	0,048	0,097	0,200	0,433	0,722	1,154
1,00	0,009	0,046	0,093	0,191	0,410	0,675	1,034
1,01	0,009	0,044	0,089	0,183	0,389	0,632	0,940
1,02	0,008	0,042	0,085	0,175	0,370	0,594	0,863
1,05	0,007	0,037	0,075	0,153	0,318	0,498	0,691
1,10	0,006	0,030	0,061	0,123	0,251	0,381	0,507
1,15	0,005	0,025	0,050	0,099	0,199	0,296	0,385
1,20	0,004	0,020	0,040	0,080	0,158	0,232	0,297
1,30	0,003	0,013	0,026	0,052	0,100	0,142	0,177
1,40	0,002	0,008	0,016	0,032	0,060	0,083	0,100
1,50	0,001	0,005	0,009	0,018	0,032	0,042	0,048
1,60	0,000	0,002	0,004	0,007	0,012	0,013	0,011
1,70	0,000	0,000	0,000	-0,000	-0,003	-0,009	-0,017
1,80	-0,000	-0,001	-0,003	-0,006	-0,015	-0,025	-0,037
1,90	-0,001	-0,003	-0,005	-0,011	-0,023	-0,037	-0,053
2,00	-0,001	-0,003	-0,007	-0,015	-0,030	-0,047	-0,065
2,20	-0,001	-0,005	-0,010	-0,020	-0,040	-0,062	-0,083
2,40	-0,001	-0,006	-0,012	-0,023	-0,047	-0,071	-0,095
2,60	-0,001	-0,006	-0,013	-0,026	-0,052	-0,078	-0,104
2,80	-0,001	-0,007	-0,014	-0,028	-0,055	-0,082	-0,110
3,00	-0,001	-0,007	-0,014	-0,029	-0,058	-0,086	-0,114
3,50	-0,002	-0,008	-0,016	-0,031	-0,062	-0,092	-0,122
4,00	-0,002	-0,008	-0,016	-0,032	-0,064	-0,096	-0,127

нию состояния Ли и Кеслера [51]

P_r

	1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
11,062	11,055	11,044	11,027	10,992	10,935	10,872	10,781	
10,640	10,637	10,632	10,624	10,609	10,581	10,554	10,529	
10,121	10,121	10,121	10,122	10,123	10,128	10,135	10,150	
9,525	9,527	9,531	9,537	9,549	9,576	9,611	9,663	
8,888	8,892	8,899	8,909	8,932	8,978	9,030	9,111	
8,238	8,243	8,252	8,267	8,298	8,360	8,425	8,531	
7,596	7,603	7,614	7,632	7,669	7,745	7,824	7,950	
6,980	6,987	6,997	7,017	7,059	7,147	7,239	7,381	
5,388	6,395	6,407	6,429	6,475	6,574	6,677	6,837	
5,824	5,832	5,845	5,868	5,918	6,027	6,142	6,318	
5,285	5,293	5,306	5,330	5,385	5,506	5,632	5,824	
4,763	4,771	4,784	4,810	4,872	5,008	5,149	5,358	
4,249	4,255	4,268	4,298	4,371	4,530	4,688	4,916	
3,934	3,937	3,951	3,987	4,073	4,251	4,422	4,662	
3,712	3,713	3,730	3,773	3,873	4,068	4,248	4,497	
3,470	3,467	3,492	3,551	3,670	3,885	4,077	4,336	
3,332	3,327	3,363	3,434	3,568	3,795	3,992	4,257	
3,164	3,164	3,223	3,313	3,464	3,705	3,909	4,178	
2,471	2,952	3,065	3,186	3,358	3,615	3,825	4,100	
1,375	2,595	2,880	3,051	3,251	3,525	3,742	4,023	
1,180	1,723	2,650	2,906	3,142	3,435	3,661	3,947	
0,877	0,878	1,496	2,381	2,800	3,167	3,418	3,722	
0,617	0,673	0,617	1,261	2,167	2,720	3,023	3,362	
0,459	0,503	0,487	0,604	1,497	2,275	2,641	3,019	
0,349	0,381	0,381	0,361	0,934	1,840	2,273	2,692	
0,203	0,218	0,218	0,178	0,300	1,066	1,592	2,086	
0,111	0,115	0,108	0,070	0,044	0,504	1,012	1,547	
0,049	0,046	0,032	—0,008	—0,078	0,142	0,556	1,080	
0,005	—0,004	—0,023	—0,065	—0,151	—0,082	0,217	0,689	
—0,027	—0,040	—0,063	—0,109	—0,202	—0,223	—0,028	0,369	
—0,051	—0,067	—0,094	—0,143	—0,241	—0,317	—0,203	0,112	
—0,070	—0,088	—0,117	—0,169	—0,271	—0,381	—0,330	—0,092	
—0,085	—0,105	—0,136	—0,190	—0,295	—0,428	—0,424	—0,255	
—0,106	—0,128	—0,163	—0,221	—0,331	—0,493	—0,551	—0,489	
—0,120	—0,144	—0,181	—0,242	—0,356	—0,535	—0,631	—0,645	
—0,130	—0,153	—0,194	—0,257	—0,376	—0,567	—0,687	—0,754	
—0,137	—0,164	—0,204	—0,269	—0,391	—0,591	—0,729	—0,836	
—0,142	—0,170	—0,211	—0,278	—0,403	—0,611	—0,763	—0,899	
—0,152	—0,181	—0,224	—0,294	—0,425	—0,650	—0,827	—1,015	
—0,158	—0,188	—0,233	—0,306	—0,442	—0,680	—0,874	—1,097	

Если уравнение (5.4.6) записать как

$$\frac{S^\circ - S}{R} = - \ln \frac{P^\circ}{P} + \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(1)} \quad (5.4.8)$$

то изотермическое изменение энтропии простого вещества $(\cdot)^{(0)}$ и функция отклонения $(\cdot)^{(1)}$ могут быть найдены по табл. 5.4 и 5.5.

Отношение фугитивность/давление. Как и в расчете отклонений энталпии

$$\left(\ln \frac{f}{P} \right)^{(0)} = Z^{(0)} - 1 - \ln Z^{(0)} + \frac{B}{V_r^{(0)}} + \frac{C}{2(V_r^{(0)})^2} + \frac{D}{5(V_r^{(0)})^5} + E \quad (5.4.9)$$

$$\ln \frac{f}{P} = \left(\ln \frac{f}{P} \right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\ln \frac{f}{P} \right)^{(R)} - \left(\ln \frac{f}{P} \right)^{(0)} \right] \quad (5.4.10)$$

Когда уравнение (5.4.10) записывается как

$$\ln \frac{f}{P} = \left(\ln \frac{f}{P} \right)^{(0)} + \omega \left(\ln \frac{f}{P} \right)^{(1)} \quad (5.4.11)$$

коэффициенты фугитивности для простого вещества и отклонения от этих значений для более сложных веществ могут быть определены по табл. 5.6 и 5.7. (Следует отметить, что в таблицах содержатся значения десятичных, а не натуральных логарифмов соответствующих величин.)

В дополнение к уравнениям для расчета изменений энталпии, приведенным в этом разделе, Йен и Александр [103] получили обобщенное соотношение для $(H^\circ - H)/T_c = f(T_r, P_r, Z_c)$, использовав таблицы коэффициентов сжимаемости, составленные Лидерсоном, Гринкорном и Хоугеном [54], а также уравнения (5.3.13)–(5.3.15). Эта корреляция представлена в табл. 5.8 и на рис. 5.2–5.5. Величины $(H^\circ - H)/T_c$ даны для дискретных значений Z_c . Если значение Z_c находится между 0,23; 0,25; 0,27 или 0,29, то нужно интерполировать. Для значений Z_c меньше 0,23 или больше 0,29 экстраполяцию делать не следует, поскольку это может привести к серьезным ошибкам. Что касается смесей, то для расчета T_{c_m} и P_{c_m} можно применять уравнения (4.2.1) и (4.2.2), а Z_{c_m} определять суммированием мольных составляющих компонентов, если в состав смеси не входят He , H_2 или Ne . В последнем случае рекомендуется пользоваться правилами смешения Ганна [35].

Обсуждение. При проверке функций отклонения, представленных в этой главе для $H^\circ - H$ результаты расчета могут сравниваться с экспериментальными данными, из которых большая часть относится к простым углеводородам и постоянным легким газам. Теперь удобно дать сводку методов расчета мольных объемов газообразных смесей^{2).}

Мольные объемы газовых смесей. Исчерпывающей проверки всех методик расчета не проводилось. Авторы отдельных методов, так же как и авторы этой книги, провели ограниченное число сравнений. В основном ошибки составляли менее 2–3 %, исключая околограническую область и смеси, содержащие значительные количества сильнополярных компонентов.

¹⁾ Йен и Александр использовали среднемольные значения P_{c_m} .

²⁾ Методы, рекомендованные для расчета мольных объемов чистых газов, приводятся в разделе 3.12, а чистых жидкостей — в разделе 3.16. Жидкие смеси рассматриваются в разделе 4.10. Уравнения Ли — Кеслера и Бенедикта — Вебба — Рубина также используются для расчета мольных объемов чистых жидкостей и смесей жидких легких углеводородов. Однако методы, описанные в разделе 4.10, обычно более точны.

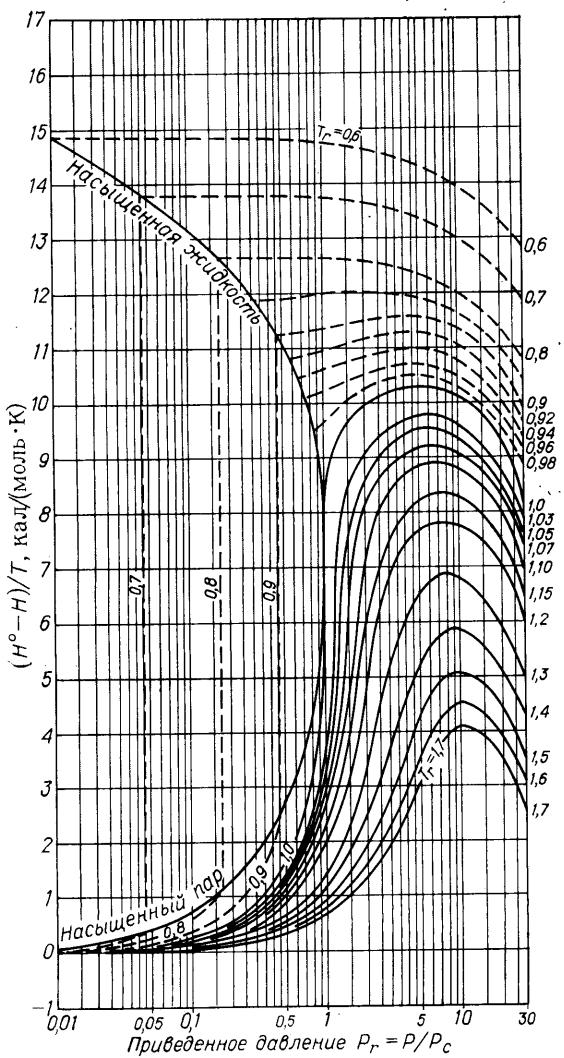


Рис. 5.2. Отклонение энталпии от идеальногазовой, $Z_c = 0,23$ [103].

Любое из четырех приводимых ниже соотношений является достаточно точным и рекомендуемым для расчета мольных объемов газообразных смесей углеводородов (включая те, которые содержат такие компоненты, присущие природному газу, как, например, CO_2 , H_2S):

Уравнение	Уравнения	Таблицы
Бenedикта — Вебба — Рубина	(3.8.1), (4.6.1)	3.6—3.8
Ли — Эрбара — Эдмистера	(3.10.1)	3.10, 4.4
Модификация Соаве уравнения Редлиха — Квонга	(3.5.11), (3.5.15)	4.1, 4.2
Ли — Кеслера	(3.9.1) — (3.9.4), (4.6.3) — (4.6.7)	3.1, 3.2, 3.9

ТАБЛИЦА 5.4. Изотермические изменения энтропии, рассчитанные по уравнению

Значения для простого вещества $\left(\frac{S^\circ - S}{R}\right)^{(0)}$.

T_r	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	11,614	10,008	9,319	8,635	7,961	7,574	7,304
0,35	11,185	9,579	8,890	8,205	7,529	7,140	6,869
0,40	10,802	9,196	8,506	7,821	7,144	6,755	6,483
0,45	10,453	8,847	8,157	7,472	6,794	6,404	6,132
0,50	10,137	8,531	7,841	7,156	6,479	6,089	5,816
0,55	0,038	8,245	7,555	6,870	6,193	5,803	5,531
0,60	0,029	7,983	7,294	6,610	5,933	5,544	5,273
0,65	0,023	0,122	7,052	6,368	5,694	5,306	5,036
0,70	0,018	0,096	0,206	6,140	5,467	5,082	4,814
0,75	0,015	0,078	0,164	5,917	5,248	4,866	4,600
0,80	0,013	0,064	0,134	0,294	5,026	4,649	4,388
0,85	0,011	0,054	0,111	0,239	4,785	4,418	4,166
0,90	0,009	0,046	0,094	0,199	0,463	4,145	3,912
0,93	0,008	0,042	0,085	0,179	0,408	0,750	3,723
0,95	0,008	0,039	0,080	0,168	0,377	0,671	3,556
0,97	0,007	0,037	0,075	0,157	0,350	0,607	1,056
0,98	0,007	0,036	0,073	0,153	0,337	0,580	0,971
0,99	0,007	0,035	0,071	0,148	0,326	0,555	0,903
1,00	0,007	0,034	0,069	0,144	0,315	0,532	0,847
1,01	0,007	0,033	0,067	0,139	0,304	0,510	0,799
1,02	0,006	0,032	0,065	0,135	0,294	0,491	0,757
1,05	0,006	0,030	0,060	0,124	0,267	0,439	0,656
1,10	0,005	0,026	0,053	0,108	0,230	0,371	0,537
1,15	0,005	0,023	0,047	0,096	0,201	0,319	0,452
1,20	0,004	0,021	0,042	0,085	0,177	0,277	0,389
1,30	0,003	0,017	0,033	0,068	0,140	0,217	0,298
1,40	0,003	0,014	0,027	0,056	0,114	0,174	0,237
1,50	0,002	0,011	0,023	0,046	0,094	0,143	0,194
1,60	0,002	0,010	0,019	0,039	0,079	0,120	0,168
1,70	0,002	0,008	0,017	0,033	0,067	0,102	0,137
1,80	0,001	0,007	0,014	0,029	0,058	0,088	0,117
1,90	0,001	0,006	0,013	0,025	0,051	0,076	0,102
2,00	0,001	0,006	0,011	0,022	0,044	0,067	0,089
2,20	0,001	0,004	0,009	0,018	0,035	0,053	0,070
2,40	0,001	0,004	0,007	0,014	0,028	0,042	0,056
2,60	0,001	0,003	0,006	0,012	0,023	0,035	0,046
2,80	0,000	0,002	0,005	0,010	0,020	0,029	0,039
3,00	0,000	0,002	0,004	0,008	0,017	0,025	0,033
3,50	0,000	0,001	0,003	0,006	0,012	0,017	0,023
4,00	0,000	0,001	0,002	0,004	0,009	0,013	0,017

состояния Ли и Кеслера [51]

P_r

	1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
7,099	6,935	6,740	6,497	6,182	5,847	5,683	5,578	
6,663	6,497	6,299	6,052	5,728	5,376	5,194	5,060	
6,275	6,109	5,909	5,660	5,330	4,967	4,772	4,619	
5,924	5,757	5,557	5,306	4,974	4,603	4,401	4,234	
5,608	5,441	5,240	4,989	4,656	4,282	4,074	3,899	
5,324	5,157	4,956	4,706	4,373	3,998	3,788	3,607	
5,066	4,900	4,700	4,451	4,120	3,747	3,537	3,353	
4,830	4,665	4,467	4,220	3,892	3,523	3,315	3,131	
4,610	4,446	4,250	4,007	3,684	3,322	3,117	2,935	
4,399	4,238	4,045	3,807	3,491	3,138	2,939	2,761	
4,191	4,034	3,846	3,615	3,310	2,970	2,777	2,605	
3,976	3,825	3,646	3,425	3,135	2,812	2,629	2,463	
3,738	3,599	3,434	3,231	2,964	2,663	2,491	2,334	
3,569	3,444	3,295	3,108	2,860	2,577	2,412	2,262	
3,433	3,326	3,193	3,023	2,790	2,520	2,362	2,215	
3,259	3,188	3,081	2,932	2,719	2,463	2,312	2,170	
3,142	3,106	3,019	2,884	2,682	2,436	2,287	2,148	
2,972	3,010	2,953	2,835	2,646	2,408	2,263	2,126	
2,178	2,893	2,879	2,784	2,609	2,380	2,239	2,105	
1,391	2,736	2,798	2,730	2,571	2,352	2,215	2,083	
1,225	2,495	2,706	2,673	2,533	2,325	2,191	2,062	
0,965	1,523	2,328	2,483	2,415	2,242	2,121	2,001	
0,742	1,012	1,557	2,081	2,202	2,104	2,007	1,903	
0,607	0,790	1,126	1,649	1,968	1,966	1,897	1,810	
0,512	0,651	0,890	1,308	1,727	1,827	1,789	1,722	
0,385	0,478	0,628	0,891	1,299	1,554	1,581	1,556	
0,303	0,372	0,478	0,663	0,990	1,303	1,386	1,402	
0,246	0,299	0,381	0,520	0,777	1,088	1,208	1,260	
0,204	0,247	0,312	0,421	0,628	0,913	1,050	1,130	
0,172	0,208	0,261	0,350	0,519	0,773	0,915	1,013	
0,147	0,177	0,222	0,296	0,438	0,661	0,799	0,908	
0,127	0,153	0,191	0,255	0,375	0,570	0,702	0,815	
0,111	0,134	0,167	0,221	0,325	0,497	0,620	0,733	
0,087	0,105	0,130	0,172	0,251	0,388	0,492	0,599	
0,070	0,084	0,104	0,138	0,201	0,311	0,399	0,496	
0,058	0,069	0,086	0,113	0,164	0,255	0,329	0,416	
0,048	0,058	0,072	0,094	0,137	0,213	0,277	0,353	
0,041	0,049	0,061	0,080	0,116	0,181	0,236	0,303	
0,029	0,034	0,042	0,056	0,081	0,126	0,166	0,216	
0,021	0,025	0,031	0,041	0,059	0,093	0,123	0,162	

ТАБЛИЦА 5.5. Изотермические изменения энтропии, рассчитанные по уравнению

Отклонения от значений для простого вещества $\left(\frac{S^\circ - S}{R}\right)^{(1)}$.

T	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	16,782	16,774	16,764	16,744	16,705	16,665	16,626
0,35	15,413	15,408	15,401	15,387	15,359	15,333	15,305
0,40	13,990	13,986	13,981	13,972	13,953	13,934	13,915
0,45	12,564	12,561	12,558	12,551	12,537	12,523	12,509
0,50	11,202	11,200	11,197	11,192	11,182	11,172	11,162
0,55	0,115	9,948	9,946	9,942	9,935	9,928	9,921
0,60	0,078	8,828	8,826	8,823	8,817	8,811	8,806
0,65	0,055	0,309	7,832	7,829	7,824	7,819	7,815
0,70	0,040	0,216	0,491	6,951	6,945	6,941	6,937
0,75	0,029	0,156	0,340	6,173	6,167	6,162	6,158
0,80	0,022	0,116	0,246	0,578	5,475	5,468	5,462
0,85	0,017	0,088	0,183	0,408	4,853	4,841	4,832
0,90	0,013	0,068	0,140	0,301	0,744	4,269	4,249
0,93	0,011	0,058	0,120	0,254	0,593	1,219	3,914
0,95	0,010	0,053	0,109	0,228	0,517	0,961	3,697
0,97	0,010	0,048	0,099	0,206	0,456	0,797	1,570
0,98	0,009	0,046	0,094	0,196	0,429	0,734	1,270
0,99	0,009	0,044	0,090	0,186	0,405	0,680	1,098
1,00	0,008	0,042	0,086	0,177	0,382	0,632	0,977
1,01	0,008	0,040	0,082	0,169	0,361	0,590	0,883
1,02	0,008	0,039	0,078	0,161	0,342	0,552	0,807
1,05	0,007	0,034	0,069	0,140	0,292	0,460	0,642
1,10	0,005	0,028	0,055	0,112	0,229	0,350	0,470
1,15	0,005	0,023	0,045	0,091	0,183	0,275	0,361
1,20	0,004	0,019	0,037	0,075	0,149	0,220	0,286
1,30	0,003	0,013	0,026	0,052	0,102	0,148	0,190
1,40	0,002	0,010	0,019	0,037	0,072	0,104	0,133
1,50	0,001	0,007	0,014	0,027	0,053	0,076	0,097
1,60	0,001	0,005	0,011	0,021	0,040	0,057	0,073
1,70	0,001	0,004	0,008	0,016	0,031	0,044	0,056
1,80	0,001	0,003	0,006	0,013	0,024	0,035	0,044
1,90	0,001	0,003	0,005	0,010	0,019	0,028	0,036
2,00	0,000	0,002	0,004	0,008	0,016	0,023	0,029
2,20	0,000	0,001	0,003	0,006	0,011	0,016	0,021
2,40	0,000	0,001	0,002	0,004	0,008	0,012	0,015
2,60	0,000	0,001	0,002	0,003	0,006	0,009	0,012
2,80	0,000	0,001	0,001	0,003	0,005	0,008	0,010
3,00	0,000	0,001	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008
3,50	0,000	0,000	0,001	0,001	0,003	0,004	0,006
4,00	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003	0,005

состояния Ии и Кеслера [51]

P_r

1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
16,586	16,547	16,488	16,390	16,195	15,837	15,468	14,925
15,278	15,251	15,211	15,144	15,011	14,751	14,496	14,153
13,896	13,877	13,849	13,803	13,714	13,541	13,376	13,144
12,496	12,482	12,462	12,430	12,367	12,248	12,145	11,999
11,153	11,143	11,129	11,107	11,063	10,985	10,920	10,836
9,914	9,907	9,897	9,882	9,853	9,806	9,769	9,732
8,799	8,794	8,787	8,777	8,760	8,736	8,723	8,720
7,810	7,807	7,801	7,794	7,784	7,779	7,785	7,811
6,933	6,930	6,926	6,922	6,919	6,929	6,952	7,002
6,155	6,152	6,149	6,147	6,149	6,174	6,213	6,285
5,458	5,455	5,453	5,452	5,461	5,501	5,555	5,648
4,826	4,822	4,820	4,822	4,839	4,898	4,969	5,082
4,238	4,232	4,230	4,236	4,267	4,351	4,442	4,578
3,894	3,885	3,884	3,896	3,941	4,046	4,151	4,300
3,658	3,647	3,648	3,669	3,728	3,851	3,966	4,125
3,406	3,391	3,401	3,437	3,517	3,661	3,788	3,957
3,264	3,247	3,268	3,318	3,412	3,569	3,701	3,875
3,093	3,082	3,126	3,195	3,306	3,477	3,616	3,796
2,399	2,868	2,967	3,067	3,200	3,387	3,532	3,717
1,306	2,513	2,784	2,933	3,094	3,297	3,450	3,640
1,113	1,655	2,557	2,790	2,986	3,209	3,369	3,565
0,820	0,831	1,443	2,283	2,655	2,949	3,134	3,348
0,577	0,640	0,618	1,241	2,067	2,534	2,767	3,013
0,437	0,489	0,502	0,654	1,471	2,138	2,428	2,708
0,343	0,385	0,412	0,447	0,991	1,767	2,115	2,430
0,226	0,254	0,282	0,300	0,481	1,147	1,569	1,944
0,158	0,178	0,200	0,220	0,290	0,730	1,138	1,544
0,115	0,130	0,147	0,166	0,206	0,479	0,823	1,222
0,086	0,098	0,112	0,129	0,159	0,334	0,604	0,969
0,067	0,076	0,087	0,102	0,127	0,248	0,456	0,775
0,053	0,060	0,070	0,083	0,105	0,195	0,355	0,628
0,043	0,049	0,057	0,069	0,089	0,160	0,286	0,518
0,035	0,040	0,048	0,058	0,077	0,136	0,238	0,434
0,025	0,029	0,035	0,043	0,060	0,105	0,178	0,322
0,019	0,022	0,027	0,034	0,048	0,086	0,143	0,254
0,015	0,018	0,021	0,028	0,041	0,074	0,120	0,210
0,012	0,014	0,018	0,023	0,035	0,065	0,104	0,180
0,010	0,012	0,015	0,020	0,031	0,058	0,093	0,158
0,007	0,009	0,011	0,015	0,024	0,046	0,073	0,122
0,006	0,007	0,009	0,012	0,020	0,038	0,060	0,100

ТАБЛИЦА 5.6. Коэффициенты фугитивности, рассчитанные по ура внению состоя

Значения для простого вещества $(\lg \frac{f}{P})^{(0)}$.

T_r	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	-3,708	-4,402	-4,696	-4,985	-5,261	-5,412	-5,512
0,35	-2,471	-3,166	-3,461	-3,751	-4,029	-4,183	-4,285
0,40	-1,566	-2,261	-2,557	-2,848	-3,128	-3,283	-3,387
0,45	-0,879	-1,575	-1,871	-2,162	-2,444	-2,601	-2,707
0,50	-0,344	-1,040	-1,336	-1,628	-1,912	-2,070	-2,177
0,55	-0,008	-0,614	-0,911	-1,204	-1,488	-1,647	-1,755
0,60	-0,007	-0,269	-0,566	-0,859	-1,144	-1,304	-1,413
0,65	-0,005	-0,026	-0,283	-0,575	-0,862	-1,023	-1,132
0,70	-0,004	-0,021	-0,043	-0,341	-0,627	-0,789	-0,899
0,75	-0,003	-0,017	-0,035	-0,144	-0,430	-0,592	-0,703
0,80	-0,003	-0,014	-0,029	-0,059	-0,264	-0,426	-0,537
0,85	-0,002	-0,012	-0,024	-0,049	-0,123	-0,285	-0,396
0,90	-0,002	-0,010	-0,020	-0,041	-0,086	-0,166	-0,276
0,93	-0,002	-0,009	-0,018	-0,037	-0,077	-0,122	-0,214
0,95	-0,002	-0,008	-0,017	-0,035	-0,072	-0,113	-0,176
0,97	-0,002	-0,008	-0,016	-0,033	-0,067	-0,105	-0,148
0,98	-0,002	-0,008	-0,016	-0,032	-0,065	-0,101	-0,142
0,99	-0,001	-0,007	-0,015	-0,031	-0,063	-0,098	-0,137
1,00	-0,001	-0,007	-0,015	-0,030	-0,061	-0,095	-0,132
1,01	-0,001	-0,007	-0,014	-0,029	-0,059	-0,091	-0,127
1,02	-0,001	-0,007	-0,014	-0,028	-0,057	-0,088	-0,122
1,05	-0,001	-0,006	-0,013	-0,025	-0,052	-0,080	-0,110
1,10	-0,001	-0,005	-0,011	-0,022	-0,045	-0,069	-0,093
1,15	-0,001	-0,005	-0,009	-0,019	-0,039	-0,059	-0,080
1,20	-0,001	-0,004	-0,008	-0,017	-0,034	-0,051	-0,069
1,30	-0,001	-0,003	-0,006	-0,013	-0,026	-0,039	-0,052
1,40	-0,001	-0,003	-0,005	-0,010	-0,020	-0,030	-0,040
1,50	-0,000	-0,002	-0,004	-0,008	-0,016	-0,024	-0,032
1,60	-0,000	-0,002	-0,003	-0,006	-0,012	-0,019	-0,025
1,70	-0,000	-0,001	-0,002	-0,005	-0,010	-0,015	-0,020
1,80	-0,000	-0,001	-0,002	-0,004	-0,008	-0,012	-0,015
1,90	-0,000	-0,001	-0,002	-0,003	-0,006	-0,009	-0,012
2,00	-0,000	-0,001	-0,001	-0,002	-0,005	-0,007	-0,009
2,20	-0,000	-0,000	-0,001	-0,001	-0,003	-0,004	-0,005
2,40	-0,000	-0,000	-0,000	-0,001	-0,001	-0,002	-0,003
2,60	-0,000	-0,000	-0,000	-0,000	-0,000	-0,001	-0,001
2,80	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
3,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002
3,50	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,003
4,00	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,003	0,004

P_r

1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
-5,584	-5,638	-5,697	-5,759	-5,810	-5,782	-5,679	-5,461
-4,359	-4,416	-4,479	-4,547	-4,611	-4,608	-4,530	-4,352
-3,463	-3,522	-3,588	-3,661	-3,735	-3,752	-3,694	-3,545
-2,785	-2,845	-2,913	-2,990	-3,071	-3,104	-3,063	-2,938
-2,256	-2,317	-2,387	-2,468	-2,555	-2,601	-2,572	-2,468
-1,835	-1,897	-1,969	-2,052	-2,145	-2,201	-2,183	-2,096
-1,494	-1,557	-1,630	-1,715	-1,812	-1,878	-1,869	-1,795
-1,214	-1,278	-1,352	-1,439	-1,539	-1,612	-1,611	-1,549
-0,981	-1,045	-1,120	-1,208	-1,312	-1,391	-1,396	-1,344
-0,785	-0,850	-0,925	-1,015	-1,121	-1,204	-1,215	-1,172
-0,619	-0,685	-0,760	-0,851	-0,958	-1,046	-1,062	-1,026
-0,479	-0,544	-0,620	-0,711	-0,819	-0,911	-0,930	-0,901
-0,359	-0,424	-0,500	-0,591	-0,700	-0,794	-0,817	-0,793
-0,296	-0,361	-0,437	-0,527	-0,637	-0,732	-0,756	-0,735
-0,258	-0,322	-0,398	-0,488	-0,598	-0,693	-0,719	-0,699
-0,223	-0,287	-0,362	-0,452	-0,561	-0,657	-0,683	-0,665
-0,206	-0,270	-0,344	-0,434	-0,543	-0,639	-0,666	-0,649
-0,191	-0,254	-0,328	-0,417	-0,526	-0,622	-0,649	-0,633
-0,176	-0,238	-0,312	-0,401	-0,509	-0,605	-0,633	-0,617
-0,168	-0,224	-0,297	-0,385	-0,493	-0,589	-0,617	-0,602
-0,161	-0,210	-0,282	-0,370	-0,477	-0,573	-0,601	-0,588
-0,143	-0,180	-0,242	-0,327	-0,433	-0,529	-0,557	-0,546
-0,120	-0,148	-0,193	-0,267	-0,368	-0,462	-0,491	-0,482
-0,102	-0,125	-0,160	-0,220	-0,312	-0,403	-0,433	-0,426
-0,088	-0,106	-0,135	-0,184	-0,266	-0,352	-0,382	-0,377
-0,066	-0,080	-0,100	-0,134	-0,195	-0,269	-0,296	-0,293
-0,051	-0,061	-0,076	-0,101	-0,146	-0,205	-0,229	-0,226
-0,039	-0,047	-0,059	-0,077	-0,111	-0,157	-0,176	-0,173
-0,031	-0,037	-0,046	-0,060	-0,085	-0,120	-0,135	-0,129
-0,024	-0,029	-0,036	-0,046	-0,065	-0,092	-0,102	-0,094
-0,019	-0,023	-0,028	-0,036	-0,050	-0,069	-0,075	-0,066
-0,015	-0,018	-0,022	-0,028	-0,038	-0,052	-0,054	-0,043
-0,012	-0,014	-0,017	-0,021	-0,029	-0,037	-0,037	-0,024
-0,007	-0,008	-0,009	-0,012	-0,015	-0,017	-0,012	0,004
-0,003	-0,004	-0,004	-0,005	-0,006	-0,003	0,005	0,024
-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,001	0,007	0,017	0,037
0,001	0,001	0,002	0,003	0,005	0,014	0,025	0,046
0,002	0,003	0,003	0,005	0,009	0,018	0,031	0,053
0,004	0,005	0,006	0,008	0,013	0,025	0,038	0,061
0,005	0,006	0,007	0,010	0,016	0,028	0,041	0,064

ТАБЛИЦА 5.7. Коэффициенты фугитивности, рассчитанные по уравнению состоя

Отклонения от значений для простого вещества $(\lg \frac{f}{P})^{(1)}$.

T_r	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	-8,778	-8,779	-8,781	-8,785	-8,790	-8,797	-8,804
0,35	-6,528	-6,530	-6,532	-6,536	-6,544	-6,551	-6,559
0,40	-4,912	-4,914	-4,916	-4,919	-4,929	-4,937	-4,945
0,45	-3,726	-3,728	-3,730	-3,734	-3,742	-3,750	-3,758
0,50	-2,838	-2,839	-2,841	-2,845	-2,853	-2,861	-2,869
0,55	-0,013	-2,163	-2,165	-2,169	-2,177	-2,184	-2,192
0,60	-0,009	-1,644	-1,646	-1,650	-1,657	-1,664	-1,671
0,65	-0,006	-0,031	-1,242	-1,245	-1,252	-1,258	-1,265
0,70	-0,004	-0,021	-0,044	-0,927	-0,934	-0,940	-0,946
0,75	-0,003	-0,014	-0,030	-0,675	-0,682	-0,688	-0,694
0,80	-0,002	-0,010	-0,020	-0,043	-0,481	-0,487	-0,493
0,85	-0,001	-0,006	-0,013	-0,028	-0,321	-0,327	-0,332
0,90	-0,001	-0,004	-0,009	-0,018	-0,039	-0,199	-0,204
0,93	-0,001	-0,003	-0,007	-0,013	-0,029	-0,048	-0,141
0,95	-0,001	-0,003	-0,005	-0,011	-0,023	-0,037	-0,103
0,97	-0,000	-0,002	-0,004	-0,009	-0,018	-0,029	-0,042
0,98	-0,000	-0,002	-0,004	-0,008	-0,016	-0,025	-0,035
0,99	-0,000	-0,002	-0,003	-0,007	-0,014	-0,021	-0,030
1,00	-0,000	-0,001	-0,003	-0,006	-0,012	-0,018	-0,025
1,01	-0,000	-0,001	-0,003	-0,005	-0,010	-0,016	-0,021
1,02	-0,000	-0,001	-0,002	-0,004	-0,009	-0,013	-0,017
1,05	-0,000	-0,001	-0,001	-0,002	-0,005	-0,006	-0,007
1,10	-0,000	-0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,004
1,15	0,000	0,000	0,001	0,002	0,005	0,008	0,011
1,20	0,000	0,001	0,002	0,003	0,007	0,012	0,017
1,30	0,000	0,001	0,003	0,005	0,011	0,017	0,023
1,40	0,000	0,002	0,003	0,006	0,013	0,020	0,027
1,50	0,000	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,028
1,60	0,000	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,029
1,70	0,000	0,002	0,004	0,007	0,014	0,021	0,029
1,80	0,000	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,028
1,90	0,000	0,002	0,003	0,007	0,014	0,021	0,028
2,00	0,000	0,002	0,003	0,007	0,013	0,020	0,027
2,20	0,000	0,002	0,003	0,006	0,013	0,019	0,025
2,40	0,000	0,002	0,003	0,006	0,012	0,018	0,024
2,60	0,000	0,001	0,003	0,006	0,011	0,017	0,023
2,80	0,000	0,001	0,003	0,005	0,011	0,016	0,021
3,00	0,000	0,001	0,003	0,005	0,010	0,015	0,020
3,50	0,000	0,001	0,002	0,004	0,009	0,013	0,018
4,00	0,000	0,001	0,002	0,004	0,008	0,012	0,016

P_r

1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
-8,811	-8,818	-8,828	-8,845	-8,880	-8,953	-9,022	-9,126
-6,567	-6,575	-6,587	-6,606	-6,645	-6,723	-6,800	-6,919
-4,954	-4,962	-4,974	-4,995	-5,035	-5,115	-5,195	-5,312
-3,766	-3,774	-3,786	-3,806	-3,845	-3,923	-4,001	-4,114
-2,877	-2,884	-2,896	-2,915	-2,953	-3,027	-3,101	-3,208
-2,199	-2,207	-2,218	-2,236	-2,273	-2,342	-2,410	-2,510
-1,677	-1,684	-1,695	-1,712	-1,747	-1,812	-1,875	-1,967
-1,271	-1,278	-1,287	-1,304	-1,336	-1,397	-1,456	-1,539
-0,952	-0,958	-0,967	-0,983	-1,013	-1,070	-1,124	-1,201
-0,700	-0,705	-0,714	-0,728	-0,756	-0,809	-0,858	-0,929
-0,499	-0,504	-0,512	-0,526	-0,551	-0,600	-0,645	-0,709
-0,338	-0,343	-0,351	-0,364	-0,388	-0,432	-0,473	-0,530
-0,210	-0,215	-0,222	-0,234	-0,256	-0,296	-0,333	-0,384
-0,146	-0,151	-0,158	-0,170	-0,190	-0,228	-0,262	-0,310
-0,108	-0,114	-0,121	-0,132	-0,151	-0,187	-0,220	-0,265
-0,075	-0,080	-0,087	-0,097	-0,116	-0,149	-0,180	-0,223
-0,059	-0,064	-0,071	-0,081	-0,099	-0,132	-0,162	-0,203
-0,044	-0,050	-0,056	-0,066	-0,084	-0,115	-0,144	-0,184
-0,031	-0,036	-0,042	-0,052	-0,069	-0,099	-0,127	-0,166
-0,024	-0,024	-0,030	-0,038	-0,054	-0,084	-0,111	-0,149
-0,019	-0,015	-0,018	-0,026	-0,041	-0,069	-0,095	-0,132
-0,007	-0,002	0,008	0,007	-0,005	-0,029	-0,052	-0,085
0,007	0,012	0,025	0,041	0,042	0,026	0,008	-0,019
0,016	0,022	0,034	0,056	0,074	0,069	0,057	0,036
0,023	0,029	0,041	0,064	0,093	0,102	0,096	0,081
0,030	0,038	0,049	0,071	0,109	0,142	0,150	0,148
0,034	0,041	0,053	0,074	0,112	0,161	0,181	0,191
0,036	0,043	0,055	0,074	0,112	0,167	0,197	0,218
0,036	0,043	0,055	0,074	0,110	0,167	0,204	0,234
0,036	0,043	0,054	0,072	0,107	0,165	0,205	0,242
0,035	0,042	0,053	0,070	0,104	0,161	0,203	0,246
0,034	0,041	0,052	0,068	0,101	0,157	0,200	0,246
0,034	0,040	0,050	0,066	0,097	0,152	0,196	0,244
0,032	0,038	0,047	0,062	0,091	0,143	0,186	0,236
0,030	0,036	0,044	0,058	0,086	0,134	0,176	0,227
0,028	0,034	0,042	0,055	0,080	0,127	0,167	0,217
0,027	0,032	0,039	0,052	0,076	0,120	0,158	0,208
0,025	0,030	0,037	0,049	0,072	0,114	0,151	0,199
0,022	0,026	0,033	0,043	0,063	0,101	0,134	0,179
0,020	0,023	0,029	0,038	0,057	0,090	0,121	0,163

ТАБЛИЦА 5.8. Уравнения Йена и Александера
для изотермических изменений энталпии [103]

$$\frac{H^o - H}{T_c} \text{ кал/(моль·К).}$$

Перегретый пар, $P_r = 0,01 \div 30$

$$\frac{H^o - H}{T_c} = \frac{m P_r \left(1 - \frac{P_r}{X_0}\right)}{\exp [-C_1 (P_r)^2] \{ \cdot \} + C_4 + C_5 P_r + C_6 P_r^2}$$

где

$$\{ \cdot \} = 1 - C_2 - C_4 - C_5 P_r + C_2 \left[\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} (C_3 - C_3 P_r) + 0,50 \right]^2$$

$Z_c = 0,29$, диапазон приведенных температур $0,8 < T_r < 8,0$:

$$C_1 = 166 \exp (-5,16 T_r) + 0,017$$

$$C_2 = 0,62 \exp [-18,4 (T_r - 1,0)] + 0,05$$

$$C_3 = \exp \left(\frac{38,8}{T_r} - 34,2 \right)$$

$$C_4 = 0,989 (T_r - 0,75)^{1,63} \exp [-0,3175 (T_r - 0,75)]$$

$$C_5 = 0,215 \exp [-0,1045 (T_r^{4,935})]$$

$$C_6 = 0,0564 (T_r - 0,5)^{4,67} \exp [-2,869 (T_r - 0,5)]$$

$$X_0 = 1,15 - 0,314 (T_r - 8)^3$$

$$m = \frac{1 - 0,0001499 T_r^{9,17} \exp (-1,297 T_r)}{0,1879 + 1,0826 (T_r - 0,65)^{1,1726}}$$

$Z_c = 0,27$, диапазон приведенных температур $0,9 < T_r < 4,0$:

$$C_1 = \frac{40 \exp (-5,7 T_r)}{T_r - 0,81} + 0,01$$

$$C_2 = \frac{0,35 \exp [-26,2 (T_r - 1,0)]}{T_r} + 0,31$$

$$C_3 = 17,25 \exp [-16,7 (T_r - 1,0)] + 2,75$$

$$C_4 = 0,444 (T_r - 2,0) - 0,0215 (T_r - 2,0)^2 + 0,0610 (T_r - 2,0)^3 - 0,0404 (T_r - 2,0)^4 + 0,6564$$

$$C_5 = \begin{cases} -0,0697 (T_r - 2,0) + 0,0734 (T_r - 2,0)^2 - 0,0533 (T_r - 2,0)^5 + 0,0125, & \text{если } T_r < 2,25 \\ 0, & \text{если } T_r > 2,25 \end{cases}$$

$$C_6 = 0,00301 (T_r - 0,8) \exp [-0,87 (T_r - 0,8)^2]$$

$$X_0 = 8,5 + 10,5 (T_r - 4,0)^2$$

$$m = \frac{1,0}{0,1052 + 1,2044 (T_r - 0,4429)^{2,135}}$$

$Z_c = 0,25$, диапазон приведенных температур $0,75 < T_r < 2,0$:

$$C_1 = 0,87 \exp [9,845 (1,0 - T_r)] + 0,023955 \exp (1,2405 T_r)$$

$$C_2 = 0,47148 \exp [39,35 (1,0 - T_r)] + 0,142$$

$$C_3 = 3918 \exp [122 (1 - T_r)] + 2,0$$

$$C_4 = 1,1938 T_r - 0,20726 T_r^2 - 0,90649$$

$$C_5 = 3,0 \exp (-2,52 T_r)$$

$$C_6 = 0,004277 (T_r - 0,895) \exp [-0,946 (T_r - 0,895)^2]$$

$$X_0 = -60 T_r + 170$$

$$m = \frac{1}{0,0853 + 1,5078 (T_r - 0,5952)^{1,7338}}$$

$Z_c = 0,23$, диапазон приведенных температур $0,8 < T_r < 1,7$:

$$C_1 = \frac{T_r}{0,003147 \exp (6,0759 T_r) - 61,12 (T_r - 1,0) \exp [-19,933 (T_r - 1,0)] + 1,9936 \exp \{-0,911 [10 (T_r - 0,88)]^{10}\}}$$

$$C_2 = \exp (17,671 - 17,63 T_r) + 0,17 - 1,1738 \exp [-17,193 (| T_r - 1,05 |)]$$

$$C_3 = \exp (52,268 - 49,188 T_r) + 24,249 \exp [-920,5 (T_r - 1,1)^2]$$

$$C_4 = 0,0032456 \exp (3,2917 T_r) - \exp (17,3 T_r - 30,6)$$

$$C_5 = 1,9772 \exp (-2,1839 T_r)$$

$$C_6 = 0,000336 \exp (1,61 T_r) - 0,00000547 T_r^{11,5}$$

$$X_0 = 515 - 250 T_r$$

$$m = \frac{1}{-0,023 + 1,0743 (T_r - 0,4146)^{1,8108}}$$

Насыщенный пар

$$Z_c = 0,29: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{5,4 P_r^{0,6747}}{1 + 1,227 (-\ln P_r)^{0,503}}$$

$$Z_c = 0,27: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{5,8 P_r^{0,63163}}{1 + 1,229 (-\ln P_r)^{0,55456}}$$

$$Z_c = 0,25: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{6,5 P_r^{0,62252}}{1 + 0,76218 (-\ln P_r)^{0,59042}}$$

$$Z_c = 0,23: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{7,0 P_r^{0,65135}}{1 + 0,75727 (-\ln P_r)^{0,46108}}$$

Насыщенная жидкость:

$$Z_c = 0,29: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{5,4 + 3,6485 (-\ln P_r)^{0,33464}}{1,0 - 0,0056942 (\ln P_r)}$$

$$Z_c = 0,27: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{5,8 + 5,19 (-\ln P_r)^{0,4963}}{1,0 - 0,1 (\ln P_r)}$$

$$Z_c = 0,25: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{6,5 + 4,48 (-\ln P_r)^{0,3952}}{1,0 - 0,00185 (\ln P_r)}$$

$$Z_c = 0,23: \quad \frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{7,0 + 4,5688 (-\ln P_r)^{0,333}}{1,0 + 0,004 (\ln P_r)}$$

Переохлажденная жидкость, $P_r = 0,01 \div 30$, $T_r = 0,5 \div 4,0$
 $Z_c = 0,29$:

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = -0,09572107 (P_r - 4,2) - 9,501235 (T_r - 0,77) -$$

$$- 17,30389 (T_r - 0,77)^2 - 0,3195707 (P_r - 4,2) (T_r - 0,77) +$$

$$+ 1,368092 \ln P_r + 4,227096 (\ln P_r) (\ln T_r) +$$

$$+ 3,181639 (\ln P_r) (\ln T_r)^2 + 9,707447$$

$Z_c = 0,27$:

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = -0,1368774 (P_r - 4,664) -$$

$$- 14,56975 (T_r - 0,79749) - 7,812724 (T_r - 0,79749)^2 -$$

$$- 0,1642482 (T_r - 0,79749) (P_r - 4,664) + 1,036851 \ln P_r +$$

$$+ 4,463472 (\ln P_r) (\ln T_r) + 4,525831 (\ln P_r) (\ln T_r)^2 + 10,86085$$

$Z_c = 0,25$:

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = -0,1074635 (P_r - 4,2) - 15,80132 (T_r - 0,77) -$$

$$- 15,18611 (T_r - 0,77)^2 - 0,1476876 (P_r - 4,2) (T_r - 0,77) +$$

$$+ 0,7800774 \ln P_r + 3,154058 (\ln P_r) (\ln T_r) +$$

$$+ 2,988533 (\ln P_r) (\ln T_r)^2 + 12,28618$$

$Z_c = 0,23$:

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = -0,08644293 (P_r - 4,2) - 12,93889 (T_r - 0,77) -$$

$$- 10,81311 (T_r - 0,77)^2 - 0,1568094 (P_r - 4,2) (T_r - 0,77) +$$

$$+ 0,7466842 \ln P_r + 3,17422 (\ln P_r) (\ln T_r) +$$

$$+ 2,930566 (\ln P_r) (\ln T_r)^2 + 12,72429$$

Уравнения Соаве, Ли—Кеслера и Бенедикта—Вебба—Рубина были тщательно проверены Сасс и др. [76] нашли, что уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина дает плохие результаты для смесей этилена с CO_2 при высоких давлениях. Возникали также трудности в использовании уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина для n -бутана [80], с чем, однако, не согласны Барнер и Адлер [5]. Вольф [102] проиллюстрировал применение уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина расчетами для смесей типа природного газа.

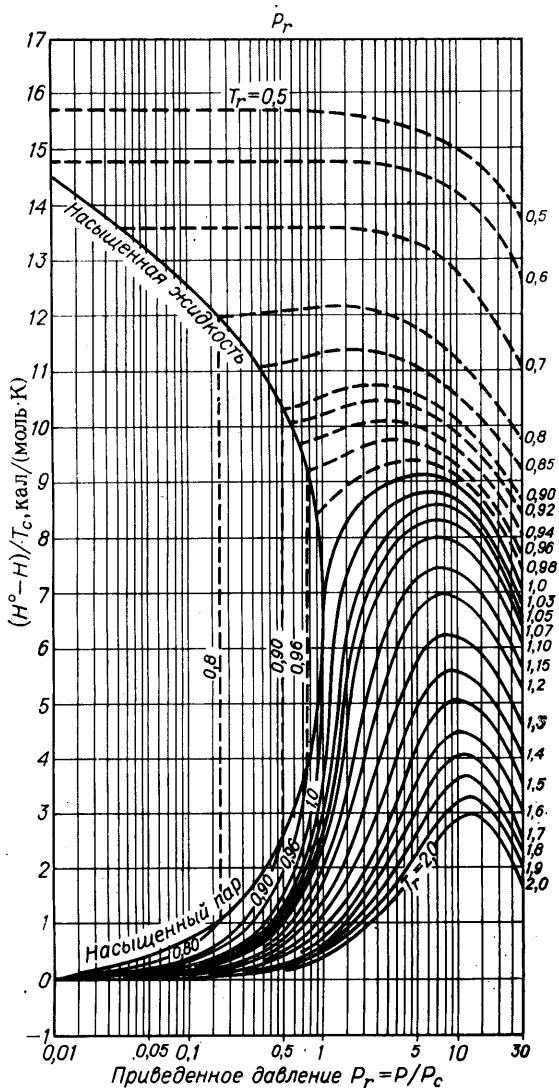


Рис. 5.3. Отклонение энталпии от идеальногазовой, $Z_c = 0,25$ [103].

Для расчета мольных объемов газовых смесей, содержащих неуглеводороды, рекомендуются следующие уравнения:

Уравнение	Уравнения	Таблицы
Барнера — Адлера	(3.6.1), (4.4.1) — (4.4.7)	3.4, 4.3
Суги — Лю	(4.5.1) — (4.5.4)	3.5
Ли — Кеслера	(3.9.1) — (3.9.4), (4.6.3) — (4.6.7)	3.1, 3.2, 3.9

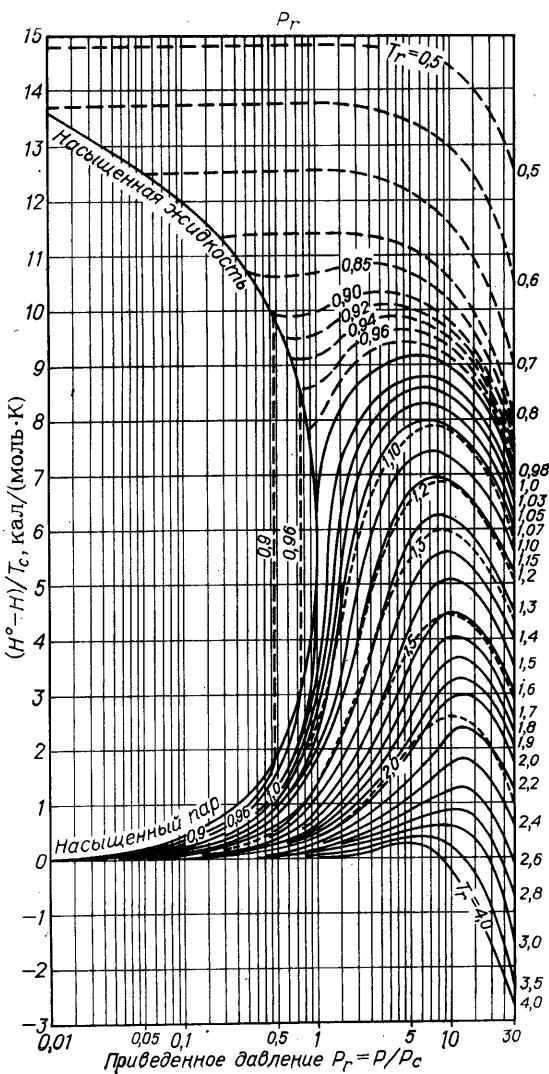


Рис. 5.4. Отклонение энталпии от идеальногазовой, $Z_c = 0,27$ [103].

Ни одно из этих уравнений применительно к смесям, содержащим неуглеводороды, критически не оценивалось. В большинстве случаев для получения точных результатов требуются параметры бинарного взаимодействия.

Приведенные выше уравнения состояния для углеводородных и неуглеводородных смесей отличаются сложностью, и обычно для их эффективного использования нужна ЭВМ. Уравнение состояния Редлиха—Квонга, возможно, несколько менее точное, является более простым по форме. Усеченным вириальным уравнением также легче воспользоваться, чем прочими уравнениями состояния, хотя их точность в случае смесей может оказаться низкой, если неточно вычислить перекрестный коэффициент B_{12} .

Изотермические отклонения энталпии чистых газов и газовых смесей. Из всех методов расчета изотермических отклонений энталпии более других проверен метод Йена—Александера [60, 79, 94, 100, 104]. Гарсия и Рангель, а также Йен [28] провели сравнение рассчитанных значений $H^\circ - H$ с более чем 7000 литературными значениями $H^\circ - H$ чистых газов и газовых смесей. Для неполярных газов погрешность расчета $H^\circ - H$ была обычно в пределах 2–3 кал/г. Даже для смесей полярных газов ошибки составляли как правило, менее 6 кал/г.

Применяя для расчета $H^\circ - H$ углеводородных газовых смесей модифицированное Соаве уравнение Редлиха—Квонга, а также уравнения Ли—Кеслера и Ли—Эрбара—Эдмистера, можно получить погрешность до 1 кал/г [17, 92, 97]. Достаточно точным является и уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина, хотя наилучшие результаты получаются, если допустить, что C_0 изменяется с температурой.

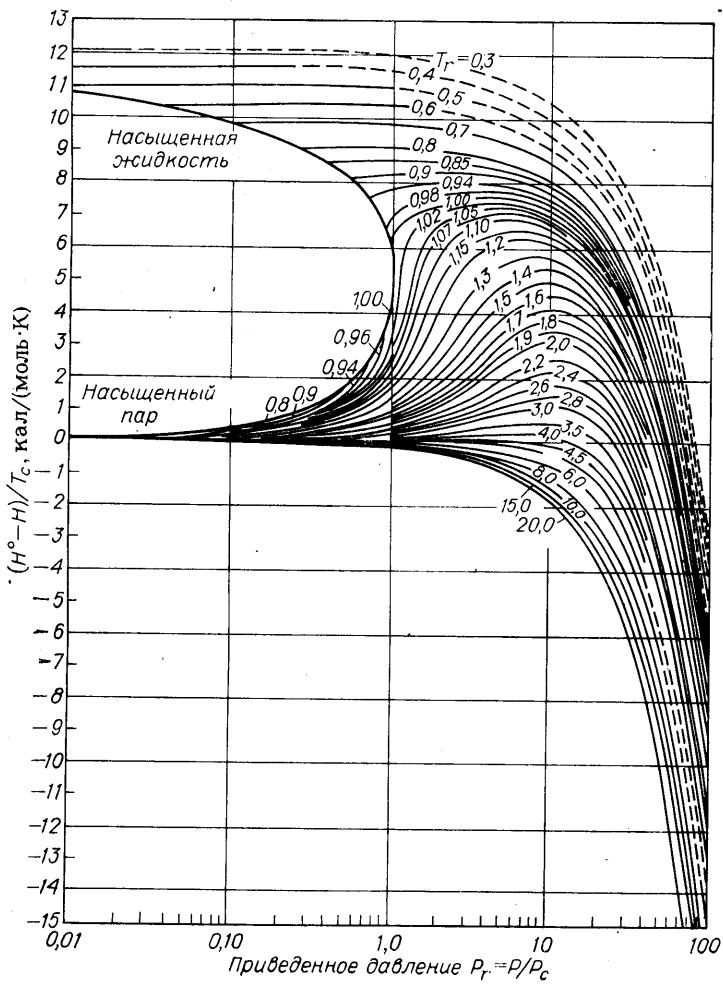


Рис. 5.5. Отклонение энталпии от идеальногазовой, $Z_c = 0,29$ (модификация из работы [28]).

рой¹⁾, а в комбинационных правилах для смесей используются параметры взаимодействия. Старлинг и Пауэрс [86] сообщили, что для того, чтобы с помощью уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина описать экспериментальные данные $H^\circ - H$ для системы метан—пропан в широком интервале температур с погрешностью, не превышающей 1 кал/г, им пришлось модифицировать уравнение, добавив в него три дополнительные константы (т. е. всего их стало 11).

Уравнения состояния Барнера—Адлера и Суги—Лю в отношении точности расчета отклонений энталпии тщательно не проверялись. Немногочисленные сравнения экспериментальных и расчетных значений, проделанные авторами, показывают, что эти уравнения дают погрешность того же порядка, что и корреляция Йена—Александера. Несколько больших ошибок следует ожидать при применении оригинала уравнения Редлиха—Квонга или усеченного вироильного уравнения. Последнее уравнение, однако, может давать высокую точность, если параметр взаимодействия B_{12} может быть точно рассчитан в виде функции температуры. Хотя уравнение Ли—Кеслера тщательно проверено лишь на углеводородах, для расчета $H^\circ - H$ оно представляется более точным [92], чем уравнение Йена и Александера.

Рекомендации. При определении $H^\circ - H$ газообразных смесей углеводородов (включающих легкие газы, такие как N_2 , CO_2 и H_2S) следует пользоваться модифицированным Соаве уравнением Редлиха—Квонга, уравнением Ли—Кеслера или уравнением Ли—Эрбара—Эдмистера. Если смесь содержит водород, не следует использовать уравнение Соаве. Даже в широком диапазоне температур и давлений можно ожидать погрешностей, составляющих лишь несколько калорий на грамм.

При вычислении $H^\circ - H$ газообразных смесей, содержащих неуглеводороды, рекомендуется использовать корреляцию Ли—Кеслера [уравнения (5.4.2)—(5.4.5) или табл. 5.2 и 5.3], корреляцию Йена—Александера (табл. 5.8 или рис. 5.2—5.5) либо уравнения состояния Барнера и Адлера или Суги и Лю. Хотя погрешности, даваемые разными методами, будут отличаться, все же для смесей неполярных газов отклонение расчетных значений $H^\circ - H$ от экспериментальных должно составлять лишь несколько калорий на грамм.

Уравнение Редлиха—Квонга или усеченное вироильное уравнение состояния просты в употреблении и могут быть полезны в том случае, когда нужно проводить многократные итеративные расчеты. Однако усеченное вироильное уравнение состояния можно использовать только при низких и умеренных плотностях.

Все приведенные выше корреляции могут быть применены до линии насыщенного пара²⁾. Вблизи линии насыщения и в критической области следует ожидать увеличения ошибок. При очень высоких давлениях может быть использована корреляция Бреедельда и Праусница [10].

Изотермические изменения энталпии чистых жидкостей и жидких смесей. При расчете изотермических изменений энталпии чистых жидкостей, как правило, предполагают разбить вычисления на несколько ступеней, т. е.

$$H^L - H^\circ = (H^L - H^{SL}) + (H^{SL} - H^{SV}) + (H^{SV} - H^\circ) \quad (5.4.12)$$

где H^L — энталпия жидкости при T и P ; H° — идеальногазовая составляющая энталпии при T и P° ; H^{SL} — энталпия насыщенной жидкости при T и P_{vp} ; H^{SV} — энталпия насыщенного пара при T и P_{vp} .

Доля, приходящаяся на пар, $H^{SV} - H^\circ$ может быть вычислена по методам, описанным ранее в этой главе. Слагаемое $H^{SL} - H^{SV}$ представляет собой просто $-\Delta H_v$ и может быть получено с помощью корреляций для определения теплоты парообразования, приведенных в гл. 6. Наконец, $H^L - H^{SL}$ учитывает влияние давления на энталпию жидкости. Обычно эта величина мало связана с другими двумя членами правой части уравнения. Для расчета $H^L - H^{SL}$ может быть

¹⁾ Руф и др. [71] принимали, что C_0 и γ изменяются с температурой, и получили хорошие результаты для смесей гелия, азота, метана и пропана.

²⁾ Исключая усеченное вироильное уравнение, применение которого ограничивается интервалом примерно до половины критической плотности.

применена корреляция Йена—Александера, основанная на принципе соответственных состояний и приведенная в табл. 5.8. Так, для данного Z_c

$$\frac{H^L - H^{SL}}{T_c} = \left(\frac{H^\circ - H}{T_c} \right)_{SL} - \left(\frac{H^\circ - H}{T_c} \right)_{SCL} \quad (5.4.13)$$

где индекс SL обозначает насыщенную жидкость, а индекс SCL — переохлажденную жидкость.

Уравнение (5.4.13) в окологранической области не является точным. Действительно, при использовании уравнений, приведенных в табл. 5.8, величина $[(H^\circ - H)/T_c]_{SL} - [(H^\circ - H)/T_c]_{SCL}$ не превращается в нуль в критической точке, т. е. когда $P_r = T_r = 1$.

С другой стороны, корреляция Ли—Кеслера [уравнения (5.4.2)—(5.4.5) или табл. 5.2 и 5.3] может быть применена для жидкой фазы и разности рассчитаны между $(H^\circ - H)_{SL}$ и $(H^\circ - H)_{SCL}$. Лю и др. [53] также составили таблицы отклонений энталпии для переохлажденной жидкости. Эти таблицы представляют собой расширение опубликованных ранее [65, 66, 98].

В методах Йена—Александера и Ли—Кеслера изотермическое изменение энталпии, т. е. величина $H^\circ - H$, представляет собой разницу между энталпией вещества в состоянии идеального газа при температуре T и энталпией вещества (жидкости или газа) при давлении P и температуре T . В общем случае не рекомендуется рассчитывать энталпию жидкости непосредственно из этой разности. Методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний, как правило, дают недостаточную точность при расчете ΔH фазового перехода. Более предпочтительным является раздельное определение ΔH фазового перехода, т. е. в соответствии с уравнением (5.4.12), и для расчета $H^L - H^{SL}$ и $H^{SV} - H^\circ$ использовать другие методы.

При расчете изотермических изменений энталпии жидких смесей нельзя сформулировать рекомендации, пригодные во всех случаях. В настоящее время единственным широко используемым методом является метод Йена—Александера, представленный в табл. 5.8 (правила смешения для этого метода приведены ранее в гл. 4). Погрешности различны, но как установили Гарсия с Рангелем и Йен [28] для неполярных жидких смесей они обычно менее 6 кал/г. Превосходные результаты были также получены Тулли и Эдмистером [94], применившими данную корреляцию для вычислений интегральных теплот парообразования метан-этиленовых смесей при высоких давлениях.

В другом подходе используется модифицированная форма уравнения (5.4.12). Значения $H^{SV} - H^\circ$ вычисляются так же, как описано ранее для газовых смесей а $H^{SL} - H^{SV}$ приравнивается сумме мольных составляющих значений $-\Delta H_v$ чистых компонентов

$$H^{SL} - H^{SV} = - \sum_j x_j \Delta H_{v_j} \quad (5.4.14)$$

Итак, членом $H^L - H^{SL}$ при низких давлениях можно пренебречь либо он может быть вычислен с помощью табл. 5.2 и 5.3 при использовании псевдокритических констант, определенных по уравнениям (4.2.1)—(4.2.3) или (4.6.3)—(4.6.7). Этот подход приемлем только в тех случаях, когда все компоненты являются подкритическими. Кроме того, здесь не учитываются теплоты смешения в жидкой фазе. Это допущение часто оправдано, если в жидкой фазе не содержатся полярные компоненты [87].

Имеются сообщения о хороших результатах, которые дает применение модифицированного Соаве уравнения состояния Редлиха—Конга для вычисления изотермического изменения энталпии углеводородных смесей, не содержащих водорода [97]. Это уравнение является предпочтительным по сравнению с уравнениями Бенедикта—Вебба—Рубина или Ли—Эрбара—Эдмистера либо с другими модификациями уравнения Редлиха—Конга [41, 101]. Можно воспользоваться также методом, основанным на использовании теоретического уравнения состояния, примененным для криогенных смесей [62].

Часто хорошие результаты получаются при использовании табл. 5.2 и 5.3 непосредственно для расчета изотермических изменений энталпии жидких смесей [28, 40, 92, 101].

Теплоты парообразования смесей могут быть также получены из экспериментальных данных по фазовому равновесию [50, 91], но для обеспечения надежных значений энталпии требуются очень точные данные.

Для расчета энталпий (и плотностей) углеводородных смесей, содержащих водород, рекомендуется обобщенный метод Чью и Диля [13]. Хуанг и Доберт [39] показали, как можно рассчитывать энталпии жидких (и газообразных) смесей нефтяных фракций, а Гормли и Ленуар [29] — энталпии смесей алифатических углеводородов в состоянии насыщенной жидкости и насыщенного пара.

Изотермические отклонения энтропии и коэффициентов фугитивности. При расчете изотермических отклонений энтропии и коэффициентов фугитивности чистых газов или смесей, когда это возможно, необходимо следовать рекомендациям по расчету энталпии, сделанным ранее. (Корреляция Йена—Александера применима только для энталпии). Для расчета $S^\circ - S$ может быть использована табл. 5.1, если до этого выбрано аналитическое уравнение состояния, а величина $\ln(f/P)$ определяется по уравнению (5.3.11). Если выбран метод Ли—Кеслера, то следует использовать уравнения (5.4.6)—(5.4.11) или табл. 5.4—5.7.

В заключение нужно указать, что изотермические отклонения энталпии, энтропии и коэффициенты фугитивности не являются независимыми и связаны соотношением

$$\frac{H^\circ - H}{RT} = \frac{S^\circ - S}{R} - \ln \frac{f}{P^\circ} \quad (5.4.15)$$

где P° — давление в идеальногазовом опорном состоянии (см. раздел 5.3).

Пример 5.2. Рассчитать изотермические отклонения энталпии и энтропии пропилена при 125°C и 10 МПа. Бир и др. [7] приводят экспериментальные значения $H^\circ - H = 244,58 \text{ Дж/г}$; $S^\circ - S = 1,4172 \text{ Дж/(г·К)}$. (Опорное идеальногазовое значение давления для энтропии $P^\circ = 0,1 \text{ МПа}$.)

Решение. Из приложения А имеем: $M = 42,081$; $T_c = 365,0 \text{ К}$; $P_c = 45,6 \text{ атм}$; $Z_c = 0,275$; $\omega = 0,148$. Таким образом, $T_r = (125 + 273,2)/365,0 = 1,09$ и $P_r = (10)(9,87)/45,6 = 2,16$.

Метод Ли—Кеслера. Уравнения (5.4.4) и (5.4.8) используются совместно с табл. 5.2—5.5

$$\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} = 3,11; \quad \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)} = 1,61$$

$$\left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(0)} = 2,17; \quad \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(1)} = 1,57$$

Тогда

$$H^\circ - H = \frac{RT_c}{M} \left[\left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{H^\circ - H}{RT_c} \right)^{(1)} \right] = \\ = \frac{(8,314)(365,0)}{42,081} [3,11 + (0,148)(1,61)] = 242 \text{ Дж/г}$$

$$S^\circ - S = \frac{R}{M} \left[\left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{S^\circ - S}{R} \right)^{(1)} - \ln \frac{P^\circ}{P} \right] = \\ = \frac{8,314}{42,081} \left[2,17 + (0,148)(1,57) - \ln \frac{0,1}{10} \right] = 1,39 \text{ Дж/(г·К)}$$

Этот метод дает заниженное на 2 Дж/г значение $H^\circ - H$ и заниженное на 0,03 Дж/(г·К) значение $S^\circ - S$.

Метод Йена—Александера, основанный на принципе соответственных состояний. По табл. 5.8, учитывая, что 0,275 лежит между $Z_c = 0,27$ и $0,29$, следует

вычислить значения $(H^\circ - H)/T_c$ для обеих точек и провести линейную интерполяцию полученных результатов

$$\frac{H^\circ - H}{T_c} = \frac{mP_r(1 - P_r/X_0)}{\exp[-C_1(P_r)^2] \{ \cdot \} + C_4 + C_5P_r + C_6P_r^2}$$

где

$$\{ \cdot \} = 1 - C_2 - C_4 - C_5P_r + C_2 \left[\frac{1}{\pi} \operatorname{arctg}(C_3 - C_3P_r) + 0,50 \right]^2$$

	$Z_c = 0,27$	$Z_c = 0,29$		$Z_c = 0,27$	$Z_c = 0,29$
C_1	0,296	0,616	X_0	97,41	104,75
C_2	0,340	0,168	m	1,722	1,662
C_3	6,587	4,040	$(H^\circ - H)/T_c$	6,433	6,185
C_4	0,161	0,153	$H^\circ - H$, кал/(моль \times 2348	2259	
C_5	0,170	0,183	$\times K$)		
C_6	$8,113 \cdot 10^{-4}$	$8,831 \cdot 10^{-4}$	или Дж/(г \cdot К)	233	225

Для $Z_c = 0,275$ получаем $H^\circ - H = 231$ Дж/(г \cdot К).

Изотермическое отклонение энтропии не может быть рассчитано данным методом.

Метод, основанный на использовании уравнения состояния. Чтобы проиллюстрировать использование какого-либо уравнения состояния, выберем модифицированное Соаве уравнение Редлиха—Конга. Применив табл. 5.1 для чистого вещества, получаем:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{RTbF}{V(V + b)}$$

$$A - A^\circ = RT \left(-\ln \frac{V - b}{V} - \frac{\beta}{b} \ln \frac{V + b}{V} - \ln \frac{V}{V^\circ} \right)$$

$$S - S^\circ = R \left(\frac{V - b}{V} - \frac{\gamma}{b} \ln \frac{V + b}{V} + \ln \frac{V}{V^\circ} \right)$$

$$\Omega_a = 0,42748; \quad \Omega_b = 0,08664$$

$$R = 82,04 \text{ см}^3 \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c} = \frac{(0,08664)(82,04)(365,0)}{45,6} = 56,92 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$P = 10 \text{ МПа} = 98,7 \text{ атм}; \quad T = 125^\circ\text{C} = 398,2 \text{ К}$$

$$F = \frac{1}{T_r} [1 + (0,480 + 1,57\omega - 0,176\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2 = \frac{1}{1,09} \{ 1 +$$

$$+ [0,480 + (1,57)0,148] - (0,176)(0,148)^2 \cdot [1 - (1,09)^{0,5}] \}^2 = 0,861$$

Так как давление и температура в этом случае известны, а найденное значение объема равно $147,5 \text{ см}^3/\text{моль}$, то $Z = 0,446$. Для расчета $A - A^\circ$ примем опорное

значение давления равным 0,1 МПа. Тогда $V/V^\circ = ZP^\circ/P = (0,446)(0,1)/10 = 4,46 \cdot 10^{-3}$. Кроме того, для чистого вещества по табл. 5.1

$$\beta = \frac{\Omega_a}{\Omega_b} bF = \frac{0,42748}{0,08664} (56,92)(0,861) = 241,8 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Таким образом

$$\frac{A - A^\circ}{RT} = - \ln \frac{147,5 - 56,92}{147,5} - \frac{241,8}{56,92} \ln \frac{147,5 - 56,92}{147,5} - \ln (4,46 \cdot 10^{-3}) = 4,515$$

Для $S - S^\circ$:

$$-\frac{1}{2} \frac{\Omega_a}{\Omega_b} bF \frac{2f_\omega}{F^{1/2}} = -\frac{\Omega_a}{\Omega_b} bF^{1/2} f_\omega = -\frac{0,42748}{0,08664} (56,92)(0,861)^{1/2}[0,480 + (1,574)(0,148) - (0,176)(0,148)^2] = 185,6 \text{ см}^3/\text{моль}$$

и

$$\frac{S - S^\circ}{R} = \ln \frac{147,5 - 56,92}{147,5} - \frac{185,6}{56,92} \ln \frac{147,5 + 56,92}{147,5} + \ln (4,46 \cdot 10^{-3}) = -6,965$$

$$S - S^\circ = -\frac{(8,314)(6,965)}{42,081} = -1,376 \text{ Дж/(г} \cdot \text{К)}$$

Тогда по уравнению (5.3.8)

$$H^\circ - H = -[(A - A^\circ) + T(S - S^\circ) + RT(Z - 1)] = - (8,314)(398,2) \frac{4,515 - 6,965 + (0,446 - 1)}{42,081} = 236 \text{ Дж/г}$$

Три использованные методы дают близкие значения $H^\circ - H$ и $S^\circ - S$. Хотя все расчетные значения немного меньше экспериментальных, тем не менее они являются приемлемыми для инженерных применений.

5.5. ПРОИЗВОДНЫЕ СВОЙСТВА

Термодинамические частные производные (отличные от производных по составу или числу молей) могут быть выражены в терминах P , V , T , $(\partial P/\partial V)_T$, $(\partial P/\partial T)_V$, C_p (или C_p°) и иногда опорной мольной энтропии. Таким образом, основой всех этих производных является уравнение состояния вместе со значениями C_p° и S° [59]. Любое уравнение состояния из тех, что приведены в гл. 3, может быть использовано для получения значений $(\partial P/\partial V)_T$ и $(\partial P/\partial T)_V$. Например, использование модифицированного Ли и Кеслером уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина [уравнения (3.9.1)–(3.9.4) и табл. 3.9] дает:

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r} = \left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r}\right]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left\{ \left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r}\right]^{(R)} - \left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r}\right)_{V_r}\right]^{(0)} \right\} \quad (5.5.1)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r} = \left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r}\right]^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^R} \left\{ \left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r}\right]^{(R)} - \left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r}\right)_{T_r}\right]^{(0)} \right\} \quad (5.5.2)$$

Функции $[]^{(R)}$ и $[]^{(0)}$ находятся тем же способом, что и описанный в разделе 5.4 для расчета изотермических изменений энталпии по уравнению Ли—Кеслера:

$$\left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{V_r^{(0)}} \right]^{(0)} = \frac{1}{V_r^{(0)}} \left[1 + \frac{b_1 + b_3/T_r^2 + 2b_4/T_r^3}{V_r^{(0)}} + \frac{c_1 - 2c_3/T_r^3}{(V_r^{(0)})^2} + \right. \\ \left. + \frac{d_1}{(V_r^{(0)})^5} - \frac{2c_4}{T_r^3(V_r^{(0)})^2} \left\{ \left[\beta + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \right\} \right] \quad (5.5.3)$$

Подобное выражение может быть записано для $\{(\partial P_r/\partial T_r)_{V_r}\}^{(R)}$ при использовании постоянных опорного вещества из табл. 3.9 (фактор ацентричности опорного вещества — $\omega^R = 0,3978$):

$$\left[\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r} \right)_{T_r} \right]^{(0)} = - \frac{T_r}{(V_r^{(0)})^2} \left\{ 1 + \frac{2B}{V_r^{(0)}} + \frac{3C}{(V_r^{(0)})^2} + \frac{6D}{(V_r^{(0)})^5} + \right. \\ \left. + \frac{c_4}{T_r^3(V_r^{(0)})^2} \left[3\beta + \left\{ 5 - 2 \left[\beta + \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \right\} \frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{(V_r^{(0)})^2} \right] \right\} \quad (5.5.4)$$

Кроме того, $\{(\partial P_r/\partial V_r)_{T_r}\}^{(R)}$ дается подобным выражением с постоянными для опорного вещества (табл. 3.9).

В другом методе расчета этих производных используется производный коэффициент скимаемости. Определим две функции

$$Z_p \equiv Z - P_r \left(\frac{\partial Z}{\partial P_r} \right)_{T_r}, \quad (5.5.5)$$

$$Z_T \equiv Z + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r}, \quad (5.5.6)$$

Нетрудно показать, что

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial T_r} \right)_{V_r} = \frac{P_r/Z_p}{T_r/Z_T} \quad (5.5.7)$$

$$\left(\frac{\partial P_r}{\partial V_r} \right)_{T_r} = - \frac{P_r/Z_p}{V_r/Z} \quad (5.5.8)$$

Эдмистер впервые предложил связать Z_p и Z_T с приведенными свойствами [21, 22]. Позже в корреляции [69] значения Z_p и Z_T были связаны с T_r , P_r и ω :

$$Z_p = Z_p^{(0)} + \omega Z_p^{(1)} \quad (5.5.9)$$

$$Z_T = Z_T^{(0)} + \omega Z_T^{(1)} \quad (5.5.10)$$

Функции простых веществ $Z_p^{(0)}$ и $Z_T^{(0)}$ приведены на рис. 5.6 и 5.8, а функции отклонения $Z_p^{(1)}$ и $Z_T^{(1)}$ на рис. 5.7 и 5.9.

Для иллюстрации применимости функций Z_p и Z_T приводится так называемая «таблица Бриджмена» (табл. 5.9). Например, если нужно определить производную $(\partial H/\partial P)_T$, то $(\partial H)_T = (RT/P)(Z_T - Z)$ и $(\partial P)_T = -1$. Следовательно, $(\partial H/\partial P)_T = (RT/P)(Z - Z_T)$.

Для того чтобы использовать производные коэффициенты скимаемости для газовых смесей, нужно по уравнениям (4.2.1)–(4.2.3) рассчитать псевдокритические константы. Значения Z_p и Z_T для жидкостей недавно были определены Хси и Лю [38].

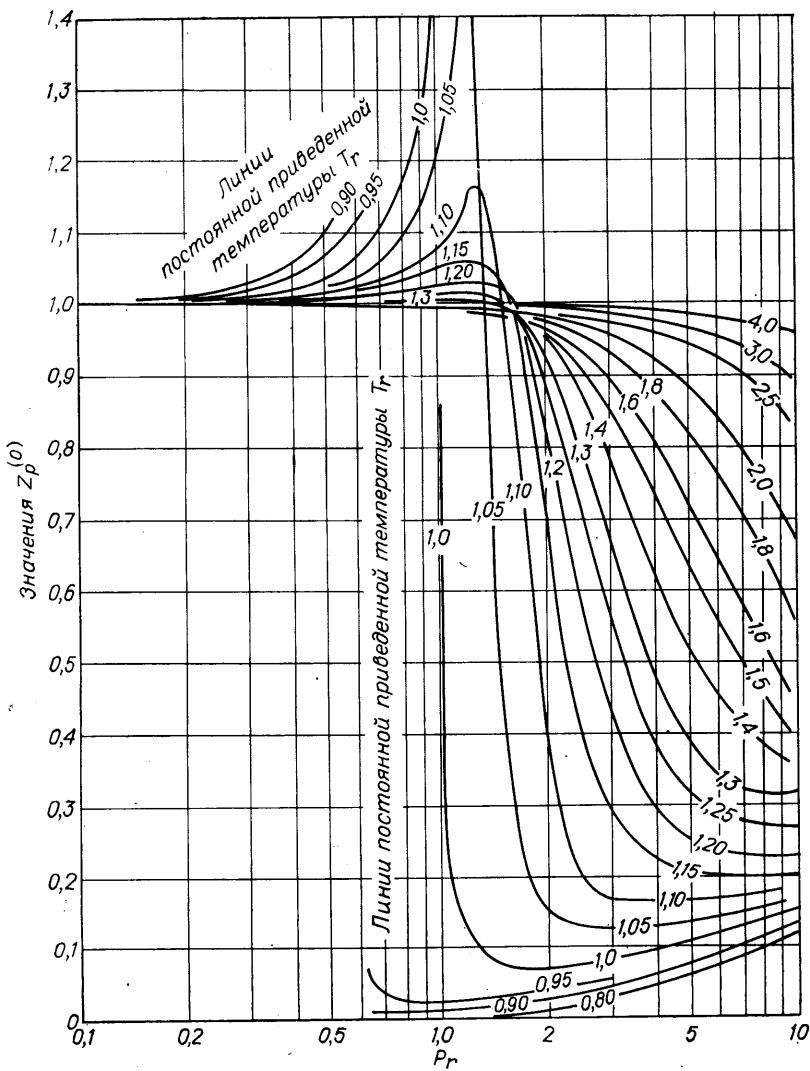


Рис. 5.6. Производный фактор сжимаемости простого вещества $Z_p^{(0)}$ [22].

Пример 5.3. Определить V , $(\partial V / \partial P)_T$ и $(\partial V / \partial T)_P$ для пропана при 60°C и 84 атм. Экспериментальные значения этих величин равны $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$, $-1,93 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{атм})$ и $6,92 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{К})$, соответственно [73].

Решение. Из приложения А для пропана $M = 44,097$, $T_c = 369,8 \text{ К}$, $P_c = 41,9 \text{ атм}$ и $\omega = 0,152$. Тогда $T_r = (60 + 273,2)/369,8 = 0,90$ и $P_r = 84/41,9 = 2,0$. По уравнению (3.3.1) и табл. 3.1 и 3.2 $Z^{(0)} = 0,311$ и $Z^{(1)} = -0,106$. Таким образом

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0,311 + (0,152)(-0,106) = 0,296$$

$$V = \frac{ZRT}{PM} = \frac{(0,296)(82,04)(60 + 273,2)}{(84)(44,097)} = 2,18 \text{ см}^3/\text{г} = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$$

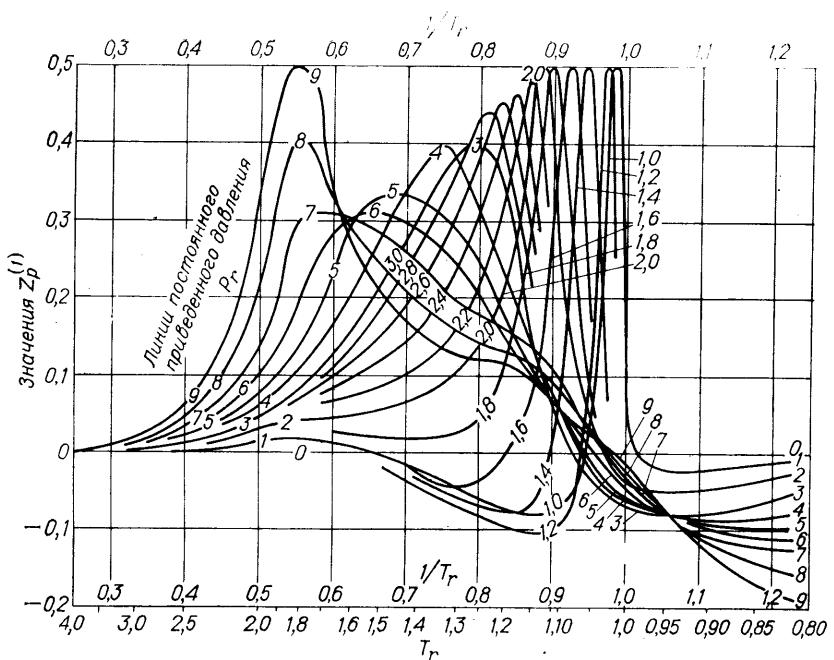


Рис. 5.7. Функция отклонения $Z_p^{(1)}$ [22а].

По рис. 5.6—5.9 находим: $Z_p^{(0)} = 0,025$; $Z_p^{(1)} = -0,045$; $Z_T^{(0)} = 0,36$; $Z_T^{(1)} = -0,10$. Тогда по уравнениям (5.5.9) и (5.5.10)

$$Z_p = 0,025 + (0,152) (-0,045) = 0,018$$

$$Z_T = 0,36 + (0,152) (-0,10) = 0,345$$

По табл. 5.9

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{-RTZ_p}{P^2 M} = -\frac{(82,04)(60 + 273,2)(0,018)}{(84^2)(44,097)} =$$

$$= -1,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{атм}) = -1,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{атм})$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RZ_T}{PM} = \frac{(82,04)(0,345)}{(84)(44,097)} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{К}) = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{К})$$

Погрешности составляют 1; —17 и 10 %, соответственно.

Многие другие термодинамические соотношения могут быть выражены как простые частные производные и вычислены в терминах Z , Z_T и Z_p . Двумя такими наиболее общими соотношениями являются разность $C_p - C_v$ и коэффициент Джоуля—Томпсона, т. е.

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = \frac{RZ_T^2}{Z_p} \quad (5.5.11)$$

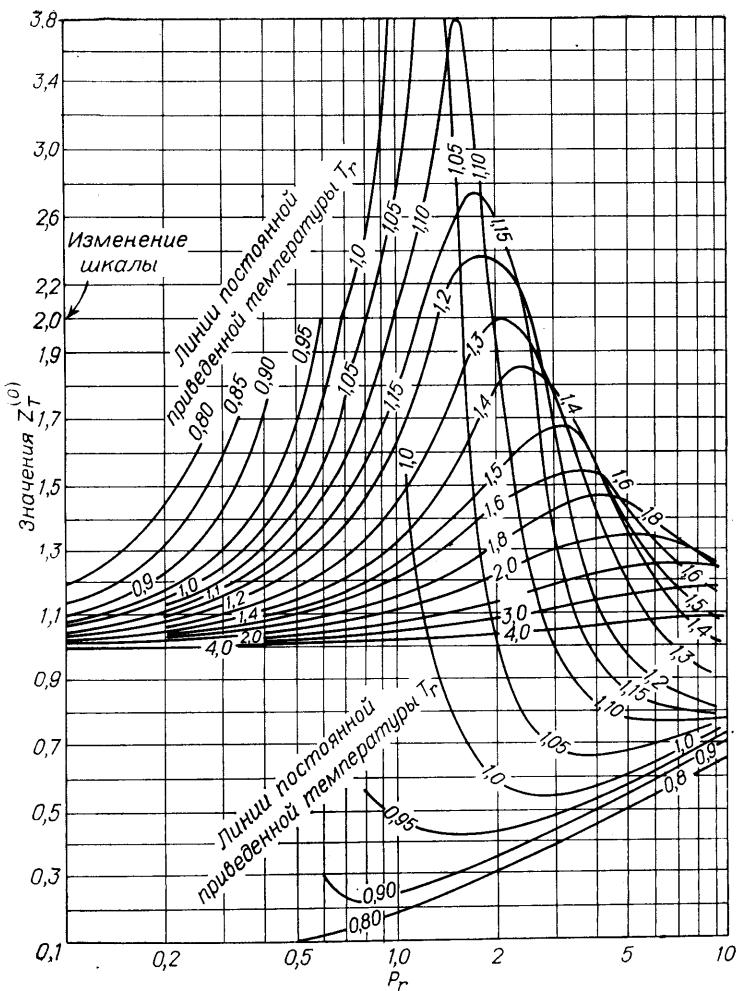


Рис. 5.8. Производный фактор сжимаемости простого вещества $Z_T^{(0)}$ [22a].

и

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = \frac{T (\partial V / \partial T)_P - V}{C_p}$$

и

$$\mu C_p = \frac{RT}{P} (Z_T - Z) \quad (5.5.12)$$

Эдмистером [20—22] были составлены диаграммы μC_p и $C_p - C_v$, а также изоэнтропийных коэффициентов в виде функций T_r и P_r без введения третьего параметра, подобного ω .

Другим примером использования производных коэффициентов сжимаемости является обобщенная корреляция Шервуда [82] для скорости звука в сжатых газах, которая может быть выражена следующим образом:

$$V_S^2 = [a T Z^2 (C_p^0 + \Delta C_p)] [Z_p (C_p^0 + \Delta C_p) - R Z_T^2]^{-1} \quad (5.5.13)$$

где V_S — скорость звука, м/с; a — размерная константа, равная $8308/M$, $\text{м}^2/(\text{с}^2 \cdot \text{К})$; M — молекулярная масса; $\Delta C_p = C_p - C_p^\circ$ (см. раздел 5.6). Остальные члены уравнения были описаны раньше. Применение этого уравнения иллюстрируется примером 5.4.

Пример 5.4. Определить скорость звука в газообразном этане при 305 К и 116 атм. Экспериментальное значение, приводимое Шервудом, равно 583 м/с, а теплоемкость при нулевом давлении $C_p^\circ = 12,8$ кал/(моль·К).

Решение. Из приложения А имеем: $T_c = 305,4$ К; $P_c = 48,2$ атм; $\omega = 0,098$. Тогда $T_r = 305/305,4 = 1,0$; $P_r = 116/48,2 = 2,4$. По табл. 3.1 и 3.2

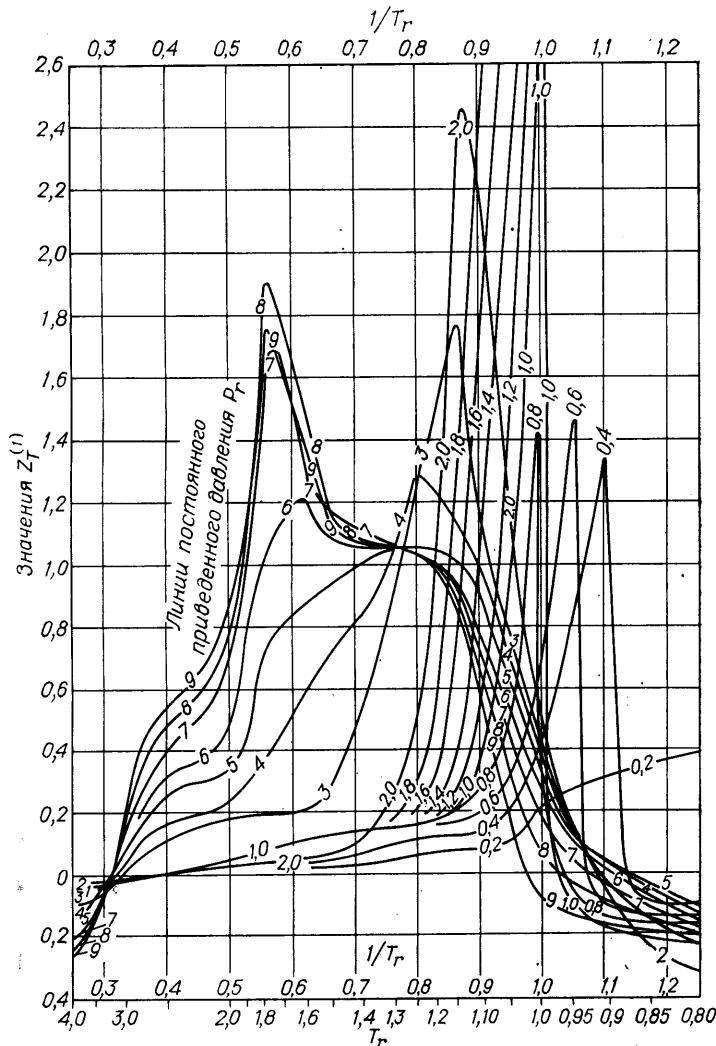


Рис. 5.9. Функция отклонения $Z_T^{(1)}$ [22a].

$$\begin{aligned}
(\partial T)_P &= -(\partial P)_T = 1 \\
(\partial V)_P &= -(\partial P)_V = \frac{RZ_T}{P} \\
(\partial S)_P &= -(\partial P)_S = \frac{C_p}{T} \\
(\partial U)_P &= -(\partial P)_U = C_p - RZ_T \\
(\partial H)_P &= -(\partial P)_H = C_p \\
(\partial G)_P &= -(\partial P)_G = -S \\
(\partial A)_P &= -(\partial P)_A = -(S + RZ_T) \\
(\partial V)_T &= -(\partial T)_V = \frac{Z_p RT}{P^2} \\
(\partial S)_T &= -(\partial T)_S = \frac{RZ_T}{P} \\
(\partial U)_T &= -(\partial T)_U = \frac{RZ_T T}{P} - \frac{RZ_p T}{P} = \frac{RT}{P} (Z_T - Z_p) \\
(\partial H)_T &= -(\partial T)_H = -\frac{ZRT}{P} + \frac{Z_T RT}{P} = \frac{RT}{P} (Z_T - Z) \\
(\partial G)_T &= -(\partial T)_G = -V = -\frac{ZRT}{P} \\
(\partial A)_T &= -(\partial T)_A = -\frac{Z_p RT}{P} \\
(\partial S)_V &= -(\partial V)_S = \frac{R}{P^2} (-C_p Z_p + RZ_T^2) \\
(\partial U)_V &= -(\partial V)_U = -\frac{C_p Z_p RT}{P^2} + \frac{R^2 TZ_T^2}{P^2} = \\
&\quad = \frac{RT}{P^2} (-C_p Z_p + RZ_T^2) \\
(\partial H)_V &= -(\partial V)_H = \frac{RT}{P^2} (-C_p Z_p + RZ_T^2 - RZZ_T) \\
(\partial G)_V &= -(\partial V)_G = -\frac{RT}{P^2} (-SZ_p + RZZ_T) \\
(\partial A)_V &= -(\partial V)_A = \frac{SZ_p RT}{P^2} \\
(\partial U)_S &= -(\partial S)_U = \frac{R}{P} (-C_p Z_p + RZ_T^2) \\
(\partial H)_S &= -(\partial S)_H = -\frac{ZRC_p}{P} \\
(\partial G)_S &= -(\partial S)_G = \frac{R}{P} (SZ_T - C_p Z) \\
(\partial A)_S &= -(\partial S)_A = \frac{R}{P} (-C_p Z_p + RZ_T^2 + SZ_T)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (\partial H)_U &= -(\partial U)_H = \frac{RT}{P} (-ZC_p + RZZ_T + C_pZ_p - RZ_T^2) \\
 (\partial G)_U &= -(\partial U)_G = \frac{RT}{P} (RZ_T Z - ZC_p + SZ_T - SZ_p) \\
 (\partial A)_U &= -(\partial U)_A = \frac{RT}{P} (-C_pZ_p + RZ_T^2 + SZ_T - SZ_p) \\
 (\partial G)_H &= -(\partial H)_G = \frac{RT}{P} (-SZ - C_pZ + SZ_T) \\
 (\partial A)_H &= -(\partial H)_A = \frac{RT}{P} [(S + RZ_T)(Z_T - Z) - C_pZ_p] \\
 (\partial A)_G &= -(\partial G)_A = -\frac{RT}{P} (ZS - Z_pS + RZZ_T)
 \end{aligned}$$

и рис. 5.6—5.9 $Z^{(0)} = 0,374$, $Z^{(1)} = -0,094$, $Z_p^{(0)} = 0,072$, $Z_p^{(1)} = -0,05$, $Z_T^{(0)} = 0,55$, $Z_T^{(1)} = 0,43$. Таким образом

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0,374 + (0,098)(-0,094) = 0,365$$

$$Z_p = Z_p^{(0)} + \omega Z_p^{(1)} = 0,072 + (0,098)(-0,05) = 0,067$$

$$Z_T = Z_T^{(0)} + \omega Z_T^{(1)} = 0,55 + (0,098)(0,43) = 0,595$$

Из табл. 5.10 и 5.11 и уравнения (5.6.4):

$$\left(\frac{C_p - C_p^\circ}{R} \right)^{(0)} = 4,64; \quad \left(\frac{C_p - C_p^\circ}{R} \right)^{(1)} = 12,095$$

Тогда

$$C_p - C_p^\circ = (1,987)[4,64 + (0,098)(12,095)] = 11,57 \text{ кал/(моль·К)}$$

при $T_f = 1,0$, $P_f = 2,4$. Тогда, учитывая что $M = 30,070$

$$V_S^2 = \frac{(8308)(305)(0,365)^2(12,8 + 11,57)}{(30,070)[0,067(12,8 + 11,57) - (1,987)(0,595)^2]} = 295\,000 \text{ м}^2/\text{с}^2$$

$$V_S = 543 \text{ м/с}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{543 - 583}{583} 100 = -6,9\%$$

5.6. ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

В гл. 7 представлены методы расчета теплоемкости чистых газов в идеальногазовом состоянии как функции температуры. В идеальногазовом состоянии для газовой смеси

$$C_{p,m}^\circ = \sum_j y_j C_p^\circ \quad (5.6.1)$$

Теплоемкость реального газа связана с идеальногазовой теплоемкостью при той же температуре и составе соотношением

$$C_p = C_p^\circ + \Delta C_p \quad (5.6.2)$$

Соотношение (5.6.2) применяется для чистого газа либо для газовой смеси постоянного состава. Величина ΔC_p — это поправка к теплоемкости на давление,

ТАБЛИЦА 5.10. Изотермические изменения теплоемкости, рассчитанные по уравнению

$$\text{Значения для простого вещества } \left(\frac{C_p - C_p^{\circ}}{R} \right)^{(0)}.$$

T_r							
	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	2,805	2,807	2,809	2,814	2,830	2,842	2,854
0,35	2,808	2,810	2,812	2,815	2,823	2,835	2,844
0,40	2,925	2,926	2,928	2,933	2,935	2,940	2,945
0,45	2,989	2,990	2,990	2,991	2,993	2,995	2,997
0,50	3,006	3,005	3,004	3,003	3,001	3,000	2,998
0,55	0,118	3,002	3,000	2,997	2,990	2,984	2,978
0,60	0,089	3,009	3,006	2,999	2,986	2,974	2,963
0,65	0,069	0,387	3,047	3,036	3,014	2,993	2,973
0,70	0,054	0,298	0,687	3,138	3,099	3,065	3,033
0,75	0,044	0,236	0,526	3,351	3,284	3,225	3,171
0,80	0,036	0,191	0,415	1,032	3,647	3,537	3,440
0,85	0,030	0,157	0,336	0,794	4,404	4,158	3,957
0,90	0,025	0,131	0,277	0,633	1,858	5,679	5,095
0,93	0,023	0,118	0,249	0,560	1,538	4,208	6,720
0,95	0,021	0,111	0,232	0,518	1,375	3,341	9,316
0,97	0,020	0,104	0,217	0,480	1,240	2,778	9,585
0,98	0,019	0,101	0,210	0,463	1,181	2,563	7,350
0,99	0,019	0,098	0,204	0,447	1,126	2,378	6,038
1,00	0,018	0,095	0,197	0,431	1,076	2,218	5,156
1,01	0,018	0,092	0,191	0,417	1,029	2,076	4,516
1,02	0,017	0,089	0,185	0,403	0,986	1,951	4,025
1,05	0,016	0,082	0,169	0,365	0,872	1,648	3,047
1,10	0,014	0,071	0,147	0,313	0,724	1,297	2,168
1,15	0,012	0,063	0,128	0,271	0,612	1,058	1,670
1,20	0,011	0,055	0,113	0,237	0,525	0,885	1,345
1,30	0,009	0,044	0,089	0,185	0,400	0,651	0,946
1,40	0,007	0,036	0,072	0,149	0,315	0,502	0,711
1,50	0,006	0,029	0,060	0,122	0,255	0,399	0,557
1,60	0,005	0,025	0,050	0,101	0,210	0,326	0,449
1,70	0,004	0,021	0,042	0,086	0,176	0,271	0,371
1,80	0,004	0,018	0,036	0,073	0,150	0,229	0,311
1,90	0,003	0,016	0,031	0,063	0,129	0,196	0,265
2,00	0,003	0,014	0,027	0,055	0,112	0,170	0,229
2,20	0,002	0,011	0,021	0,043	0,086	0,131	0,175
2,40	0,002	0,009	0,017	0,034	0,069	0,104	0,138
2,60	0,001	0,007	0,014	0,028	0,056	0,084	0,112
2,80	0,001	0,006	0,012	0,023	0,046	0,070	0,093
3,00	0,001	0,005	0,010	0,020	0,039	0,058	0,078
3,50	0,001	0,003	0,007	0,013	0,027	0,040	0,053
4,00	0,000	0,002	0,005	0,010	0,019	0,029	0,038

P_r

1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
2,866	2,878	2,896	2,927	2,989	3,122	3,257	3,466
2,853	2,861	2,875	2,897	2,944	3,042	3,145	3,313
2,951	2,956	2,965	2,979	3,014	3,085	3,164	3,293
2,999	3,002	3,006	3,014	3,032	3,079	3,135	3,232
2,997	2,996	2,995	2,995	2,999	3,019	3,054	3,122
2,973	2,968	2,961	2,951	2,938	2,934	2,947	2,988
2,952	2,942	2,927	2,907	2,874	2,840	2,831	2,847
2,955	2,938	2,914	2,878	2,822	2,753	2,720	2,709
3,003	2,975	2,937	2,881	2,792	2,681	2,621	2,582
3,122	3,076	3,015	2,928	2,795	2,629	2,537	2,469
3,354	3,277	3,176	3,038	2,838	2,601	2,473	2,373
3,790	3,647	3,470	3,240	2,931	2,599	2,427	2,292
4,677	4,359	4,000	3,585	3,096	2,626	2,399	2,227
5,766	5,149	4,533	3,902	3,236	2,657	2,392	2,195
7,127	6,010	5,050	4,180	3,351	2,684	2,391	2,175
10,011	7,451	5,785	4,531	3,486	2,716	2,393	2,159
13,270	8,611	6,279	4,743	3,560	2,733	2,395	2,151
21,948	10,362	6,897	4,983	3,641	2,752	2,398	2,144
*****	13,281	7,686	5,255	3,729	2,773	2,401	2,138
22,295	18,967	8,708	5,569	3,821	2,794	2,405	2,131
13,184	31,353	10,062	5,923	3,920	2,816	2,408	2,125
6,458	20,234	16,457	7,296	4,259	2,891	2,425	2,110
3,649	6,510	13,256	9,787	4,927	3,033	2,462	2,093
2,553	3,885	6,985	9,094	5,535	3,186	2,508	2,083
1,951	2,758	4,430	6,911	5,710	3,326	2,555	2,079
1,297	1,711	2,458	3,850	4,793	3,452	2,628	2,077
0,946	1,208	1,650	2,462	3,573	3,282	2,626	2,068
0,728	0,912	1,211	1,747	2,647	2,917	2,525	2,038
0,580	0,719	0,938	1,321	2,016	2,508	2,347	1,978
0,475	0,583	0,752	1,043	1,586	2,128	2,130	1,889
0,397	0,484	0,619	0,848	1,282	1,805	1,907	1,778
0,336	0,409	0,519	0,706	1,060	1,538	1,696	1,656
0,289	0,350	0,443	0,598	0,893	1,320	1,505	1,531
0,220	0,265	0,334	0,446	0,661	0,998	1,191	1,292
0,173	0,208	0,261	0,347	0,510	0,779	0,956	1,086
0,140	0,168	0,210	0,278	0,407	0,624	0,780	0,917
0,116	0,138	0,172	0,227	0,332	0,512	0,647	0,779
0,097	0,116	0,144	0,190	0,277	0,427	0,545	0,668
0,066	0,079	0,098	0,128	0,187	0,289	0,374	0,472
0,048	0,057	0,071	0,093	0,135	0,209	0,272	0,350

ТАБЛИЦА 5.11. Изотермические изменения теплоемкости, рассчитанные по уравнению

$$\text{Отклонения от значений для простого вещества } \left(\frac{C_p - C_p^{\circ}}{R} \right)^{(1)}.$$

T_f	0,010	0,050	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800
0,30	8,462	8,445	8,424	8,381	8,281	8,192	8,102
0,35	9,775	9,762	9,746	9,713	9,646	9,568	9,499
0,40	11,494	11,484	11,471	11,438	11,394	11,343	11,291
0,45	12,651	12,643	12,633	12,613	12,573	12,532	12,492
0,50	13,111	13,106	13,099	13,084	13,055	13,025	12,995
0,55	0,511	13,035	13,030	13,021	13,002	12,981	12,961
0,60	0,345	12,679	12,675	12,668	12,653	12,637	12,620
0,65	0,242	1,518	12,148	12,145	12,137	12,128	12,117
0,70	0,174	1,026	2,698	11,557	11,564	11,563	11,559
0,75	0,129	0,726	1,747	10,967	10,995	11,011	11,019
0,80	0,097	0,532	1,212	3,511	10,490	10,536	10,566
0,85	0,075	0,399	0,879	2,247	9,999	10,153	10,245
0,90	0,058	0,306	0,658	1,563	5,486	9,793	10,180
0,93	0,050	0,263	0,560	1,289	3,890	*****	10,285
0,95	0,046	0,239	0,505	1,142	3,215	9,389	9,993
0,97	0,042	0,217	0,456	1,018	2,712	6,588	*****
0,98	0,040	0,207	0,434	0,962	2,506	5,711	*****
0,99	0,038	0,198	0,414	0,911	2,324	5,027	*****
1,00	0,037	0,189	0,394	0,863	2,162	4,477	10,511
1,01	0,035	0,181	0,376	0,819	2,016	4,026	8,437
1,02	0,034	0,173	0,359	0,778	1,884	3,648	7,044
1,05	0,030	0,152	0,313	0,669	1,559	2,812	4,679
1,10	0,024	0,123	0,252	0,528	1,174	1,968	2,919
1,15	0,020	0,101	0,205	0,424	0,910	1,460	2,048
1,20	0,016	0,083	0,168	0,345	0,722	1,123	1,527
1,30	0,012	0,058	0,116	0,235	0,476	0,175	0,938
1,40	0,008	0,042	0,083	0,166	0,329	0,484	0,624
1,50	0,006	0,030	0,061	0,120	0,235	0,342	0,437
1,60	0,005	0,023	0,045	0,089	0,173	0,249	0,317
1,70	0,003	0,017	0,034	0,068	0,130	0,187	0,236
1,80	0,003	0,013	0,027	0,052	0,100	0,143	0,180
1,90	0,002	0,011	0,021	0,041	0,078	0,111	0,140
2,00	0,002	0,008	0,017	0,032	0,062	0,088	0,110
2,20	0,001	0,005	0,011	0,021	0,040	0,057	0,072
2,40	0,001	0,004	0,007	0,014	0,028	0,039	0,049
2,60	0,001	0,003	0,005	0,010	0,020	0,028	0,035
2,80	0,000	0,002	0,004	0,008	0,014	0,021	0,026
3,00	0,000	0,001	0,003	0,006	0,011	0,016	0,020
3,50	0,000	0,001	0,002	0,003	0,006	0,009	0,012
4,00	0,000	0,001	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008

P_r

1,000	1,200	1,500	2,000	3,000	5,000	7,000	10,000
8,011	7,920	7,785	7,558	7,103	6,270	5,372	4,020
9,430	9,360	9,256	9,080	8,728	8,013	7,290	6,285
11,240	11,188	11,110	10,980	10,709	10,170	9,625	8,803
12,451	12,409	12,347	12,243	12,029	11,592	11,183	10,533
12,964	12,933	12,886	12,805	12,639	12,288	11,946	11,419
12,939	12,917	12,882	12,823	12,695	12,407	12,103	11,673
12,589	12,574	12,550	12,506	12,407	12,165	11,905	11,526
12,105	12,092	12,060	12,026	11,943	11,728	11,494	11,141
11,553	11,536	11,524	11,495	11,416	11,208	10,985	10,661
11,024	11,022	11,013	10,986	10,898	10,677	10,448	10,132
10,583	10,590	10,587	10,556	10,446	10,176	9,917	9,591
10,297	10,321	10,324	10,278	10,111	9,740	9,433	9,075
10,349	10,409	10,401	10,279	9,940	9,389	8,999	8,592
10,769	10,875	10,801	10,523	9,965	9,225	8,766	8,322
11,420	11,607	11,387	10,865	10,055	9,136	8,621	8,152
13,001	*****	12,498	11,445	10,215	9,061	8,485	7,986
*****	*****	*****	11,856	10,323	9,037	8,420	7,905
*****	*****	*****	12,388	10,457	9,011	8,359	7,826
*****	*****	*****	13,081	10,617	8,990	8,293	7,747
*****	*****	*****	*****	10,805	8,973	8,236	7,670
*****	*****	*****	*****	11,024	8,960	8,182	7,595
7,173	2,277	*****	*****	11,852	8,939	8,018	7,377
3,877	4,002	3,927	*****	*****	8,933	7,759	7,031
2,587	2,844	2,236	7,716	12,812	8,849	7,504	6,702
1,881	2,095	1,962	2,965	9,494	8,508	7,206	6,384
1,129	1,264	1,327	1,288	3,855	6,758	6,365	5,735
0,743	0,833	0,904	0,905	1,652	4,524	5,193	5,035
0,517	0,580	0,639	0,666	0,907	2,823	3,944	4,289
0,374	0,419	0,466	0,499	0,601	1,755	2,871	3,545
0,278	0,312	0,349	0,380	0,439	1,129	2,060	2,867
0,212	0,238	0,267	0,296	0,337	0,764	1,483	2,287
0,164	0,185	0,209	0,234	0,267	0,545	1,085	1,817
0,130	0,146	0,166	0,187	0,217	0,407	0,812	1,446
0,085	0,096	0,110	0,126	0,150	0,256	0,492	0,941
0,058	0,066	0,076	0,089	0,109	0,180	0,329	0,644
0,042	0,048	0,056	0,066	0,084	0,137	0,239	0,466
0,031	0,036	0,042	0,051	0,067	0,110	0,187	0,356
0,024	0,028	0,033	0,041	0,055	0,092	0,153	0,285
0,015	0,017	0,021	0,026	0,038	0,067	0,108	0,190
0,010	0,012	0,015	0,019	0,029	0,054	0,085	0,146

которая может быть определена как частная производная изменения энталпии при постоянных давлении и составе

$$\Delta C_p = \frac{\partial}{\partial T} (H - H^\circ)_T, \text{ состав} \quad (5.6.3)$$

Изотермическое изменение энталпии может быть вычислено по уравнениям состояния, приведенным в табл. 5.1, или на основании метода Ли—Кеслера по уравнениям (5.4.1)—(5.4.5):

$$C_p - C_p^\circ = \Delta C_p = (\Delta C_p)^{(0)} + \omega (\Delta C_p)^{(1)} \quad (5.6.4)$$

Составляющие поправок к теплоемкости на давление для простого вещества $(\Delta C_p)^{(0)}$ приводятся в табл. 5.10, а функция отклонения $(\Delta C_p)^{(1)}$ — в табл. 5.11 в виде функций T_r и P_r . Если уравнение (5.6.4) и табл. 5.10 и 5.11 используются для смесей, то псевдокритические параметры следует определять по уравнениям (4.6.3)—(4.6.7). Первоначально эти правила были разработаны на основании данных по смесям углеводородов, но они могут оказаться удовлетворительными и в других случаях, если смесь не содержит сильно полярных компонентов. Табл. 5.10 и 5.11 несколько отличаются от более ранней корреляции Эдмистера [24], особенно в критической области, где всегда трудно достигнуть высокой точности. Использование уравнения (5.6.4) и табл. 5.10, 5.11 иллюстрировалось примером 5.4.

5.7. ИСТИННЫЕ КРИТИЧЕСКИЕ ТОЧКИ СМЕСЕЙ

В гл. 4 основное внимание было обращено на вычисление констант смесей. Эти константы необходимы при расчете $P-V-T$ свойств смесей или производных свойств по большинству методов, основанных на принципе соответственных состояний. Однако псевдокритические константы часто значительно отличаются от истинных критических свойств смесей. Расчетные методики для истинных критических свойств могут быть оценены напрямую посредством сравнения с экспериментальными данными; для псевдокритических параметров оценка может быть только косвенной, поскольку физически псевдокритическое состояние не существует.

В этом разделе кратко рассматриваются методы расчета истинных критических свойств смесей. Применимость большинства из них ограничивается углеводородными смесями и смесями углеводородов, содержащих также CO_2 , H_2S , CO и постоянные газы. Процедуры расчета точек крикондентерма и криконденбара слабо развиты [83] и здесь не описываются.

Критическая температура смеси. Истинная критическая температура смеси обычно не является линейной функцией мольных составляющих критических температур чистых компонентов. Ли [52] предположил, что если состав выражается как

$$\Phi_j = \frac{y_j V_{c_j}}{\sum_i y_i V_{c_i}} \quad (5.7.1)$$

то псевдокритическая температура смеси может быть вычислена по уравнению

$$T_{cT} = \sum_j \Phi_j T_{c_j} \quad (5.7.2)$$

где y_j — мольная доля j -го компонента; V_{c_j} — критический объем j -го компонента; T_{c_j} — критическая температура j -го компонента; T_{cT} — истинная критическая температура смеси.

Чью и Праусниц [14] предложили похожую методику, определяя поверхностную долю θ_j как

$$\theta_j = \frac{y_j V_{c_j}^{2/3}}{\sum_i y_i V_{c_i}^{2/3}} \quad (5.7.3)$$

Они связывают θ_j и T_{cT} уравнением

$$T_{cT} = \sum_j \theta_j T_{ci} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j \tau_{ij} \quad (5.7.4)$$

где τ_{ij} — параметр взаимодействия. Значение τ_{ii} считается равным нулю, а τ_{ij} ($i \neq j$) может быть рассчитано для различных типов бинарных взаимодействий по уравнению

$$\Psi_T = A + B\delta_T + C\delta_T^2 + D\delta_T^3 + E\delta_T^4 \quad (5.7.5)$$

где

$$\Psi_T = \frac{2\tau_{ij}}{T_{ci} + T_{cj}} \quad (5.7.6)$$

и

$$\delta_T = \left| \frac{T_{ci} - T_{cj}}{T_{ci} + T_{cj}} \right| \quad (5.7.7)$$

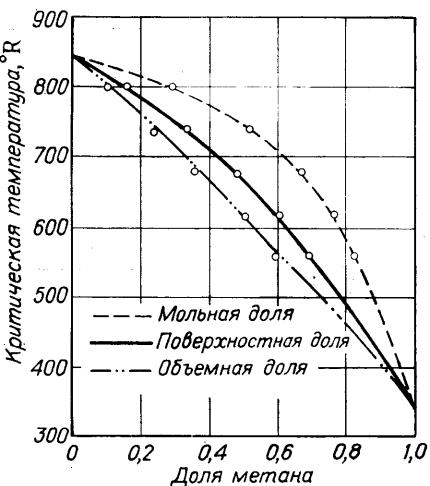
Ниже приведены коэффициенты уравнения для нескольких различных типов пар компонентов [84], причем $0 \leq \delta_T \leq 0,5$:

Пара компонентов	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
Содержащая ароматические соединения	-0,0219	1,227	-24,277	147,673	-259,433
Содержащая H_2S	-0,0479	-5,725	70,974	-161,319	
Содержащая CO_2	-0,0953	2,185	-33,985	179,068	-264,522
Содержащая C_2H_2	-0,0785	-2,152	93,084	-722,676	
Содержащая CO	-0,0077	-0,095	-0,225	3,528	
Все прочие	-0,0076	0,287	-1,343	5,443	-3,038

На рис. 5.10 приведена зависимость псевдокритической температуры бинарной смеси метан—*n*-пентан от состава, выраженного в мольных, поверхностных и объемных долях. Ясно, что использование объемных долей обеспечивает практически линейную зависимость между Φ_j и T_{cT} , что соответствует уравнению (5.7.2). Если используются поверхностные доли, зависимость T_{cT} от состава несколько нелинейна относительно θ_j . Эту нелинейность компенсирует параметр взаимодействия в уравнении (5.7.4).

Спенсер и др. [85] сделали обзор ряда предложенных методов расчета истинных критических температур смесей и провели серию расчетов. Они рекомендовали использовать либо корреляции Ли, либо Чью—Праусница, которые описаны выше. Были проведены проверочные расчеты для 135 бинарных углеводородных смесей.

Рис. 5.10. Зависимость критической температуры системы метан—*n*-пентан от мольной, поверхностной и объемной долей [14].



Средняя погрешность расчета для обоих методов составила менее 4 К. Для многокомпонентных углеводородных смесей получаются большие ошибки (средняя погрешность равна 11 К). Для смесей углеводородов с неуглеводородами метод Чью—Праусница дает меньшие отклонения [77].

Из методов, рекомендованных Спенсером [85], соотношение Ли (5.7.2) проще в использовании и несколько более точно, если только смесь не содержит неуглеводородов.

Пример 5.5. Рассчитать псевдокритическую температуру для смесей, содержащей метан, этан и *n*-бутан. Мольный состав:

$$y_{C_1} = 0,193$$

$$y_{C_2} = 0,470$$

$$y_{C_4} = \frac{0,337}{1,000}$$

Ли [52] приводит экспериментальное значение 354 К.
Решение. Из приложения А имеем:

	T_c , К	V_c , см ³ /моль
Метан	190,6	99,0
Этан	305,4	148
<i>n</i> -Бутан	425,2	255

Метод Ли. Используя уравнение (5.7.1), получаем:

	Объемная доля Φ_j
Метан	0,110
Этан	0,398
<i>n</i> -Бутан	0,492
	1,000

Тогда по уравнению (5.7.2)

$$T_{cr} = (0,110)(190,6) = (0,398)(305,4) + (0,492)(425,2) = 352 \text{ К}$$

Погрешность = 2 К

Метод Чью—Праусница. Сначала по уравнению (5.7.3) определяются значения поверхностных долей θ_j :

	Поверхностная доля θ_j
Метан	0,134
Этан	0,427
<i>n</i> -Бутан	0,439
	1,000

Затем по уравнению (5.7.5) находится τ_{ij} с использованием значений $A = -0,0076$; $B = 0,287$; $C = -1,343$; $D = 5,443$ и $E = -3,038$:

i	j	δ_T	Ψ_T	τ_{ij}
Метан	Этан	0,231	0,045	11,2
Метан	<i>n</i> -Бутан	0,381	0,144	44,3
Этан	<i>n</i> -Бутан	0,164	0,025	9,1

Далее по уравнению (5.7.4)

$$T_{cT} = (0,134)(190,6) + (0,427)(305,4) + (0,439)(425,2) + \\ + (2)(0,134)(0,427)(11,2) + (2)(0,134)(0,439)(44,3) + \\ + (2)(0,427)(0,439)(9,1) = 353 \text{ К}$$

Погрешность = 1 К

Критический объем смеси. Количество известных экспериментальных данных по критическим объемам смеси невелико. Поэтому диапазон применимости и точность расчетных методов не совсем установлены. Гривс и Тодос [34] предложили для углеводородных смесей приближенный графический метод, однако аналитическая методика Чью и Праусница [14], модифицированная Шиком и Праусницием [77], представляется более точной. При расчете поверхностной доли θ_j , определяемой уравнением (5.7.3), критический объем смеси дается уравнением, аналогичным уравнению 5.7.4

$$V_{cT} = \sum_i \theta_j V_{ci} + \sum_i \sum_j \theta_i \theta_j v_{ij} \quad (5.7.8)$$

где V_{ci} — критический объем j -го компонента; v_{ij} — параметр взаимодействия; $v_{ii} = 0$, а значение v_{ij} ($i \neq j$) может быть рассчитано следующим образом:

$$\psi_v = A + B\delta_v + C\delta_v^2 + D\delta_v^3 + E\delta_v^4 \quad (5.7.9)$$

$$\psi_v = \frac{2v_{ij}}{V_{ci} + V_{cj}} \quad (5.7.10)$$

$$\delta_v = \left| \frac{V_{ci}^{2/3} - V_{cj}^{2/3}}{V_{ci}^{2/3} + V_{cj}^{2/3}} \right| \quad (5.7.11)$$

Ниже приведены значения коэффициентов уравнения (5.7.9) для нескольких типов пар компонентов при $0 \leq \delta_v \leq 0,5$ [84]:

Пара компонентов	A	B	C	D	E
Ароматический углеводород — ароматический углеводород	0	0	0	0	0
Содержащая не менее одного парафина циклического строения	0	0	0	0	0
Парафин нормального строения — ароматический углеводород	0,0753	-3,332	2,220	0	0
Содержащая CO ₂ или H ₂ S	-0,4957	17,1185	-168,56	587,05	-698,89
Все прочие	0,1397	-2,9672	1,8337	-1,536	0

Спенсер и др. [85] проверили уравнение (5.7.8) на 23 бинарных углеводородных смесях и 8 бинарных смесях углеводорода с неуглеводородом. Погрешность составила в среднем 10,5 %, причем особенно плохие результаты были получены для систем этан—циклогексан, этилен—пропилен, а также для нескольких систем, содержащих неуглеводороды. Однако такую большую погрешность можно отчасти объяснить неточностью эксперимента. Измерять V_{cT} намного труднее, чем T_{cT} или P_{cT} . Спенсер и др. [85] заметили, что когда V_{cT} дается корреляцией

$$V_{cT} = y_1 V_{c_1} + y_2 V_{c_2} + V_c^{EX} \quad (5.7.12)$$

для смеси веществ 1 и 2, значения V_c^{EX} для некоторых систем положительны, в то время как для других отрицательны, а общих методов, пригодных для вычисления и знака, и значений этой величины не существует.

Пример 5.6. Рассчитать псевдокритический объем смеси толуола и *n*-гексана, содержащей 50,5 % (мол.) *n*-гексана. Экспериментальное значение равно 325 см³/моль [96].

Решение. Используем уравнение (5.7.8). Из приложения А имеем: V_c (*n*-гексана) = 370 см³/моль и V_c (толуола) = 316 см³/моль. По уравнению (5.7.3)

$$\theta_{n-C_6} = \frac{(0,505)(370^{2/3})}{(0,505)(370^{2/3}) + (0,495)(316^{2/3})} = 0,531$$

$$\theta_{\text{тол}} = 0,469$$

По уравнению (5.7.11)

$$\delta_v = \left| \frac{370^{2/3} - 316^{2/3}}{370^{2/3} + 316^{2/3}} \right| = 0,0525$$

Затем по уравнению (5.7.9)

$$\begin{aligned} \psi_v &= A + B\delta_v + C\delta_v^2 + D\delta_v^3 + E\delta_v^4 = 0,0753 + (-3,332)(0,0525) + \\ &+ (2,220)(0,0525)^2 = -0,094 \end{aligned}$$

т. е.

$$\frac{2v_{12}}{370 + 316} = -0,094$$

$$v_{12} = -32$$

Далее по уравнению (5.7.8)

$$\begin{aligned} V_{cT} &= (0,531)(370) + (0,469)(316) + (2)(-32)(0,531)(0,469) = \\ &= 328 \text{ см}^3/\text{моль} \end{aligned}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{328 - 325}{325} 100 = 1\%$$

Критическое давление смеси. Зависимость критического давления смеси от мольного состава часто нелинейна, поэтому и расчет P_{cT} часто бывает ненадежным. Ниже описывается два подхода к расчету.

Крглевский и Кэй [49], использовав теорию конформных растворов, вывели приближенное выражение для P_{cT} . При расчетах P_{cT} по этому выражению требуется знать T_{cT} . Поэтому Крглевский и Кэй предложили также метод определения этого свойства. Однако Спенсер и др. [85] нашли, что если T_{cT} рассчитывать по уравнению (5.7.2), то получаются более точные значения P_{cT} . При расчете P_{cT} сначала следует определить мольные объемы всех компонентов V_i^* смеси при $T_r = 0,6$. Крглевский [48] составил таблицы значений таких мольных

объемов многих чистых жидкостей. С другой стороны, значения объемов можно определить методами, описанными в гл. 3. Затем для бинарной смеси компонентов 1 и 2 используется последовательный набор уравнений

$$V_{12}^* = \frac{[(V_1^*)^{1/3} + (V_2^*)^{1/3}]^3}{8} \quad (5.7.13)$$

$$V^* = V_1^*y_1 + V_2^*y_2 + (2V_{12}^* - V_1^* - V_2^*)y_1y_2 \quad (5.7.14)$$

где y_1 и y_2 — мольные доли. Далее определяются значения поверхностных долей:

$$\theta_1 = \frac{y_1 V_1^{*2/3}}{y_1 V_1^{*2/3} + y_2 V_2^{*2/3}} \quad (5.7.15)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 \quad (5.7.16)$$

$$T_{12}^* = \frac{2V_{12}^{*1/3}}{V_1^{*1/3}/T_{c_1} + V_2^{*1/3}/T_{c_2}} \quad (5.7.17)$$

$$T^* = V^{*1/3} \left[\frac{T_{c_1}\theta_1}{V_1^{*1/3}} + \frac{T_{c_2}\theta_2}{V_2^{*1/3}} + \left(\frac{2T_{12}^*}{V_{12}^{*1/3}} - \frac{T_{c_1}}{V_1^{*1/3}} - \frac{T_{c_2}}{V_2^{*1/3}} \right) \theta_1\theta_2 \right] \quad (5.7.18)$$

$$\omega_{12} = \frac{2}{1/\omega_1 + 1/\omega_2} \quad (5.7.19)$$

$$\omega = \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + (2\omega_{12} - \omega_1 - \omega_2)\theta_1\theta_2 \quad (5.7.20)$$

где ω — фактор ацентричности. Окончательно

$$P^* = \frac{T^*}{V^{*1/3}} \frac{P_{c_1}\theta_1 + P_{c_2}\theta_2}{T_{c_1}\theta_1/V_1^{*1/3} + T_{c_2}\theta_2/V_2^{*1/3}} \quad (5.7.21)$$

и

$$P_{cT} = P^* \left[1 + (5,808 + 4,93\omega) \left(\frac{T_{cT}}{T^*} - 1 \right) \right] \quad (5.7.22)$$

Значение T_{cT} , как указывалось выше, определяется по уравнению (5.7.2).

Спенсер и др. [84, 85] опробовали этот подход и нашли, что средняя погрешность при сравнении расчетных и экспериментальных данных составляет примерно 1 атм. Сравнение проводилось для 967 экспериментальных точек. В рассмотрение не были включены системы с метаном, так как все применяемые корреляции дают для таких смесей значительную погрешность. Метод иллюстрируется примером 5.7. В большинстве случаев уравнение (5.7.22) можно упростить, рассчитывая P^* , T^* и ω как среднемольные значения P_{ci} , T_{ci} и ω_i чистых компонентов [43, 84, 85]. Погрешность увеличивается при этом всего лишь до величины 1,3 атм.

Пример 5.7. Вычислить критическое давление смеси этана и бензола, содержащей 39,2 % (мол.) этана. Известно, что истинные критические давление и температура равны, соответственно, 83,8 атм и 225,9 °C [44].

Решение. Свойства чистых компонентов по приложению А:

Свойство	Этан	Бензол	Свойство	Этан	Бензол
T_c , K P_c , атм	305,4 48,2	562,1 48,3	ω V_c , см ³ /моль	0,098 148	0,212 259

По данным Креглевского [48], V^* (этана) = 54,87 см³/моль и V^* (бензола) = 93,97 см³/моль. По уравнениям (5.7.13)–(5.7.21), если этан — вещество 1, а бензол — вещество 2, имеем:

$$V_{12}^* = \frac{[(54,87)^{1/3} + (93,97)^{1/3}]^3}{8} = 72,7 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$V^* = (54,87)(0,392) + (93,97)(0,608) + [(2)(72,7) - 54,87 - 93,97](0,392)(0,608) = 77,8 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\theta_1 = \frac{(0,392)(54,87)^{2/3}}{(0,392)(54,87)^{2/3} + (0,608)(93,97)^{2/3}} = 0,310$$

$$\theta_2 = 1 - 0,310 = 0,690$$

$$T_{12}^* = \frac{(2)(72,7)^{1/3}}{(54,87)^{1/3}/305,4 + (93,97)^{1/3}/562,1} = 406 \text{ K}$$

$$T^* = (77,8)^{1/3} \left\{ \frac{(305,4)(0,310)}{(54,87)^{1/3}} + \frac{(562,1)(0,690)}{(93,97)^{1/3}} + \left[\frac{(2)(406)}{(72,7)^{1/3}} - \frac{305,4}{(54,87)^{1/3}} - \frac{562,1}{(93,97)^{1/3}} \right] (0,310)(0,690) \right\} = 462 \text{ K}$$

$$\omega_{12} = \frac{2}{1/0,098 + 1/0,212} = 0,134$$

$$\omega = (0,098)(0,310) + (0,212)(0,690) + [(2)(0,134) - 0,098 - 0,212](0,310)(0,690) = 0,167$$

$$P^* = \frac{462}{(77,8)^{1/3}} \frac{(48,2)(0,310) + (48,3)(0,690)}{(305,4)(0,310) + (562,1)(0,690)} = 47,4 \text{ atm}$$

Прежде чем использовать уравнение (5.7.22), нужно рассчитать T_{cT} . По уравнениям (5.7.1) и (5.7.2)

$$\theta_1 = \frac{(0,392)(148)}{(0,392)(148) + (0,608)(259)} = 0,269$$

$$T_{cT} = (0,269)(305,4) + (0,731)(562,1) = 493 \text{ K}$$

Тогда по уравнению (5.7.22)

$$P_{cT} = 47,4 \left\{ 1 + \left[5,808 + (4,93)(0,167) \right] \left(\frac{493}{462} - 1 \right) \right\} = 68,5 \text{ atm}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{68,5 - 83,8}{83,8} 100 = -18\%$$

Спенсер и др. [84], применив к этой сильно нелинейной системе метод Креглевского и Кэя, получили среднюю погрешность — 13 %. Для большинства других систем имели место гораздо меньшие ошибки.

Другой метод предсказания критических давлений смесей был разработан Чью и Праусницием [14]. Они связали P_{cT} с T_{cT} и V_{cT} с помощью модифицированного уравнения состояния Редлиха—Конга (см. разделы 3.5 и 4.3):

$$P_{cT} = \frac{RT_{cT}}{V_{cT} - b_m} - \frac{a_m}{T_{cT}^{1/2} V_{cT} (V_{cT} + b_m)} \quad (5.7.23)$$

где T_{cT} и V_{cT} вычисляются методами, описанными ранее в этом разделе. Коэффициенты смеси для определения P_{cT} находятся по уравнениям

$$b_m = \sum_j y_j b_j = \sum_j \frac{y_j \Omega_{b_j}^* R T_{c_j}}{P_{c_j}} \quad (5.7.24)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (5.7.25)$$

при учете

$$\Omega_{b_j}^* = 0,0867 - 0,0125\omega_j + 0,011\omega_j^2 \quad (5.7.26)$$

$$a_{ij} = \frac{\Omega_{a_i}^* R^2 T_{c_i}^{2,5}}{P_{c_i}} \quad (5.7.27)$$

$$a_{ij} = \frac{(\Omega_{a_i}^* + \Omega_{a_j}^*) R T_{c_{ij}}^{1,5} (V_{c_i} + V_{c_j})}{4 [0,291 - 0,04 (\omega_i + \omega_j)]} \quad (5.7.28)$$

$$T_{c_{ij}} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{c_i} T_{c_j}} \quad (5.7.29)$$

$$\Omega_{a_j}^* = \left(\frac{R T_{c_j}}{V_{c_j} - b_j} - P_{c_j} \right) \frac{P_{c_j} V_{c_j} (V_{c_j} + b_j)}{(R T_{c_j})^2} \quad (5.7.30)$$

Значения параметра взаимодействия k_{ij} обычно колеблются в интервале от 0,1 до 0,01. Для большого числа бинарных систем они приведены в работе [14].

Спенсер и др. [85] сообщают, что в среднем расхождение между значениями P_{cT} , вычисленными по корреляции Чью—Прауснича, и экспериментальными составляет 2 атм, если метан не является одним из компонентов смеси. В последнем случае отклонения будут много больше. Для систем, содержащих метан, предложен ряд других методик расчета P_{cT} [1, 34, 89], но их применимость или ограничивается углеводородами, или они являются графическими итеративными.

Пример 5.8. Повторить пример 5.7, используя метод Чью—Праусница для расчета P_{cT} .

Р е ш е н и е. Свойства чистых этана и бензола даны в примере 5.7. По методам Чью—Праусница, предназначенным для расчета T_{cT} и V_{cT} , получаем $T_{cT} = 493$ К и $V_{cT} = 184$ см³/моль. Для этой бинарной системы $k_{12} = 0,03$ [14]. Тогда

$$\Omega_{b_1}^* = 0,0867 - (0,0125) (0,098) + (0,011) (0,098)^2 = 0,0856$$

$$\Omega_{b_2}^* = 0,0846$$

$$b_1 = \frac{(0,0856) (82,04) (305,4)}{48,2} = 44,51 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$b_2 = 80,80 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$b_m = (0,392) (44,51) + (0,608) (80,80) = 66,57 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\Omega_{a_1}^* = \left(\frac{R T_{c_1}}{V_{c_1} - b_1} - P_{c_1} \right) \frac{P_{c_1} V_{c_1} (V_{c_1} + b_1)}{(R T_{c_1})^2} =$$

$$= \left[\frac{(82,04) (305,4)}{148 - 44,51} - 48,2 \right] \left[\frac{(48,2) (148) (148 + 44,51)}{[(82,04) (305,4)]^2} \right] = 0,424$$

$$\Omega_{a_2}^* = 0,421$$

$$a_1 = \frac{\Omega_{a_1} R^2 T_{c_1}^{2,5}}{P_{c_1}} = \frac{(0,424) (82,04)^2 (305,4)^{2,5}}{48,2} =$$

$$= 96,57 \cdot 10^6 \text{ см}^6 \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{0,5} / \text{моль}^2$$

$$a_2 = 439,4 \cdot 10^6 \text{ см}^6 \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{0,5} / \text{моль}^2$$

$$T_{c_{12}} = [(305,4) (562,1)]^{1/2} (1 - 0,03) = 401,9 \text{ К}$$

$$a_{12} = \frac{(1/4) (0,424 + 0,421) (82,04) (401,9)^{1,5} (148 + 259)}{0,291 - (0,04) (0,098 + 0,212)} = \\ = 203,9 \cdot 10^6 \text{ см}^6 \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{0,5} / \text{моль}^2$$

$$a_m = 10^6 [(0,392)^2 (96,57) + (0,608)^2 (439,4) + (2) (0,392) (0,608) (203,9)] = \\ = 274,4 \cdot 10^6 \text{ см}^6 \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{0,5} / \text{моль}^2$$

Тогда

$$P_{c_T} = \frac{RT_{c_T}}{V_{c_T} - b_m} - \frac{a_m}{T_{c_T}^{1,2} V_{c_T} (V_{c_T} + b_m)} = \\ = \frac{(82,04) (493)}{184 - 66,57} - \frac{274,4 \cdot 10^6}{(493)^{1/2} (184) (184 + 66,57)} = 76,5 \text{ атм} \\ \text{Погрешность} = \frac{76,5 - 83,8}{83,8} 100 = -9\%$$

Рекомендации. 1. Для расчета истинной критической температуры углеводородной смеси следует использовать метод Ли [уравнение (5.7.2)]. Если смесь содержит неуглеводороды, то более предпочтительной является корреляция Чью—Праусница [уравнение (5.7.4)], хотя параметр взаимодействия τ_{ij} может быть рассчитан только для относительно простых бинарных пар.

2. Для расчета истинного критического объема смеси рекомендуется использовать уравнение (5.7.8). Однако, так же как и в предыдущем случае, параметр взаимодействия v_{ij} может быть определен только для ограниченного числа бинарных типов.

3. Для расчета истинного критического давления смеси может быть использован метод Крглевского—Кэя или Чью—Праусница. Ни один из этих методов не может быть использован для систем, содержащих метан. Установлено, что погрешности определения P_{c_T} значительно больше, чем при расчетах T_{c_T} .

Во всех случаях корреляции были разработаны и первоначально проверены по данным для углеводородных смесей. При использовании этих расчетных методов для смесей неуглеводородов надежной оценки погрешностей дать нельзя.

5.8. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Обычно пользуются тремя видами теплоемкости жидкости: C_{pL} , $C_{\sigma L}$ и C_{sL} . Первая величина представляет собой изменение энталпии с температурой при постоянном давлении. Вторая характеризует изменение энталпии насыщенной жидкости с температурой. Третья показывает, какая потребуется энергия для воздействия на изменение температуры таким образом, чтобы жидкость оставалась в состоянии насыщения. Эти три вида теплоемкости связаны следующим соотношением:

$$C_{\sigma L} = \frac{dH_{\sigma L}}{dT} = C_{pL} + \left[V_{\sigma L} - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\sigma L} = \\ = C_{sL} + V_{\sigma L} \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\sigma L} \quad (5.8.1)$$

Рис. 5.11. Теплоемкость жидкого пропилена.

Член уравнения $(dP/dT)_{\sigma L}$ представляет собой изменение давления пара с температурой. Исключая область высоких приведенных температур, все три формы теплоемкости жидкости численно близки между собой. Большинство расчетных методов предназначено для определения C_{pL} или $C_{\sigma L}$, а C_{sL} чаще всего является экспериментально измеренной величиной.

Теплоемкость жидкости не сильно зависит от температуры, за исключением области выше $T_r = 0,7—0,8$. Действительно, при температурах несколько ниже нормальной точки кипения часто наблюдается неглубокий минимум. При высоких приведенных температурах теплоемкость жидкости велика и сильно зависит от температуры. Общая картина изменения теплоемкости показана на рис. 5.11 на примере пропилена.

Вблизи нормальной точки кипения большинство органических жидкостей имеет теплоемкость $0,4—0,5 \text{ кал}/(\text{г} \cdot \text{К})$. В этом температурном интервале давление практически не влияет на теплоемкость [27].

В работе [27] экспериментальные данные по теплоемкостям жидких углеводородов представлены в виде номограмм, а в работах [36, 37, 90] — в аналитической форме. Таблицы данных по теплоемкостям жидкостей приведены Сан Хосе [75].

Методы расчета теплоемкости жидкостей делятся на четыре основные категории: 1) теоретические; 2) групповых составляющих; 3) основанные на принципе соответственных состояний и 4) основанные на использовании термодинамического цикла Батсона. Методы каждой категории, кроме первой, описываются ниже, а в конце раздела даются рекомендации. Теоретические методы основаны на вычислении теплоемкости жидкостей при постоянном объеме посредством раздельного рассмотрения каждого типа аккумулирования энергии. Надежных расчетных методик для нужд инженеров не создано, хотя Бонди [8, 9] предложил несколько полезных приближений, которые особенно цепны для высокомолекулярных жидкостей и полимеров. Ранее Сакиадисом и Коутсом были опубликованы результаты использования подобного подхода [74].

Методы групповых составляющих. Предполагается, что различные группы в молекуле вносят определенный вклад в общую мольную теплоемкость независимо от присутствия других групп. Джонсон и Хуанг [42], Шоу [81], а также Чью со Свенсоном [11] предложили значения долей различных молекулярных групп для расчета C_{pL} при комнатной температуре. Метод Шоу применен при 25°C , а другие следует использовать при 20°C . Методы Шоу и Чью—Свенсона точны, но последний является более общим. Групповые составляющие для этого метода приведены в табл. 5.12. Миссенар [58] предложил другой аддитивный метод, в котором структурные составляющие даны для диапазона от -25 до 100°C . Значения групповых составляющих по этому методу приводятся в табл. 5.13. Методы Чью—Свенсона и Миссенара иллюстрируются примерами 5.9 и 5.10. Метод Миссенара не может быть использован для соединений с двойной связью, и оба метода не следует использовать, если приведенная температура превышает 0,75. Если $T_r < 0,75$, то можно считать, что рассчитанное значение является или C_{pL} , $C_{\sigma L}$ или C_{sL} , так как при низких приведенных температурах они мало отличаются друг от друга. Погрешности расчетов по методу Чью—Свенсона редко превышают $2—3\%$, по методу Миссенара $\pm 5\%$.

Для углеводородов Лурия и Бенсон [53a] предложили точный метод групповых составляющих, применимый ниже нормальной точки кипения. Для каждого углеводородного атома в углеводороде нужно установить те атомы, с которыми этот углерод связан ковалентной связью. Углерод с четырьмя ординарными

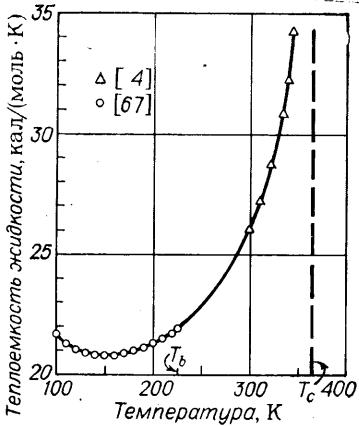


ТАБЛИЦА 5.12. Групповые составляющие для определения мольной теплопемкости жидкости при 20 °С [11]

Группа	Значение 1)	Группа	Значение 1)
<i>Алкановая</i>		<i>Кислородсодержащая</i>	
$-\text{CH}_3$	8,80	$-\text{O}-$	8,4
$-\text{CH}_2-$	7,26	>C=O	12,66
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}- \end{array}$	5,00	$\begin{array}{c} \\ -\text{C=O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	12,66
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	1,76	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	19,1
<i>Олефиновая</i>		$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	14,5
$=\text{CH}_2$	5,20	$-\text{CH}_2\text{OH}$	17,5
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}-\text{H} \end{array}$	5,10	$\begin{array}{c} \\ -\text{CHOH} \end{array}$	18,2
$\begin{array}{c} \\ =\text{C}- \end{array}$	3,80	$\begin{array}{c} \\ -\text{COH} \end{array}$	26,6
<i>Алкиновая</i>		$-\text{OH}$	10,7
$-\text{C}\equiv\text{H}$	5,90	$-\text{ONO}_2$	28,5
$-\text{C}\equiv$	5,90	<i>Азотсодержащая</i>	
<i>В кольце</i>		$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}- \end{array}$	14,0
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}- \end{array}$	4,4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}- \end{array}$	10,5
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}= \text{ или } -\text{C}- \\ \end{array}$	2,9		
$-\text{CH}=$	5,3		
$-\text{CH}_2-$	6,2		

Группа	Значение 1)	Группа	Значение 1)	
—N—	7,5	$—\text{Cl}$ (третье или четвертое замещение на атоме углерода)	6,0	
$—\text{N=}$ (в кольце)	4,5	$—\text{Br}$	9,0	
$—\text{C}\equiv\text{N}$	13,9	$—\text{F}$	4,0	
<i>Серусодержащая</i>				
$—\text{SH}$	10,7	$—\text{I}$	8,6	
$—\text{S—}$	8,0	<i>Водородная</i>		
<i>Галогенсодержащая</i>				
$—\text{Cl}$ (первое или второе замещение на атоме углерода)	8,6	$—\text{H}$ (для муравьиной кислоты, формиатов, цианистого водорода и т. д.)	3,5	

1) Следует добавлять по 4,5 на каждую углеродную группу, удовлетворяющую следующему условию: это должна быть углеродная группа, соединенная ординарной связью с углеродной группой, которая, в свою очередь, соединена двойной или тройной связью с третьей углеродной группой. В некоторых случаях это условие для углеродной группы может выполняться более одного раза. В таких случаях величина 4,5 должна добавляться всякий раз, когда выполняется условие.

Исключения из правила добавления 4,5:

1. Для группы $—\text{CH}_3$ такие добавки не вводятся.

2. Для групп $—\text{CH}_2—$, удовлетворяющей условию добавления 4,5, следует вместо 4,5 добавлять только 2,5. Тем не менее, если для группы $—\text{CH}_2—$ условие добавления выполняется более одного раза, то тогда первый раз следует добавить 2,5, а в каждом последующем случае — по 4,5 (см. пример 5.9).

3. Не делается никаких добавок для углеродных групп в кольце.

зями обозначается просто как С. Углерод, связанный двойной связью с другим атомом углерода, обозначается как C_d , при этом только необходимо указать атомы, которые присоединены к двум свободным связям. Аналогично, углеродный атом, связанный тройной связью с другим атомом углерода, обозначается как C_t и имеет только одну свободную связь. Углерод ароматического углеводорода обозначается как C_B , а в алленовой группе ($>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$) как C_a . В табл. 5.14 приводятся значения составляющих для многих типов углеродных атомов, позволяющие рассчитывать константы полинома и вычислить C_p как функцию температуры. Приводятся также несколько поправочных членов. Погрешность, даваемая методом, обычно меньше 1 кал/(моль·К), что иллюстрируется примером 5.11.

Метод Бенсона для расчета свойств идеального газа по своей природе подобен описываемым и дается в разделе 7.3.

Пример 5.9. Вычислить теплоемкость жидкого 1,4-пентадиена при 20 °C, используя метод групповых составляющих Чью—Свенсона.

Решение. По табл. 5.12

$$C_{pL}(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 2(\text{CH}_2=) + 2(—\text{CH}=) + (—\text{CH}_2—) + \text{поправки},$$

указанные в табл. 5.12 = (2)(5,20) + (2)(5,10) +

$$+ 7,26 + 2,5 + 4,5 = 34,9 \text{ кал/(моль·К)}$$

ТАБЛИЦА 5.13. Групповые составляющие для определения мольной теплоемкости жидкости по методу Миссенара, кал/(моль·К) [58]

Группа	Температура, °C					
	-25	0	25	50	75	100
-H	3,0	3,2	3,5	3,7	4,0	4,5
$\begin{array}{c} -\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2- \end{array}$	9,2 6,5	9,55 6,6	9,95 6,75	10,4 6,95	10,95 7,15	11,55 7,4
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \\ -\text{C}- \end{array}$	5,0 2,0	5,7 2,0	5,95 2,0	6,15 2,0	6,35 2,0	6,7
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	11,0	11,0	11,0	11,0		
$\begin{array}{c} -\text{O}- \\ \\ -\text{CO}- \text{(кетон)} \\ \\ -\text{OH} \\ \\ -\text{COO}- \text{(слож-} \\ \text{ный эфир)} \\ \\ -\text{COOH} \end{array}$	6,9 10,0 6,5 13,5 17,0	7,0 10,2 8,0 13,8 17,7	7,1 10,4 10,5 14,1 18,8	7,2 10,6 12,5 14,6 20,0	7,3 10,8 14,75 15,1 21,5	7,4 11,0 17,0 15,5 22,5
$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ \\ -\text{NH}- \\ \\ -\text{N}- \\ \\ -\text{CN} \\ \\ -\text{NO}_2 \\ \\ -\text{NH}-\text{NH}- \end{array}$	14,0 12,2 2,0 13,4 15,4 19,0	14,0 12,2 2,0 13,5 15,5 19,0	15,0 12,2 2,0 13,6 15,7 19,0	16,0		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5- \text{(фенил)} \\ \\ \text{C}_{10}\text{H}_7- \text{(нафтил)} \end{array}$	26,0 43,0	27,0 44,0	28,0 45,0	29,5 47,0	31,0 49,0	32,5 51,0
$\begin{array}{c} -\text{F} \\ \\ -\text{Cl} \\ \\ -\text{Br} \\ \\ -\text{I} \\ \\ -\text{S}- \end{array}$	5,8 6,9 8,4 9,4 8,9	5,8 7,0 8,5 9,5 9,0	6,0 7,1 8,6 9,65 9,2	6,2 7,2 8,7 9,8 9,4	6,45 7,35 8,9 9,1	6,75 7,5 9,1

ТАБЛИЦА 5.14. Полиномиальные коэффициенты уравнения Лурса и Бенсона для определения теплоемкости жидкости [53а]

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3, \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

Группа	A	B	C	D
C—(C) (H) ₃	8,459	2,113E-3	-5,605E-5	1,723E-7
C—(C) ₂ (H) ₂	-1,383	7,049E-2	-2,063E-4	2,269E-7
C—(C) ₃ (H)	2,489	-4,617E-2	3,181E-4	-4,565E-7
C—(C) ₄	9,116	-2,354E-1	1,287E-3	-1,906E-6
C _d —(H) ₂	8,153	1,776E-2	-1,526E-4	2,542E-7
C _d —(C) (H)	5,792	-1,228E-2	6,036E-5	-1,926E-8
C _d —(C) ₂	8,005	-9,456E-2	4,620E-4	-6,547E-7
C _d —(C _d) (H)	8,127	-7,171E-2	3,894E-4	-5,462E-7
C _a	13,756	-1,338E-1	6,553E-4	-9,447E-7
C _d —(C _B)(C)	5,745	-1,085E-1	5,898E-4	-6,983E-7
C—(C _d) ₂ (H) ₂	9,733	-1,100E-1	5,522E-4	-6,852E-7
C—(C _d) (C) (H) ₂	3,497	-1,568E-2	1,808E-4	-3,277E-7
C—(C _d) (C) ₂ (H)	-2,232	-1,773E-2	2,812E-4	-4,199E-7
C—(C _B) (C) (H) ₂	30,192	-2,812E-1	1,002E-3	-1,115E-6
C _t —(H)	30,122	-2,081E-1	5,945E-4	-3,430E-7
C _t —(C)	-10,407	1,662E-1	-5,679E-4	6,667E-7
C _B —(H)	-1,842	5,778E-2	-1,716E-4	1,995E-7
C _B —(C)	28,807	-2,824E-1	9,779E-4	-1,103E-6
C _B —(C _B)	-3,780	2,563E-2	1,190E-5	-9,774E-8

Поправки	A	B	C	D
Цис-положение с двойной связью	14,299	-1,646E-1	6,069E-4	-7,716E-7
Циклопропановое кольцо	28,469	-2,696E-1	6,534E-4	-1,636E-7
Циклобутановое кольцо	6,060	-3,114E-2	-2,461E-4	8,349E-7
Циклопентановое кольцо	34,261	-3,803E-1	1,161E-3	-1,118E-6
Спиропентановое кольцо	32,469	-1,991E-1	1,820E-4	4,090E-7
Циклогексановое кольцо	13,021	-1,468E-1	2,802E-4	-3,185E-8
Циклогептановое кольцо	210,72	-2,344	8,235E-3	-9,500E-6
Циклооктановое кольцо	1691,9	-1,680E+1	5,523E-2	-6,033E-5
Циклопентеновое кольцо	13,650	-1,126E-1	7,257E-5	3,400E-7
Циклогексеновое кольцо	5,360	-3,456E-2	-2,232E-4	7,324E-7
Циклогептатриеновое кольцо	-22,158	3,985E-1	-2,059E-3	2,863E-6
Циклооктатетраеновое кольцо	-1,060	2,739E-1	-1,972E-3	3,167E-6
Декагидронафталиновое кольцо (цис- и транс-)	141,85	-1,510	4,773E-3	-4,872E-6
1,2,3,4-Тетрагидронафталин	-212,65	2,203	-7,571E-3	8,565E-6

Темплин и Зузик [90] приводят значение $C_{pL} = 35,1$ кал/(моль·К) при 20 °C.

Пример 5.10. Используя метод групповых составляющих Миссенара, вычислить теплоемкость жидкого изопропилового спирта при 0 °C.

Решение. По табл. 5.13

$$C_{pL}(0^{\circ}\text{C}) = 2(-\text{CH}_3) + (-\overset{|}{\text{CH}}) + (-\text{OH}) = (2)(9,55) + 5,7 + 8,0 = \\ = 32,8 \text{ кал}/(\text{моль}\cdot\text{К})$$

Экспериментальное значение равно 32,46 кал/(моль·К). [32].

Пример 5.11. Вычислить теплоемкость жидкого 1,1-диметилцикlopентана при 300 К, используя метод групповых составляющих Лурии и Бенсона. Решение. 1,1-Диметилцикlopентан состоит из следующих групп:

Число	Тип	Число	Тип	Число	Тип
4	$\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2$	1	$\text{C}-(\text{C})_4$	2	$\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3$

По данным табл. 5.14, учитывая поправку на кольцо цикlopентана, получаем:

$$C_p = 4(-1,383 + 7,049 \cdot 10^{-2}T - 2,063 \cdot 10^{-4}T^2 + 2,269 \cdot 10^{-7}T^3) + \\ + (9,116 - 2,354 \cdot 10^{-1}T + 1,287 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,906 \cdot 10^{-6}T^3) + 2(8,459 + \\ + 2,113 \cdot 10^{-3}T - 5,605 \cdot 10^{-5}T^2 + 1,723 \cdot 10^{-7}T^3) + (34,261 - 3,803 \cdot 10^{-1}T + \\ + 1,161 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,118 \cdot 10^{-6}T^3) = 54,763 - 0,330T + 1,511 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - 1,772 \cdot 10^{-6}T^3$$

При 300 К значение $C_p = 43,9$ кал/(моль·К). Лурия и Бенсон [53а] приводят соответствующее экспериментальное значение, равное 44,8 кал/(моль·К).

Методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний. В ряде таких методов, предназначенных для расчета теплоемкости жидкости, используются зависимости, имеющие форму уравнения (5.6.4)¹⁾. Бонди [8] дает обзор многих уравнений такого вида. Он модифицировал уравнение Роуллинсона [70], получив

$$\frac{C_{pL} - C_p^\circ}{R} = 2,56 + 0,436(1 - T_r)^{-1} + \omega[2,91 + 4,28(1 - T_r)^{1/3}T_r^{-1} + \\ + 0,296(1 - T_r)^{-1}] \quad (5.8.2)$$

и отметил подобное же соотношение Штернлинга и Брауна:

$$\frac{C_{pL} - C_p^\circ}{R} = (0,5 + 2,2\omega)[3,67 + 11,64(1 - T_r)^4 + 0,634(1 - T_r)^{-1}] \quad (5.8.3)$$

Уравнения (5.8.2) и (5.8.3) применяются для расчета C_{pL} . Ян и Стил [105] предложили следующие корреляции для расчета $C_{\sigma L}$:

1) неполярные жидкости

$$C_{\sigma L} - C_p^\circ = (\Delta C_\sigma)^{(0)} + \omega(\Delta C_\sigma)^{(1)} \quad (5.8.4)$$

¹⁾ Например, по табл. 5.10 и 5.11 можно вычислить изотермическое изменение теплоемкости $C_{pL} - C_p^\circ$ как жидкости, так и газа. Имеются также сообщения о том, что хорошие результаты можно получить, используя аналитическую форму функции отклонения теплоемкости Ли — Кеслера [51] для расчета теплоемкости жидких углеводородов [16].

ТАБЛИЦА 5.15. Изотермические изменения теплоемкости насыщенной жидкости по методу Яна и Стила, кал/(моль·К) [105]

Приведенная температура	$(\Delta C_\sigma)^{(0)}$	$(\Delta C_\sigma)^{(1)}$	$(\Delta C_\sigma)^{(0)p}$	$(\Delta C_\sigma)^{(1)p}$	$(\Delta C_\sigma)^{(2)p}$	$(\Delta C_\sigma)^{(3)p}_{10^{-2}}$	$(\Delta C_\sigma)^{(4)p}$	$(\Delta C_\sigma)^{(5)p}$
0,96	14,87	37,0						
0,94	12,27	29,2	12,30	29,2	-126	1)	1)	1)
0,92	10,60	27,2	10,68	27,4	-123	1)	1)	1)
0,90	9,46	26,1	9,54	25,9	-121	1)	1)	1)
0,88	8,61	25,4	8,67	24,9	-117,5	1)	1)	1)
0,86	7,93	24,8	8,00	24,2	-115	1)	1)	1)
0,84	7,45	24,2	7,60	23,5	-112,5	1)	1)	1)
0,82	7,10	23,7	7,26	23,0	-110	1)	1)	1)
0,80	6,81	23,3	7,07	22,6	-108	1)	1)	1)
0,78	6,57	22,8	6,80	22,2	-107	1)	1)	1)
0,76	6,38	22,5	6,62	21,9	-106	1)	1)	1)
0,74	6,23	22,2	6,41	22,5	-105	-0,69	-4,22	-29,5
0,72	6,11	21,9	6,08	23,6	-107	0,15	-7,20	-30,0
0,70	6,01	21,7	6,01	24,5	-110	1,31	-10,9	-29,1
0,68	5,91	21,6	5,94	25,7	-113	2,36	-15,2	-22,8
0,66	5,83	21,8	5,79	27,2	-118	3,06	-20,0	-7,94
0,64	5,74	22,2	5,57	29,3	-124	3,24	-25,1	14,8
0,62	5,64	22,8	5,33	31,8	-132	2,87	-30,5	43,0
0,60	5,54	23,5	5,12	34,5	-141	1,94	-36,3	73,1
0,58	5,42	24,5	4,92	37,6	-151	0,505	-42,5	102
0,56	5,30	25,6	4,69	41,1	-161	-1,37	-49,2	128
0,54	5,17	26,9	4,33	45,5	-172	-3,58	-56,3	149
0,52	5,03	28,4	3,74	50,9	-184	-6,02	-64,0	165
0,50	4,88	30,0	2,87	57,5	-198	-8,56	-72,1	179
0,48	4,73	31,7	1,76	65,0	-213	-11,1	-80,6	192
0,46	4,58	33,5	0,68	72,6	-229	-13,3	-89,4	206
0,44	4,42	35,4	0,19	78,5	-244	-15,0	-98,2	221
0,42	4,26	37,4						
0,40	4,08	39,4						

¹⁾ Данных для температур выше $T_r = 0,74$ нет; соответствующие значения $(\Delta C_\sigma)^{(3)p}$, $(\Delta C_\sigma)^{(4)p}$ и $(\Delta C_\sigma)^{(5)p}$ считаются равными нулю.

2) полярные жидкости

$$C_{\sigma_L} - C_{\sigma_L^0} = \Delta C_\sigma^{(0p)} + \omega (\Delta C_\sigma)^{(1p)} + X (\Delta C_\sigma)^{(2p)} + \\ + X^2 (\Delta C_\sigma)^{(3p)} + \omega^2 (\Delta C_\sigma)^{(4p)} + X \omega (\Delta C_\sigma)^{(5p)} \quad (5.8.5)$$

где X — фактор полярности Стила (см. раздел 2.6).

Значения $(\Delta C_\sigma)^{(0)}$ и другие в зависимости от приведенной температуры представлены в табл. 5.15. Если вместо C_{σ_L} нужно получить C_{p_L} , то для этого предлагается следующее приближенное соотношение

$$\frac{C_{p_L} - C_{\sigma_L}}{R} = (1 + \omega)^{0,85} \exp(-0,7074 - 31,014T_r + 34,361T_r^2) \quad (5.8.6)$$

справедливое в интервале $0,85 \leq T_r \leq 0,99$. При температурах ниже $T_r = 0,8$ можно принять, что $C_{p_L} \approx C_{\sigma_L}$.

В другом методе, основанном на использовании принципа соответственных состояний и разработанном Лиманом и Деннером [55], в качестве коррелирующего параметра для чистого компонента был введен радиус вращения. Первоначально предложенный Томпсоном [93] этот параметр использовался в корреляции для давления паров [64] и в методах расчета второго вириального коэффициента [61], а также переносных свойств плотных газов и жидкостей [6]. Метод расчета теплоемкости жидкости Лимана—Деннера является эмпирическим. По этому методу

$$C_{sL} - C_p^o = A_1 + (A_2 + A_3 \bar{R}) T_r + (A_4 + A_5 \bar{R}) T_r^5 + A_6 \bar{R}^2 / T_r^2 + A_7 \bar{R} / T_r^3 + A_8 / T_r^5 + \kappa (B_1 + B_2 T_r^2 + B_3 T_r^5) + \kappa^2 (B_4 + B_5 T_r^2) \quad (5.8.7)$$

Здесь C_{sL} — теплоемкость насыщения [см. уравнение (5.8.1)], кал/(моль·К); C_p^o — идеальногазовая теплоемкость; \bar{R} — радиус вращения; κ — коэффициент ассоциации, определяемый как

$$\kappa = \frac{-\ln P_c - C_n (1 - T_b^{-1}) + D_n \ln T_b}{1 - T_b^{-1} - \ln T_b} \quad (5.8.8)$$

где P_c выражено в физических атмосферах, а $T_b = T_b / T_c$.

Параметры C_n и D_n описываются как

$$\left. \begin{aligned} C_n &= 4,6773 + 1,8324 \bar{R} - 0,03501 \bar{R}^2 \\ D_n &= 0,7751 C_n - 2,6354 \end{aligned} \right\} \quad (5.8.9)$$

Константы Лимана—Деннера приведены в табл. 5.16.

Для того чтобы воспользоваться методом Лимана—Деннера, нужно знать нормальную точку кипения, критические температуру и давление, идеальногазовую теплоемкость, а также радиус вращения. Наиболее трудно определить последний параметр. Его значение можно получить, основываясь на молекулярной структуре, если известен момент инерции относительно каждой оси [93]. Пассю и Деннер [64] сообщают значения \bar{R} и κ для 250 соединений. Эти данные приводятся в табл. 5.17.

Ниже $T_r \approx 0,8$ значение C_{sL} практически равно $C_{\sigma L}$. В интервале $0,8 < T_r < 0,99$ с учетом погрешности эксперимента около 0,2 кал/(моль·К) для всех жидкостей справедливо соотношение

$$\frac{C_{\sigma L} - C_{sL}}{R} = \exp(8,655 T_r - 8,385) \quad (5.8.10)$$

Эти четыре метода расчета теплоемкости жидкости, основанные на использовании принципа соответственных состояний, иллюстрируются примерами 5.12—5.14. Расчетные и экспериментальные значения сравниваются в табл. 5.18. Точность и применимость этих методик обсуждаются после описания метода, в котором используется термодинамический цикл Ватсона.

Пример 5.12. Вычислить теплоемкость жидкого цис-2-бутена при 76,6 °C (349,8 K), применяя корреляции, основанные на использовании принципа соответственных состояний (Роулинсона—Бонди и Штернлинга—Брауна).

ТАБЛИЦА 5.16. Константы Лимана — Деннера в уравнении (5.8.7) [55]

A_1	10,1273	A_5	-0,8949	B_1	0,31446
A_2	-15,3546	A_6	-0,01489	B_2	2,5346
A_3	3,2008	A_7	0,2241	B_3	-2,0242
A_4	19,7302	A_8	-0,04342	B_4	-0,07055
				B_5	0,07264

ТАБЛИЦА 5.17. Радиусы вращения и коэффициенты ассоциации [64]

Соединение	Радиус вращения, Å	κ	Соединение	Радиус вращения, Å	κ
Метан	1,1234	0,0000	<i>n</i> -Тетрадекан	7,3578	0,0000
Этан	1,8314	0,0000	<i>n</i> -Пентадекан	7,8387	0,0000
Пропан	2,4255	0,0000	<i>n</i> -Гексадекан	8,3180	0,0000
<i>n</i> -Бутан	2,8885	0,0000	Циклогексан	3,2605	-0,9985
2-Метилпропан	2,8962	-0,6884	Метилциклогексан	3,7467	-1,8288
<i>n</i> -Пентан	3,3850	0,0000	1,1-Диметилциклогексан	4,0925	-2,8029
2-Метилбутан	3,3130	-0,7643	<i>cis</i> -1,2-Диметилциклогексан	4,0612	-2,6532
2,2-Диметилпропан	3,1530	-1,1136	<i>trans</i> -1,2-Диметилциклогексан	4,1814	-2,9308
<i>n</i> -Гексан	3,8120	0,0000	<i>cis</i> -1,3-Диметилциклогексан	4,0549	-2,5495
2-Метилпентан	3,8090	-0,8930	<i>trans</i> -1,3-Диметилциклогексан	4,1462	-2,9371
3-Метилпентан	3,6797	-0,6343	<i>cis</i> -1,4-Диметилциклогексан	4,1446	-2,9658
2,2-Диметилбутан	3,4846	-1,1611	<i>trans</i> -1,4-Диметилциклогексан	4,1670	-2,8887
2,3-Диметилбутан	3,5209	-0,8695	Этен	1,5382	0,9391
<i>n</i> -Гептан	4,2665	0,0000	Пропен	2,2283	0,3590
2-Метилгексан	4,2779	-0,8844	1-Бутен	2,7458	-0,0103
3-Метилгексан	4,1454	-0,6597	<i>cis</i> -2-Бутен	2,7765	0,2014
2,2-Диметилпентан	4,0001	-1,2464	<i>trans</i> -2-Бутен	2,7123	0,7144
2,3-Диметилпентан	3,9210	-0,7324	2-Метилпропен	2,8281	-0,1428
2,4-Диметилпентан	3,9634	-0,6858	1-Пентен	3,1956	1,1055
3,3-Диметилпентан	3,7952	-1,1610	<i>cis</i> -2-Пентен	3,2763	-0,2598
2,2,3-Триметилбутан	3,6960	-1,3293	<i>trans</i> -2-Пентен	3,2826	-0,3495
<i>n</i> -Октан	4,6804	0,0000	2-Метил-1-бути	3,2239	-0,2859
2-Метилгептан	4,7401	-0,9121	2-Метил-2-бути	3,2301	1,0668
3-Метилгептан	4,5932	-0,6792	1-Гексен	3,6472	-0,2943
4-Метилгептан	4,5581	-0,5431	<i>trans</i> -2-Гексен	3,6964	-1,2781
2,2-Диметилгексан	4,4956	-1,3428	1-Гептен	4,0971	0,6549
2,3-Диметилгексан	4,4084	-0,8089	1-Октен	4,5342	-0,0195
2,4-Диметилгексан	4,3463	-0,7135	1-Нонен	4,9687	-0,0299
2,5-Диметилгексан	4,5932	-1,1169	1-Децен	5,4017	0,6240
3,3-Диметилгексан	4,3197	-1,2865	1-Ундекен	5,8389	0,0256
3,4-Диметилгексан	4,4000	-1,0135	1-Додецен	6,2966	-0,2172
2,2,3-Триметилпентан	4,1618	-1,4562	1-Тридекен	6,7514	-0,2574
2,2,4-Триметилпентан	4,1714	-1,3313	1-Тетрадецен	7,2244	-0,2025
2,3,3-Триметилпентан	4,0859	-1,4284	1-Пентадецен	7,6969	-0,4251
2,3,4-Триметилпентан	4,2052	-1,0783	1-Гексадецен	8,1872	-0,7231
<i>n</i> -Нонан	5,1263	0,0000	1,2-Бутадиен	2,7497	1,4910
2,2,3,3-Тетраметилпентан	4,1556	-1,8930	2,3-Пентадиен	3,0552	0,5219
<i>n</i> -Декан	5,5390	0,0000	Этин (ацетилен)	1,10945	4,8845
<i>n</i> -Ундекан	5,9867	0,0000	Пропин	1,8864	3,2221
<i>n</i> -Додекан	6,4321	0,0000	1-Бутин	2,7130	-2,2156

Соединение	Радиус вращения, Å	κ	Соединение	Радиус вращения, Å	κ
Бензол	3,0037	-0,2179	Дифтордихлорметан	3,0259	-1,1524
Метилбензол	3,4431	-0,1628	Трифторметан	2,8099	-0,8004
Этилбензол	3,8211	-0,2047	Фтортрихлорметан	3,3037	-2,3227
1,2-Диметилбензол	3,7889	-0,0213	1,2-Дифтор-1,1,2,2-тетрахлорэтан	3,9935	-1,2653
1,3-Диметилбензол	3,8966	0,1918	1,1,2-Трифторметан	3,8158	-1,6572
1,4-Диметилбензол	3,7962	0,3475	1,2,2-Дихлорэтан	3,6751	-1,3001
Изопропилбензол	4,1870	-0,6791	Хлорпентафторметан	3,4819	-0,0921
1-Метил-2-этилбензол	4,1296	-1,2412	Хлортрифторметан	3,3448	-0,4045
1-Метил-3-этилбензол	4,2845	-0,9775	Хлорметан	1,4500	2,7997
1-Метил-4-этилбензол	4,1662	-0,6550	Дихлорметан	2,3423	1,4060
1,2,3-Триметилбензол	4,0996	0,7296	Трихлорметан	3,1779	-0,4105
1,2,4-Триметилбензол	4,1678	0,8416	Тетрахлорметан	3,4581	-2,0378
1,3,5-Триметилбензол	4,3408	0,9603	Хлорэтан	2,2812	1,3946
1-Метил-3-изопропилбензол	4,5790	-3,0710	1,1-Дихлорэтан	2,9945	0,4817
1-Метил-4-изопропилбензол	4,5231	-0,3729	1,2-Дихлорэтан	2,8510	1,9778
1,2,3,4-Тетраметилбензол	4,3779	7,1270	1,1,1-Трихлорэтан	3,3566	2,4867
1,2,3,5-Тетраметилбензол	4,4920	3,8842	Хлорэтен	2,1220	0,4357
1,2,4,5-Тетраметилбензол	4,4542	1,8030	цикло-1,2-Дихлорэтен	3,0132	-1,1799
Фторметан	1,4186	4,2800	Трихлорэтен	3,7592	-1,6978
Трифторметан	2,3194	2,1131	Хлорбензол	3,5684	-0,8499
Тетрафторметан	2,6350	-0,0475	Бромметан	1,1796	1,9341
Фторэтан	2,1758	2,3345	Бромэтан	1,9877	3,2628
1,1-Дифторэтан	2,4976	2,6225	Бромбензол	3,4714	-0,5914
1,1,1-Трифторметан	2,6718	1,8538	Иодметан	1,0458	2,7737
Перфторэтан	3,3797	0,2252	Иодбензол	3,2688	-0,0752
Перфтор- <i>n</i> -бутан	4,4430	0,1000	Диметиловый эфир	2,1274	2,0857
Перфтор- <i>n</i> -гексан	5,5208	0,4932	Метилэтиловый эфир	2,6409	1,7172
Перфтор- <i>n</i> -гептан	6,0216	2,2991	Диизопропиловый эфир	3,1395	1,3295
Перфторциклогексан	4,6834	2,2770	Этилпропиловый эфир	3,5468	1,2872
Перфторметилциклогексан	4,8941	2,1612	Винилэтиловый эфир	3,6805	1,2304
Перфторэтен	3,1498	-0,5233	Окись этилена	1,9005	2,7162
Фторбензол	3,3454	-0,3441	1,2-Диметилоксиэтан	3,3998	3,1514
Перфторбензол	4,6577	0,0623	Метанол	1,5360	14,2961
Фтордихлорметан	2,8801	0,0378			
Дифторхлорметан	2,5693	0,7926			

Соединение	Радиус вращения, Å	κ	Соединение	Радиус вращения, Å	κ
Этанол	2,2495	14,7937	Метилэтилсульфид	2,8091	2,5851
1-Пропанол	2,7359	13,1172	Диэтилсульфид	3,2067	1,3356
2-Пропанол	2,7264	14,7128	Метилпропилсульфид	3,3174	-0,6659
2-Метил-1-пропанол	3,1816	10,6592	Метилизопропилсульфид	3,2385	0,2168
2-Метил-2-пропанол	3,0190	12,1625	Этилбутилсульфид	4,0643	-0,6389
1-Бутанол	3,2250	10,5692	Метантиол	1,6114	2,3417
2-Бутанол	3,1507	10,4651	Этантиол	2,3408	1,7729
Циклогексанол	3,4341	7,8767	2-Метил-2-пропантиол	3,1096	0,8852
Фенол	3,5496	4,3831	1-Пентатиол	3,7914	0,1439
o-Крезол	3,7164	3,7663	Цианистый водород	0,6496	11,5466
m-Крезол	3,8349	4,1207	Ацетонитрил	1,8213	6,1861
n-Крезол	3,7360	5,9420	Пропионитрил	2,3618	4,6585
Формальдегид	1,2124	6,2518	Бутиронитрил	3,2094	3,5995
Ацетон	2,7404	3,1677	Бензонитрил	3,7432	1,5804
Пентафторхлорацетон	4,0101	0,1284	Монометиламин	1,6623	5,8615
Перфторацетон	3,8076	1,6516	Диметиламин	2,2644	4,3322
Метилэтилкетон	3,1395	2,4878	Триметиламин	2,7356	0,2762
Метил-n-пропилкетон	3,6265	1,5783	Этиламин	2,3085	3,9599
Метилизопропилкетон	3,4148	0,2187	Диэтиламин	3,1606	1,8686
Диэтилкетон	3,4817	2,3917	Пропиламин	2,7889	3,0940
Метилизобутилкетон	3,5722	3,0128	Анилин	3,3926	3,3293
Уксусная кислота	2,5950	7,2091	Нитрометан	2,3063	5,0823
Пропионовая кислота	3,0500	8,8116	Водород	0,3708	-3,0010
Масляная кислота	3,5505	11,9043	Азот	0,5471	2,8266
Изомасляная кислота	3,3418	10,7015	Кислород	0,6037	2,1474
Ацетангидрид	3,5727	20,6471	Фтор	0,7140	3,0189
Метилформиат	2,3604	2,8389	Хлор	0,9873	2,3329
Этилформиат	2,8697	2,0680	Вода	0,6150	9,4339
Пропилформиат	3,4192	1,4367	Двуокись хлора	1,7115	5,3359
Изобутилформиат	3,5561	3,2871	Закись азота	0,5302	18,9561
Метилацетат	2,8616	3,2788	Окись азота	1,1907	3,9052
Этилацетат	3,3479	2,9482	Двуокись азота	1,4286	23,7186
Пропилацетат	3,7785	2,4937	Окись углерода	0,5582	3,1931
Метилпропионат	3,3035	2,8068	Двуокись углерода	0,9918	7,3589
Этилпропионат	3,7124	2,7627	Двуокись серы	1,6739	4,8707
Метилбутират	3,7720	2,0266	Трехокись серы	2,2027	9,9043
Метилизобутират	3,6271	2,0875	Сероводород	0,6384	3,8149
Этилизобутират	4,0484	2,7152	Сероуглерод	1,4241	1,7156
Диметилоксалат	3,8714	7,2279	Фтористый водород	0,2006	11,8167
Диметилсульфид	2,3719	1,1055	Хлористый водород	0,2989	5,4689

Соединение	Радиус вращения, Å	κ	Соединение	Радиус вращения, Å	κ
Бромистый водород	0,1568	4,8699	Трехбромистый бор	3,6718	-0,8700
Иодистый водород	0,1418	4,0720	Хлористый карбонил	2,8269	-0,1005
Трехфтористый хлор	2,3066	4,4848	Сернистый карбонил	1,1760	2,2985
Аммиак		6,9221	Циан	1,4232	6,3992
Трехфтористый бор	2,3559	7,2179	Гидразин	1,5119	6,6724
Двуфтористый кислород	1,8057	-0,3173	Гелий	0,8077	-13,5387
Трехфтористый азот	2,2624	-0,1056	Неон	0,8687	-0,0228
Трехфтористый фосфор	2,3574	1,5503	Аргон	1,0760	0,1792
Хлористый нитрил	1,8458	4,8125	Криптон	1,1376	0,0435
Треххлористый бор	3,2794	-2,4123	Ксенон	1,2956	-0,2990

Решение. Из приложения А имеем: $T_c = 435,6$ К; $\omega = 0,202$; CPVAP A = 0,105; CPVAP B = $7,054 \cdot 10^{-2}$; CPVAP C = $-2,431 \cdot 10^{-5}$; CPVAP D = $= -0,147 \cdot 10^{-9}$. При 349,8 К

$$C_p^{\circ} = 0,105 + (7,054 \cdot 10^{-2}) (349,8) + (-2,431 \cdot 10^{-5}) \times \\ \times (349,8)^2 + (-0,147 \cdot 10^{-9}) (349,8)^3 = 21,80 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

Приведенная температура равна $349,8/435,6 = 0,803$.

Метод Роулансона—Бонди [уравнение (5.8.2)]:

$$\frac{C_{pL} - C_p^{\circ}}{R} = 2,56 + \frac{0,436}{1 - 0,803} + (0,202) \left[2,91 + \frac{(4,28)(1 - 0,803)^{1/3}}{0,803} + \right. \\ \left. + \frac{0,296}{1 - 0,803} \right] = 6,29$$

$$C_{pL} = (1,98)(6,29) + 21,80 = 34,3 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

Так как экспериментальное значение равно 36,5 кал/(моль·К) [78], то

$$\text{Погрешность} = \frac{34,3 - 36,5}{36,5} 100 = -6,0\%$$

Метод Штернлинга—Брауна [уравнение (5.8.3)]:

$$\frac{C_{pL} - C_p^{\circ}}{R} = [0,5 + (2,2)(0,202)] \left[3,67 + (11,64)(1 - 0,803)^4 + \right. \\ \left. + \frac{0,634}{1 - 0,803} \right] = 6,52$$

$$C_{pL} = (1,98)(6,52) + 21,80 = 34,7 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{34,7 - 36,5}{36,5} 100 = -4,9\%$$

Пример 5.13. Вычислить теплоемкость жидкого этилмеркаптана при 42°C ($315,2\text{ K}$), используя метод Яна—Стила. Экспериментальное значение равно $28,7$ кал/(моль·К) [56].

Решение. Из приложения А имеем: $T_c = 499\text{ K}$; $\omega = 0,190$; CPVAP A = $3,564$; CPVAP B = $5,615 \cdot 10^{-2}$; CPVAP C = $-3,239 \cdot 10^{-5}$; CPVAP D = $= 7,552 \cdot 10^{-9}$. При $315,2\text{ K}$

$$C_p^{\circ} = 3,564 + (5,615 \cdot 10^{-2}) (315,2) + (-3,239 \cdot 10^{-5}) (315,2)^2 + \\ + (7,552 \cdot 10^{-9}) (315,2)^3 = 18,28 \text{ кал/(моль·K)}$$

Поскольку этилмеркаптан является слабо полярной жидкостью, используем уравнение (5.8.5). По табл. 2.5 $X = 0,004$. Приведенная температура $T_r = 315,2/499 = 0,632$. Из табл. 5.15, применив линейную интерполяцию, находим: $(\Delta C_{\sigma})^{(0\rho)} = 5,47$; $(\Delta C_{\sigma})^{(1\rho)} = 30,3$; $(\Delta C_{\sigma})^{(2\rho)} = -127$; $(\Delta C_{\sigma})^{(3\rho)} = 309$; $(\Delta C_{\sigma})^{(4\rho)} = -27,3$; $(\Delta C_{\sigma})^{(5\rho)} = 26,1$. Тогда по уравнению (5.8.5)

$$C_{\sigma_L} - C_p^{\circ} = 5,47 + (0,190) (30,3) + (0,004) (-127) + (0,004)^2 (309) + \\ + (0,190)^2 (-27,3) + (0,004) (0,190) (26,1) = 9,75 \text{ кал/(моль·K)} \\ C_{\sigma_L} = 9,75 + 18,28 = 28 \text{ кал/(моль·K)} \\ \text{Погрешность} = \frac{28,0 - 28,7}{28,7} 100 = -2,3\%$$

Пример 5.14. Повторить пример 5.13, используя метод Лимана—Деннера.

Решение. Из табл. 5.17 для этилмеркаптана (этантиола) $\bar{R} = 2,3408 \text{ \AA}$ и $\kappa = 1,7729$. Взяв значения T_r и C_p° из примера 5.13 и использовав уравнение (5.8.7) и табл. 5.16, можно получить

$$C_{s_L} - C_p^{\circ} = 10,1273 + [-15,3546 + (3,2008) (2,3408)] (0,632) + \\ + [19,7302 + (-0,8949) (2,3408)] (0,632)^5 + (-0,01489) (2,3408)^2/(0,632)^2 + \\ + (0,2241) (2,3408)/(0,632)^3 + (-0,04342)/(0,632)^5 + (1,7729) [0,31446 + \\ + (2,5346) (0,632)^2 + (-2,0242) (0,632)^5] + (1,7729)^2 [-0,07055 + (0,07264) \times \\ \times (0,632)^2] = 10,24 \text{ кал/(моль·K)} \\ C_{s_L} = 10,24 + 18,28 = 28,52 \text{ кол/(моль·K)} \\ \text{Погрешность} = \frac{28,52 - 28,7}{28,7} 100 = -0,6\%$$

Заметим, что при такой низкой температуре

$$C_{s_L} \approx C_{\sigma_L} \approx C_{p_L}$$

Термодинамический цикл Ватсона. Ватсон [95] предположил, что теплоемкость может быть определена путем вычисления изменений энталпии в термодинамическом цикле следующим образом: 1) насыщенная жидкость при температуре T_1 нагревается до T_2 , причем поддерживается условия насыщения; 2) жидкость при T_2 испаряется и изотермически расширяется при низком давлении, до достижения состояния идеального газа; 3) будучи в идеальногазовом состоянии, вещество охлаждается от температуры T_2 до T_1 ; 4) вещество изотермически сжимается при температуре T_1 до состояния насыщенного пара и конденсируется. Для этого цикла сумма энталпии всех стадий равна нулю. Если T_2 приближать к T_1 , то

$$\frac{C_{\sigma_L} - C_p^{\circ}}{R} = -\frac{d}{dT_r} \left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right) - \frac{d}{dT_r} \left(\frac{H^{\circ} - H_{SV}}{RT_c} \right) \quad (5.8.11)$$

где H° и C_p° представляют собой идеальногазовые энталпию и теплоемкость, H_{SV} — энталпия насыщенного пара и C_{σ_L} — теплоемкость насыщенной жидкости (dH_{σ_L}/dT) .

Вычисление каждого члена правой части уравнения (5.8.11) рассматривается отдельно.

Производная $(d/dT_r) [(H^\circ - H_{SV})/RT_c]$ отражает изменение с приведенной температурой отклонения приведенной энталпии вдоль кривой насыщенного пара. Для получения $(H^\circ - H_{SV})/RT_c$ можно применить любое уравнение расчета отклонения энталпии, представленное ранее в этой главе, а затем для вычисления производной можно использовать численное или аналитическое дифференцирование.

Кроме того, отклонение энталпии можно выразить в терминах приведенной температуры и давления:

$$\frac{d}{dT_r} \left(\frac{H^\circ - H_{SV}}{RT_c} \right) = \frac{\partial}{\partial T_r} \left(\frac{H^\circ - H_{SV}}{RT_c} \right)_{P_r} + \frac{\partial}{\partial P_r} \left(\frac{H^\circ - H_{SV}}{RT_c} \right)_{T_r} \frac{dP_r}{dT_r} \quad (5.8.12)$$

Эти две частные производные были представлены в графической форме при использовании двухпараметрической [95] и трехпараметрической формы (с Z_c) [68] принципа соответственных состояний. Позднее Чью и Свенсон [11] выдвинули предположение о том, что если использовать уравнения из табл. 5.8 применительно к насыщенному пару, то можно получить производную в аналитической форме. В этом случае

$$\frac{H^\circ - H_{SV}}{RT_c} = \frac{1}{R} \frac{DP_r^E}{1 + F(-\ln P_r)^G} \quad (5.8.13)$$

Константы D , E , F и G для различных значений Z_c даны в табл. 5.8. Величина P_r — приведенное давление пара при интересующем нас значении T_r . Для чистых веществ P_r является функцией T_r .

По уравнению (5.8.13) имеем:

$$\frac{d}{dT_r} \left(\frac{H^\circ - H_{SV}}{RT_c} \right) = P_r \psi(P_r, Z_c) \frac{d \ln P_r}{dT_r} \quad (5.8.14)$$

где

$$\psi(P_r, Z_c) = \frac{DP_r^{E-1}}{R [1 + F(-\ln P_r)^G]} \left[E + \frac{FG(-\ln P_r)^{G-1}}{1 + F(-\ln P_r)^G} \right] \quad (5.8.15)$$

Чтобы воспользоваться уравнением (5.8.15), следует найти Z_c для чистого компонента (или смеси) и определить по табл. 5.8 значения констант D , E , F и G . Величины P_r и $(d \ln P_r)/dT_r$ находятся по какой-либо корреляции для давления паров (см. гл. 6), применимой к рассматриваемой жидкости.

Определение констант D , E , F и G путем интерполяции в тех случаях, когда значения Z_c лежат в промежутках между имеющимися в табл. 5.8, является не-простым делом, поскольку табличные значения функции Z_c не укладываются на простые кривые. Поэтому рекомендуется вычислять значение $(d/dT_r) [(H^\circ - H_{SV})/RT_c]$ при двух значениях Z_c , находящихся по обе стороны от искомого Z_c , и затем посредством линейной интерполяции находить производную.

Значения $(d/dT_r) [(H^\circ - H_{SV})/RT_c]$ положительны и увеличиваются с температурой. При низких давлениях, когда поведение газовой фазы приближается к идеальногазовому, эта производная весьма мала и ее можно практически пренебречь.

Другой член уравнения (5.8.11) $(d/dT_r) (\Delta H_v/RT_c)$ отрицателен и обычно более важен. Его трудно вычислить с высокой точностью. Один из самых простых путей расчета этой производной — предположить, что теплота парообразования меняется с температурой согласно уравнению Ватсона (6.16.1).

$$\Delta H_v = \Delta H_{v_1} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_1}} \right)^n \quad (5.8.16)$$

где ΔH_{v_1} — теплота парообразования при некоторой опорной температуре T_1 . Показатель степени n является функцией свойств вещества и, возможно, температуры. Однако часто его считают константой, равной 0,38. С этим значением

$$\frac{d}{dT_r} \left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right) = -0,38 \frac{\Delta H_{v_1}/RT_c}{(1-T_{r_1})^{0,38}} (1-T_r)^{-0,62} \quad (5.8.17)$$

Уравнение (5.8.16) дает приемлемые значения $(d/dT_r) (\Delta H_v/RT_c)$ при высоких приведенных температурах, но для условий ниже нормальной точки кипения оно может быть неудовлетворительным. Чью и Дил [12], рассмотрев эту проблему, считают, что по сравнению с уравнением (5.8.16) более удовлетворительной формой для выражения ΔH_v является

$$\Delta H_v = A (1-T_r)^n + B (1-T_r)^6 \quad (5.8.18)$$

Чью и Дил получили n из корреляции Фиштайна [26], а A и B — по экспериментальным данным ΔH_v и C_{pL} при низких температурах. (Часто B имеет значение около 39 кал/г.)

В какой-то мере подобный подход к определению ΔH_v как функции температуры разработали Чью и Свенсон [11]. Уравнение (5.8.16) модифицируется до вида

$$\Delta H_v = \Delta H_{v_1} \left(\frac{1-T_r}{1-T_{r_1}} \right)^{0,38+\beta (1-T_r)} \quad (5.8.19)$$

где β — параметр, который должен определяться по экспериментальным данным. Тогда при опорной температуре T_{r_1}

$$\frac{d}{dT_r} \left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right) \text{при } T_{r_1} = -\frac{\Delta H_{v_1}}{RT_c} \frac{0,38 + \beta (1-T_{r_1})}{1-T_{r_1}} \quad (5.8.20)$$

Опорное состояние выбирается при той температуре, для которой известны данные по теплоемкости жидкости (экспериментальные или определенные по какому-либо методу групповых составляющих, упомянутому ранее в этом разделе). Тогда, имея значение C_{σ_L} при T_1 и C_p^o при T_1 , уравнение (5.8.11) можно записать при T_1 :

$$\frac{\Delta H_{v_1}}{RT_c} \frac{0,38 + \beta (1-T_{r_1})}{1+T_{r_1}} = \left(\frac{C_{\sigma_L} - C_p^o}{R} \right) \text{при } T_{r_1} + \frac{d}{dT_r} \left(\frac{H^o - H_{SV}}{RT_c} \right) \text{при } T_{r_1} \quad (5.8.21)$$

Второй член правой части уравнения (5.8.21) вычисляется при T_{r_1} , как описано ранее в данном разделе. Величина ΔH_{v_1} обычно неизвестна, но ΔH_{vb} несложно рассчитать по методам, рассмотренным в разделе 6.15, или найти в приложении А. Таким образом, уравнение (5.8.19) используется для расчета ΔH_{v_1} по данному значению ΔH_{vb} . Уравнение (5.8.21) может быть тогда решено относительно параметра β методом последовательных приближений. Когда β известно, то

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT_r} \left(\frac{\Delta H_v}{RT_c} \right) &= - \left[\frac{0,38}{1-T_r} + \beta \left(1 + \ln \frac{1-T_r}{1-T_{r_1}} \right) \right] \left[\frac{\Delta H_{v_1}}{RT_c} \times \right. \\ &\quad \times \left. \left(\frac{1-T_r}{1-T_{r_1}} \right)^{0,38+\beta (1-T_r)} \right] \end{aligned} \quad (5.8.22)$$

Уравнение (5.8.22) сводится к уравнению (5.8.17), если $\beta = 0$. Заметим, что β зависит от выбора T_{r_1} . Использование данных по низкотемпературной теплоемкости жидкости значительно увеличивает точность расчета по методу Ватсона [11]. Метод иллюстрируется примером 5.15.

Пример 5.15. Вычислить теплоемкость жидкого *n*-ксилола на линии насыщённости; $C_{\sigma_L} = dH_{\sigma_L}/dT$ при 300 °C. Корручини и Гиннингс [15] приводят значение C_{σ_L} , равное 70,2 кал/(моль·К).

Решение. В качестве опорной выбрана температура 20 °C. Значение C_{σ_L} определяется по табл. 5.12:

$$C_{\sigma_L}(20^\circ \text{C}) = 4 (=CH) + 2 (=C-) + 2 (-CH_3) = (4)(5,3) + (2)(2,9) + (2)(8,8) = 44,6 \text{ кал/(моль·К)}$$

Из приложения А имеем: $M = 106,168$; $T = 411,5$ К; $T_c = 616,2$ К; $P_c = 34,7$ атм; $Z_c = 0,260$; CPVAP A = -5,993; CPVAP B = $1,443 \cdot 10^{-1}$; CPVAP C = $-8,058 \cdot 10^{-5}$; CPVAP D = $1,629 \cdot 10^{-8}$; $\Delta H_{pb} = 8600$ кал/моль.

1. Вычислим C_p° при 20 °C (293 К) и 300 °C (573 К):

$$C_{p_{293}}^{\circ} = -5,993 + (1,443 \cdot 10^{-1})(293) + (-8,058 \cdot 10^{-5})(293^2) + (1,629 \cdot 10^{-8})(293^3) = 2,98 \text{ кал/(моль·К)}$$

Аналогично

$$C_{p_{573}}^{\circ} = 53,3 \text{ кал/(моль·К)}$$

2. Определим $(d \ln P_r)/dT_r$, и P_r , при 20 и 300 °C. При 20 °C может быть использовано уравнение Антуана для давления паров (6.3.1) с константами из приложения А:

$$\ln P = 16,0963 - \frac{3346,65}{293 - 57,84} = 1,865$$

$$P = 6,5 \text{ мм рт. ст.}; \quad P_r = \frac{6,5}{(760)(34,7)} = 2,46 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{d \ln P_r}{dT_r} = \frac{BT_c}{(T+C)^2} = \frac{(3346,65)(616,2)}{(293 - 57,84)^2} = 37,3$$

При 300 °C для расчета P и $(d \ln P_r)/dT_r$ может быть использовано любое из рассмотренных в гл. 6 уравнений, применимое в широком интервале давления паров. Воспользуемся уравнением Гарлахера (6.6.1), константы которого даются в приложении А:

$$\ln P = 56,175 + \frac{-6673,70}{573} + (-5,543) \ln 573 + 6,19 \frac{P}{573^2}$$

$$P = 14,820 \text{ мм рт. ст.}; \quad P_r = \frac{14,820}{(760)(34,7)} = 0,562$$

Дифференцируя уравнение (6.6.1), можно получить

$$\frac{d \ln P_r}{dT_r} = T_c \frac{-B/T^2 + C/T - 2DP/T^3}{1 - DP/T^2}$$

Подставляя константы Гарлахера, имеем:

$$\frac{d \ln P_r}{dT_r} = 8,27$$

3. Определим ψ по уравнению (5.8.15). По п. 2 этого примера при 20 °C $P_r = 2,46 \cdot 10^{-4}$. Используя константы из табл. 5.8, можно получить

$$\psi (P_r = 2,46 \cdot 10^{-4}; \quad Z_c = 0,25) = 15,03$$

$$\psi (P_r = 2,46 \cdot 10^{-4}; \quad Z_c = 0,27) = 8,57$$

Таким образом

$$\psi (P_r = 2,46 \cdot 10^{-4}; Z_c = 0,26) = 11,8$$

Аналогично

$$\bullet \quad \psi (P_r = 0,562; Z_c = 0,26) = 2,27$$

4. Вычислим по уравнению (5.8.14)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT_r} \left(\frac{H^o - H_{SV}}{RT_c} \right) &= (2,46 \cdot 10^{-4}) (11,8) (37,3) = 0,108 \text{ при } 20^\circ\text{C} \\ &= (0,562) (2,27) (8,27) = 10,6 \text{ при } 300^\circ\text{C} \end{aligned}$$

5. Вычислим β по уравнению (5.8.21). Значения $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293\text{ K}$ и $T_{r_1} = 0,475$. Тогда

$$\frac{\Delta H_{v293}}{(1,987)(616,2)} \frac{0,38 + \beta (1 - 0,475)}{1 - 0,475} = \frac{44,6 - 29,8}{1,987} + 0,108$$

Однако значения ΔH_{v293} неизвестно. Используя значение $\Delta H_{vb} = 8600$ кал/моль при $T_b = 411,5\text{ K}$ ($t_{b_r} = 0,668$), по уравнению (5.8.19) получаем

$$8600 = \Delta H_{v293} \left(\frac{1 - 0,668}{1 - 0,475} \right)^{0,38 + \beta (1 - 0,668)}$$

Тогда величина β может быть найдена по двум последним уравнениям методом последовательных приближений. При этом получается, что $\beta = 0,16$ и $\Delta H_{v293} = 10\,490$ кал/моль.

6. При 300°C ($T_r = 0,930$) по уравнению (5.8.22)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT_r} \frac{dH_v}{RT_c} &= - \left[\frac{0,38}{1 - 0,93} + 0,16 \left(1 + \ln \frac{1 - 0,93}{1 - 0,475} \right) \right] \left[\frac{10490}{(1,987)(616,2)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left(\frac{1 - 0,93}{1 - 0,475} \right)^{0,38 + 0,16(1 - 0,93)} \right] = -20,5 \end{aligned}$$

7. Вычислим C_{σ_L} по уравнению (5.8.11):

$$\frac{C_{\sigma_L} - 53,3}{1,987} = -(-20,5) - (10,2)$$

$$C_{\sigma_L} = 73,9 \text{ кал/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{73,9 - 70,2}{70,2} 100 = 5,3\%$$

Обсуждение и рекомендации. В этом разделе описано пять методик расчета теплоемкости жидкостей как функции температуры. Все они требуют знания C_p^o при заданной температуре.

Простые соотношения Роулинсона—Бонди и Штернлинга—Брауна, основанные на использовании принципа соответственных состояний [уравнение (5.8.2) и (5.8.3)], требуют в качестве исходных данных в дополнение к C_p^o только критическую температуру и фактор ацентричности. Их точность удивительно высока, что подтверждается данными табл. 5.18 (в которой помещена только часть результатов проверки точности этих корреляций). Несмотря на то, что для полярных соединений при низких температурах эти корреляции не дают удовлетворительных результатов, погрешность в общем случае не превышает 5–10 %.

Метод Яна—Стила [уравнения (5.8.4) и (5.8.5)] также требует знания T_c , ω и, если жидкость полярная, фактора полярности Стила. Ян и Стил сообщают, что погрешность расчета обычно меньше 5 %. Это подтвердилось в результате

ТАБЛИЦА 5.18. Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплоемкости жидкостей

Вещество	T, K	Эксперимен- тальное значение ¹⁾ $C_{\sigma L}$, кал/(моль·K)	Литература	Погрешность расчета ²⁾ по методу				
				Роулинсона и Бонди [уравнение (5.8.2)]	Штернлинга и Брауна [уравнение (5.8.3)]	Яна и Стила [уравнения (5.8.4) и (5.8.5)]	Лимана и Деннера [уравнение (5.8.7)]	Чью и Свенсона [уравнение (5.8.11)]
Метан	102,3	13,1	[99]	16	5,6	2,8	1,1	
	140,5	14,3		16	0,5	1,0	-2,2	
	180,9	22,2		17	-8,3	-2,2	-2,3	
Пропан	100	20,3	[47]	11	18	.	-24	
	150	21,0		7,8	7,8	6,7	11	
	200	22,3		6,8	3,8	3,8	3,3	-27
	305,3	27,5		9,8	9,0	4,7	6,7	9,2
	344,7	35,9		4,6	6,9	-0,9	0,1	12,3
<i>n</i> -Пентан	150	33,8	[57]	-5,2	-2,5	.	4,9	-23
	200	34,5		-1,4	-0,9	1,7	3,7	-11
	250	36,7		0,1	-0,2	0,7	0,3	-3,9
	300	40,1		1,2	1,3	0,1	-0,3	-0,2
	363	46,2		0,8	2,7	-0,2	0,2	-0,5
	443	65,3		-7,1	1,8	-8,2	-10	-8,6
<i>n</i> -Гептан	200	48,1	[19, 57]	-7,1	-5,6	.	2,4	-8,7
	300	53,9		-0,7	0	0,6	-0,1	2,8
	400	64,6		-0,3	2,4	0,1	0,1	2,3
	503	85,0		-4,5	5,6	-4,0	-4,9	-4,6
<i>n</i> -Декан	250	71,1	[57]	-6,2	-4,9	0,4	0,4	
	320	77,8		-2,1	-0,8	1,0	-0,3	
Циклогексан	305,3	37,4	[4]	-0,5	-1,4	-1,1	-3,0	4,1
	360,9	43,0		0,6	0,1	-0,9	-3,2	4,6

<i>cis</i> -2-Бутен	210,9 305,3 349,8	26,6 31,4 36,5	[78]	8,9 8,3 3,6	7,9 7,8 4,9	9,2 5,8 1,3	-1,0 -6,1 -7,7	-30 -3,9 1,7
<i>θ</i> Изопропилбензол	305,3 331,1 366,4	50,7 53,9 58,1	[78]	-1,2 -1,4 -2,4	-0,7 -0,9 -1,8	1,7 0,3 -1,8	2,3 0,4 -1,6	9,8 8,2 5,9
Этиловый спирт	208 294 383	21,8 26,3 38,0	[45] [25]	69 38 1,8	74 46 15	8,9 8,4 7,8	-4,7 8,4 4,3	-32 -7,7 -7,7
Ацетон	180 209 297	28,0 28,2 29,8	[46]	2,3 2,0 2,8	5,0 3,4 3,6	...	-0,4 -0,1 0,3	-8,9 -4,5 2,6
Окись этилена	170 230 280	19,7 19,7 20,7	[30]	8,1 6,6 4,3	11 4,9 2,1	4,5 0	-2,0 1,6 -0,1	6,7 11 8,9
Диэтиловый эфир	186 214 290	36,3 37,6 40,8	[63]	-8,5 -8,6 -5,5	-7,5 -8,3 -5,0	...	-4,8 -7,1 -6,5	-7,5 -5,1 -0,9
Хлорэтан	150 200 250 290	23,0 22,9 23,6 24,7	[33]	-6,8 -8,4 -11 -11	-3,3 -8,7 -13 -13	...	-5,8 0,9 -1,8 -1,7	1,0 3,5 1,7 -0,6
Этилмеркаптан	154 208 275 315	27,0 26,7 27,6 28,7	[56]	-7,0 -3,8 -0,9 0,9	-3,4 -3,7 -2,7 -0,6	...	-15 -2,3 -2,1 -0,6	-32 -19 -7,7 -2,2
Хлор	200 240	15,9 15,7	[31]	2,2 4,9	-2,6 -2,7	-8,2 1,1	-7,7 -5,2	

1) Когда имелись значения C_{pL} или C_S , то они пересчитывались в $C_{\sigma L}$. Аналогично, если метод расчета не давал значение непосредственно $C_{\sigma L}$, то вычисленное значение также пересчитывалось в $C_{\sigma L}$.

2) Погрешность = [(вычисленное значение — экспериментальное значение)/экспериментальное значение] 100 %.

проверки, проведенной авторами этой книги. Функции ΔC_p в табл. 5.15 затруднительно представить в аналитической форме, и при проведении авторами проверок использовалась процедура определения значений составляющих ΔC_p посредством пятиточечной полиномиальной интерполяции. Метод неприменим для диапазона приведенных температур, меньших 0,4 или больших приблизительно 0,95.

Метод Лимана и Деннера, основанный на использовании принципа соответственных состояний [уравнение (5.8.7)], имеет погрешность расчета теплоемкости жидкости того же порядка, что и метод Яна и Стила, т. е. менее 5 %. Чтобы воспользоваться им, надо знать радиус вращения (табл. 5.17) и критическую температуру. Если известно значение R , легко составить программу расчета по данному методу на ЭВМ.

Последним описываемым методом является модификация подхода Чью—Свенсона, основанного на термодинамическом цикле Ватсона [уравнение (5.8.11)]. Этот метод сложнее в использовании, а проверка его точности дала беспорядочные результаты. Для расчетов следует знать критические температуру и давление, теплоемкость жидкости и теплоту парообразования, а также корреляцию давления пара по температуре. При использовании этого метода требуемая теплоемкость жидкости всегда находилась по методу групповых составляющих Чью—Свенсона при 20 °C (табл. 5.12), а теплота парообразования — из приложения А. Сравнение приводит к выводу, что данный метод дает плохие результаты при низких температурах (менее 20 °C). Проверочные расчеты по этому методу, проведенные Чью и Свенсоном [11], показали, что в основном погрешность менее 5 % (для углеводородов 3 %).

Трудно оценить точность корреляции для расчета теплоемкости жидкости. Экспериментальные данные разбросаны в широком температурном интервале, и данные разных исследователей часто не согласуются между собой.

В результате изучения этих методов рекомендуется в любом температурном интервале применять методы Яна—Стила или Лимана—Деннера. В этом случае погрешность должна быть менее 5 %, за исключением области очень высоких приведенных температур. Описанные выше методы были развиты для чистых жидкостей. Для жидких смесей не предлагалось специальных корреляций и имеется мало приемлемых данных. В большинстве случаев можно допустить, что мольная теплоемкость смеси равна сумме мольных составляющих чистых компонентов [18]. При этом не учитывается влияние температуры на теплоты смешения

Корреляции Хедена [36, 37] и Лурье и Бенсона [53а] (табл. 5.14) пригодны только для углеводородов и обычно точны.

5.9. ПАРОФАЗНАЯ ФУГИТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТА СМЕСИ

Из термодинамики известно, что химический потенциал или фугитивность можно связать с энергией Гиббса или Гельмгольца. Использование последнего потенциала приводит к уравнению

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T, \underline{V}, N_j \neq i} \quad (5.9.1)$$

Нижний индекс при частной производной показывает, что температура, общий объем системы и количества компонентов в молях (за исключением i -го) являются постоянными. Следовательно, функцию энергии Гельмгольца можно употребить в любом частном уравнении состояния, как показано в табл. 5.1, и найти μ_i дифференцированием. Поскольку представленная таким образом функция выражается как разность удельных энергий Гельмгольца между реальным состоянием и выбранным опорным состоянием, перед дифференцированием нужно умножить исходное выражение на N — общее количество молей. Тогда

$$\mu_i - \mu_i^o = \frac{\partial}{\partial N_i} (A - A^o)_{T, \underline{V}, N_j \neq i} \quad (5.9.2)$$

Но разность химических потенциалов связана с фугитивностью соотношением

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (5.9.3)$$

Фугитивность \hat{f}_i относится к i -му компоненту смеси, а \hat{f}_i° — к опорному состоянию при T, P°, V°, N . Однако ранее в качестве опорного было выбрано идеальное газовое состояние, и для таких случаев частью определения фугитивности является расчет

$$f_i^\circ = P^\circ y_i \quad (5.9.4)$$

Итак

$$RT \ln \frac{f_i}{P^\circ y_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} (\underline{A} - \underline{A}^\circ)_T, \underline{V}, N_j [t] \quad (5.9.5)$$

и из уравнения (5.3.5), умножая его на N , получаем:

$$\underline{A} - \underline{A}^\circ = - \int_{\infty}^V \left(P - \frac{NRT}{V} \right) d\underline{V} - NRT \ln \frac{V}{V^\circ} \quad (5.9.6)$$

По уравнениям (5.9.5) и (5.9.6) при $V = ZNRT/P$, $V^\circ = NRT/P^\circ$ имеем:

$$RT \ln \frac{f_i}{P^\circ y_i} = - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, \underline{V}, N_j [t]} - \frac{RT}{V} \right] d\underline{V} - RT \ln Z \quad (5.9.7)$$

$$= RT \ln \Phi_i \quad (5.9.8)$$

где Φ_i — коэффициент фугитивности i -го компонента в газовой смеси.

Чтобы получить пригодное соотношение для расчета Φ_i , следует проинтегрировать уравнение (5.9.7), но до этого нужно вычислить производную от P по N_i . Таким образом, подходит любое уравнение состояния, явное относительно давления, благодаря тому, что в этом случае зависимость состава от всех параметров может быть выражена в аналитической форме.

Для аналитических уравнений состояния, приведенных в гл. 3, правила смешения даны в гл. 4; следовательно, можно вычислить интеграл, входящий в уравнение (5.9.7). Например, оригинальное уравнение Редлиха—Квонга приводится в форме уравнения (3.5.1), и оно же, выраженное в терминах общего объема, будет иметь вид

$$P = \frac{NRT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{T^{1/2}V(V + Nb)} \quad (5.9.9)$$

При дифференцировании в уравнении (5.9.7) переменными являются N, a и b , причем параметры a и b выражены уравнениями (4.3.1), (4.3.2), (3.5.7) и (3.5.8) как функции состава. Окончательный результат имеет вид:

$$\begin{aligned} \ln \Phi_i = & \ln \frac{V}{V - b} + \frac{b_i}{V - b} - \ln Z + \frac{ab_i}{RT^{3/2}b^2} \left(\ln \frac{V + b}{V} - \frac{b}{V + b} \right) - \\ & - \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{RT^{3/2}b} \ln \frac{V + b}{V} \end{aligned} \quad (5.9.10)$$

В табл. 5.19 приведены используемые на практике уравнения расчета $\ln \Phi_i$, полученные для всех аналитических уравнений состояния.

Трудно оценить эти выражения, поскольку сложно определить сами коэффициенты фугитивности. По всей вероятности, если уравнение состояния является корректным, то производное свойство Φ_i также должно быть точным. Конечно, можно лишь сделать допущение о том, что уравнение состояния не только точно

ТАБЛИЦА 5.19. Выражения для коэффициентов фугитивности

$$\Phi_i \equiv \frac{f_i}{y_i P}$$

Уравнение Редлиха — Квонга в оригинальном виде
[уравнение (3.5.1), табл. 5.1, раздел 4.3]

$$\ln \Phi_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \ln Z + \frac{ab_i}{b^2 R T^{1.5}} \left(\ln \frac{V+b}{V} - \frac{b}{V+b} \right) -$$

$$- \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{b R T^{1.5}} \ln \frac{V+b}{V}$$

Соавовская модификация уравнения Редлиха — Квонга
[уравнения (3.5.11) и (3.5.15), табл. 5.1. и 4.1]

$$\ln \Phi_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln Z + \ln \frac{V}{V-b} + \frac{a'(T)}{b R T} \times$$

$$\times \left\{ \frac{b_i}{b} - 2 \sum_j \frac{(1-\bar{k}_{ij}) [a'_i(T) a'_j(T)]^{0.5}}{a' T} y_j \right\} \ln \frac{V+b}{V}$$

$$a'(T) = \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) R T b F$$

$$a'_i(T) = \left(\frac{\Omega_a}{\Omega_b} \right) R T b_i F_i$$

где F определено в табл. 4.1, а F_i определяется уравнением (3.5.15).

Уравнение Барнера — Адлера

Не удобно для использования в явном виде

Уравнение Суги — Лю (табл. 3.5 и 5.1, раздел 4.5)

$$\ln \Phi_i = \ln \frac{f}{P} + \frac{(b-c)\beta_i - 0.08R\gamma_i e}{V-b+c} + \frac{a(\beta_i - \alpha_i)}{b R T^{1.5}} \ln \frac{V+b+c}{V+c} +$$

$$+ \frac{a}{R T^{1.5} (V+b+c)} \left(\frac{c\beta_i + 0.08R\gamma_i e}{V+c} - \beta_i \right) +$$

$$+ \frac{1}{R T} \sum_{j=1}^{10} \frac{1}{j V^j} \left\{ \left(j\beta_i + \gamma_i \frac{d_{\omega j}^*}{d_j} \right) d_j T + \right.$$

$$\left. + \left[\alpha_i + (j-1)\beta_i + \gamma_i \frac{e_{\omega j}^*}{e_j^*} \right] e_j T^{-0.5} \right\}$$

где

$$\alpha_i = \frac{2}{\delta} \sum_k y_k \delta_{ik} - \delta; \quad \beta_i = \frac{e_i - e}{e}$$

$$\gamma_i = \omega_i - \omega; \quad \delta = \sum y_i y_k \delta_{ik}$$

$$\delta_{ik} = \left(\frac{T_{c_i}^{2,5} T_{c_k}^{2,5}}{P_{c_i} P_{c_k}} \right)^{0,5} (1 - k_{ik})$$

$$\varepsilon = \sum_k y_k \varepsilon_k; \quad \varepsilon_k = \frac{T_{c_k}}{P_{c_k}}$$

$d^*_{\omega_j}, e^*_{\omega_j}$ — тангенсы углов наклона графиков функций d^* и e^* в табл. 3.5 по отношению к ω .

Уравнение Ли — Эрбара — Эдмистера

(табл. 3.10, 4.4 и 5.1, раздел 4.7)

$$\ln \Phi_i = \frac{1}{bRT} \left[(2A'_i - aB'_i - bRT) \ln \frac{V-b}{V} + \right. \\ \left. + \left(\frac{cB'_i}{2} - C'_i \right) \ln \left(1 - \frac{b^2}{V^2} \right) \right] + B'_i (Z-1) - \ln Z$$

где

$$B'_i = \frac{b_i}{b}$$

$$A'_i = a_i^{0,5} \sum_{k=1}^n y_k \alpha_{ik} a_k^{0,5}$$

$$C'_i = c_i^{0,5} \sum_{k=1}^n y_k \beta_{ik} a_k^{0,5}$$

Уравнение Бенедикта — Вебба — Рубина

[уравнение (3.8.1), раздел 4.6, табл. 5.1]

$$\ln \Phi_i = -\ln Z + \frac{1}{RT} [(B_0 + B_{0i}) RT - 2(A_0 A_{0i})^{0,5} - 2(C_0 C_{0i})^{0,5} T^{-2}] V^{-1} + \\ + \frac{3}{2RT} [RT(b^2 b_i)^{1/2} - (a^2 a_i)^{1/2}] V^{-2} + \frac{3}{5RT} [a(\alpha^2 \alpha_i)^{1/2} + \alpha(a^2 a_i)^{1/2}] V^{-5} + \\ + \frac{1}{RT} 3V^{-2} (c^2 c_i)^{1/2} T^{-2} \left(\frac{1 - e^{-\gamma V^{-2}}}{\gamma V^{-2}} - \frac{e^{-\gamma V^{-2}}}{2} \right) - \frac{1}{RT} \frac{2V^{-2}}{T^2} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma} \right)^{0,5} \times \\ \times \left[\frac{1 - e^{-\gamma V^{-2}}}{\gamma V^{-2}} - e^{-\gamma V^{-2}} \left(\frac{1 + \gamma V^{-2}}{2} \right) \right]$$

Вироильное уравнение (включающее только второй вироильный коэффициент B)
(разделы 3.11 и 4.8, табл. 5.1)

$$\ln \Phi_i = \frac{2}{V} \sum_i y_i B_{ij} - \ln Z$$

предсказывает волюметрические свойства, но и дает точные значения производных от давления по числу молей. Эти два атрибута не обязательно присутствуют вместе.

Как описано в гл. 8, выражения для расчета парофазной фугитивности имеют большое значение в вычислениях равновесия пар—жидкость.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a — константа Редлиха — Квонга [уравнение (3.5.1)]

A — мольная энергия Гельмгольца, кал/моль

A — энергия Гельмгольца, кал

b — константа Редлиха — Квонга [уравнение (3.5.1)]

C — теплопемкость, кал/(моль·К); C_p — при постоянном давлении; C_v — при постоянном объеме; C_{σ_L} — изменение энталпии насыщенной жидкости с температурой; $C_s = (dQ/dT)_{SL}$

i — фугитивность, атм; \hat{f}_i — фугитивность i -го компонента смеси

G — энергия Гиббса, кал/моль

H — энталпия, кал/моль

ΔH_g — теплота парообразования, кал/моль

M — молекулярная масса

N — общее число молей

P — давление, обычно в атм; P_c — в критической точке; $P_r = P/P_c$

Q — теплопемкость, кал

R — универсальная газовая постоянная [82,04 атм см³/(моль·К), 8314 Дж/(кмоль × К)], 1,986 кал/(моль·К)]

R — радиус вращения, А

S — энтропия, кал/(моль·К)

T — температура, К; T_c — в критической точке; $T_r = T/T_c$; T_b — в нормальной точке кипения

U — внутренняя энергия, кал/моль

V — мольный объем, см³/моль; V_c — в критической точке; $V_r = V/V_c$

V — объем, см³

V^* — объем по Крэглевскому, см³/моль

V_s — скорость осаждения, см/с или м/с

x_i — мольная доля i -го компонента

y_i — мольная доля i -го компонента

Z — коэффициент сжимаемости; Z_c — в критической точке; Z_p , Z_T — производные Z [уравнения (5.5.5) и (5.5.6)]

Греческие

β — параметр в уравнении (5.8.19)

δ_T — параметры в уравнениях (5.7.7) и (5.7.11)

θ — поверхностные доли [уравнение (5.7.3)]

κ — параметр ассоциации [уравнение (5.8.8)]

μ — химический потенциал или коэффициент Джоуля — Томпсона $(\partial T / \partial P)_H$

v_{ij} — параметр взаимодействия [уравнение (5.7.8)]

τ_{ij} — параметр взаимодействия [уравнение (5.7.4)]

Φ — объемные доли, определяемые по уравнениям (5.7.1) и (5.7.15)

Φ_i — коэффициент фугитивности

Ψ_T , Ψ_p — параметры в уравнениях (5.7.6) и (5.7.10)

ω — фактор ацентричности Питцера

Верхние индексы

$^\circ$ — опорное состояние или идеальногазовое состояние

(0) — функция простого вещества

(R) — функция простого вещества для опорного вещества

R — опорное вещество

SL — насыщенная жидкость

SV — насыщенный пар

L — жидкость

EX — избыточная функция

(1) — функция отклонения

Нижние индексы

b — нормальная точка кипения

c — критическое состояние

sc_L — переохлажденная жидкость

s_L — насыщенная жидкость

s_g — насыщенный пар
 m — смесь
 T — истинное критическое свойство смеси
 σ_L — состояние насыщенной жидкости

ЛИТЕРАТУРА

1. Akiyama, T., and G. Thodos: *Can. J. Chem. Eng.*, 48: 311 (1970). 2. Амирханов К. И., Алибеков Б. Г., Вихров Д. И., Мирская В. А., Левина Л. Н. *Теплофизика высоких температур*, 1971, № 9, с. 1211. 3. Амирханов К. И., Алибеков Б. Г., Вихров Д. И., Мирская В. А., Левина Л. Н. *Теплофизика высоких температур*, 1971, № 9, с. 1310. 4. Auerbach, C. E., B. H. Sage, and W. N. Lacey: *Ind. Eng. Chem.*, 42: 110 (1950). 5. Barner, H. E., and S. B. Adler: *Ind. Eng. Chem.*, 59 (7): 60 (1967). 6. Bauer, H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13: 286 (1967). 7. Bier, K., G. Ernst, J. Kunze, and G. Maurer: *J. Chem. Thermodyn.*, 6: 1039 (1974). 8. Bondi A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 443 (1966). 9. Bondi, A.: «Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses», Wiley, New York, 1968. 10. Breedveld, G. J. F., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, 19: 783 (1973).
11. Chueh, C. F., and A. C. Swanson: (a) *Chem. Eng. Prog.*, 69 (7): 83 (1973); (b) *Can. J. Chem. Eng.*, 51: 596 (1973). 12. Chueh, P. L., and C. H. Deal: «Thermophysical Properties of Pure Chemical Compounds», paper presented at 65th Ann. AIChE Meet., New York, November 1972. 13. Chueh, P. L., and C. H. Deal: *AIChE J.*, 19: 138 (1973). 14. Chueh, P. L., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, 13: 1099 (1967). 15. Corruccini, R. J., and D. C. Ginnings: *J. Am. Chem. Soc.*, 69: 2291 (1947). 16. Daubert, T. E.: private communication, 1975. 17. Dillard, D. D., W. C. Edmister, J. H. Erbar, and R. L. Robinson, Jr.: *AIChE J.*, 14: 923 (1968). 18. Dimoplon, W.: *Chem. Eng.*, 74 (22): 64 (1972). 19. Douglas, T. B., G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, and A. F. Ball: *J. Res. Bur. Stand.*, 58: 139 (1954). 20. Edmister, W. C.: *Petrol. Refiner*, 27 (11): 609 (1948).
21. Edmister, W. C.: *Petrol. Refiner*, 28 (1): 128 (1949). 22. Edmister, W. C.: *Petrol. Refiner*, 37 (7): 153 (1957). 22a. Edmister, W. C.: *Hydrocarbon Process*, 46 (3): 155 (1967). 23. Edmister, W. C.: *Hydrocarbon Process*, 46 (4): 165 (1967). 24. Edmister, W. C.: *Hydrocarbon Process*, 46 (5): 187 (1967). 25. Fick, E. F., D. C. Ginnings and W. B. Holstein: *J. Res. Bur. Stand.*, 6: 881 (1931). 26. Fishline, S. H.: *Ind. Eng. Chem.*, 55 (4): 20, 55 (5): 49, 55 (6): 47 (1963); *Hydrocarbon Process Pet. Refiner*, 42 (10): 143 (1963). 27. Gambill, W. R.: *Chem. Eng.*, 64 (5): 263, 64 (6): 243, 64 (7): 263, 64 (8): 257 (1957). 28. Garcia-Rangel, S., and L. C. Yen: Evaluation of Generalized Correlations for Mixture Enthalpy Predictions, paper presented at 159th Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Houston Tex., February 1970. 29. Ghormley, E. L., and J. M. Lenoir: *Can. J. Chem. Eng.*, 50 (9) (1972). 30. Glauque, W. F., and J. Gordon: *J. Am. Chem. Soc.*, 71: 2176 (1949).
31. Glauque, W. F., and T. M. Powell: *J. Am. Chem. Soc.*, 61: 1970 (1939). 32. Ginnings, D. C., and R. J. Corruccini: *Ind. Eng. Chem.*, 40: 1990 (1948). 33. Gordon, J., and W. F. Glauque: *J. Am. Chem. Soc.*, 70: 1506 (1948). 34. Grieves, R. B., and G. Thodos: *AIChE J.*, 9: 25 (1963). 35. Gunn, R. D., P. L. Chueh, and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, 12: 937 (1966). 36. Hadden, S. T.: *Hydrocarbon Process Pet. Refiner*, 45 (7): 137 (1966). 37. Hadden, S. T.: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 92 (1970). 38. Hsi, C., and B. C.-Y. Lu: *AIChE J.*, 20: 616 (1974). 39. Huang, P. K., and T. E. Daubert: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13: 359 (1974). 40. Joffe, J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 12: 259 (1973).
41. Joffe, J., and D. Zudkevitch: paper presented at 159th Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Houston, Tex., February 1970. 42. Johnson, A. I., and C. J. Huang: *Can. J. Technol. Sci.*, 33: 421 (1955). 43. Kay, W. B., D. W. Hissong, and A. Kreglewski: *Ohio State Univ. Res. Found. Rep.*, 3, API Proj. PPC 15.8, 1968. 44. Kay, W. B., and T. D. Nevens: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 48 (3): 108 (1955). 45. Kelley, K. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 51: 770 (1929). 46. Kelley, K. K.: *J. Am. Chem. Soc.*, 60: 1521 (1938). 48. Kreglewski, A.: *J. Phys. Chem.*, 73: 3359 (1969). 50. Lee, B. I., and W. C. Edmister: *AIChE J.*, 15: 615 (1969).
51. Lee, B. I., and M. G. Kesler: *AIChE J.*, 21: 510 (1975). 52. Li, C. C.: *Can. J. Chem. Eng.*, 19: 709 (1971). 53. Lu, B. C.-Y., C. Hsi, and D. P. L. Poon: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 70 (140): 56 (1974). 53a. Luria, M., and S. W. Benson: *J. Chem. Eng. Data*, 22, 90 (1977). 54. Lydersen, A. L., R. A. Greenkorn, and O. A. Hougen: *Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids*. Univ. Wisconsin Coll. Eng. Eng. Exp. Stn. Rep. 4, Madison, 1955. 55. Lyman, T. J., and R. P. Danner: *AIChE J.*, 22: 759 (1976). 56. McCullough, J. P., D. W. Scott, H. L. Finke, M. E. Gross, K. D. Williamson, R. E. Pennington, G. Waddington, and H. M. Huffman: *J. Am. Chem. Soc.*, 74: 2801 (1952). 57. Messerly, J. F., G. B. Guthrie, S. S. Todd, and H. L. Finke: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 338 (1967). 58. Misener, F. A.: *C. R.*, 260: 5521 (1965). 59. Modell, M., and R. C. Reid: «Thermodynamics and its Applications in Chemical Engineering», chap. 5. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974. 60. Nathan, D. I.: *Br. Chem. Eng.*, 12 (2): 223 (1967).
61. O'Connell, J. P.: private communication, 1975. 62. Orentlicher, M., and J. M. Prausnitz: *Can. J. Chem. Eng.*, 45: 78 (1967). 63. Parks, G. S., and H. M. Huffmann: *J. Am. Chem. Soc.*, 48: 2788 (1926). 64. Passut, C. A., and R. P. Danner: *Chem.*

Eng. Prog. Symp. Ser., 70 (140): 30 (1974). 65. Pitzer, K. S., and R. F. Curl: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3427 (1955). 66. Pitzer, K. S., D. Z. Lippman, R. F. Curl, C. M. Huggins, and D. E. Petersen: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3433 (1955). 67. Powell, T. M., and W. F. Giauge: *J. Am. Chem. Soc.*, 61: 2366 (1939). 68. Reid, R. C., and J. E. Sobel: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4: 328 (1965). 69. Reid, R. C., and J. R. Valbert: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1: 292 (1962). 70. Rowlinson, J. S.: «Liquids and Liquid Mixtures», 2d ed., Butterworth, London, 1969.

71. Ruf, J. F., F. Kurata, and T. F. McCall: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12: 1 (1973). 72. Sage, B. H., and W. N. Lacey: *Ind. Eng. Chem.*, 27: 1484 (1935). 73. Sage, B. H., J. G. Schaafsma, and W. N. Lacey: *Ind. Eng. Chem.*, 26: 1218 (1934). 74. Sakiadis, B. C., and J. Coates: *AIChE J.*, 2: 88 (1956). 75. San Jose, J.: Ph. D. thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1975. 76. Sass, A., B. F. Dodge, and R. H. Bretton: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 169 (1967). 77. Schick, L. M., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, 14: 673 (1968). 78. Schlinger, W. G., and B. H. Sage: *Ind. Eng. Chem.*, 44: 2454 (1952). 79. Sehgal, I. J. S., V. F. Yesavage, A. E. Mather, and J. E. Powers: *Hydrocarbon Process.*, 47 (8): 137 (1968). 80. Shan K. K., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem.*, 57(3): 30 (1965).

81. Shaw, R.: *J. Chem. Eng. Data*, 14: 461 (1969). 82. Sherwood, T. K.: *J. Chem. Eng. Data*, 7: 47 (1962). 83. Silverman, E. D., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1: 299 (1962). 84. Spencer, C. F., T. E. Daubert, and R. P. Danner: «Technical Data Book», Chap. 4, Critical Properties, American Petroleum Institute, OP72, 539, Xerox University Microfilm. 85. Spencer, C. F., T. E. Daubert, and R. P. Danner: *AIChE J.*, 19: 522 (1973). 86. Starling, K. E., and J. E. Powers, Enthalpy of Mixtures by Modified BWR Equation, paper presented at 150th Meet., Am. Chem. Soc., Houston, Tex., February 1970. 87. Stein, F. P., and J. J. Martin: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 59 (44): 112 (1963). 88. Stipp, G. K., S. D. Bal, and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 19: 1227 (1973). 89. Sutton, J. R.: «Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures», p. 76, ASME, New York, 1965. 90. Tamplin, W. S., and D. A. Zuzic: *Hydrocarbon Process.*, 46 (8): 145 (1967).

91. Tao, L. C.: *AIChE J.*, 15: 362, 469 (1969). 92. Tarakad, R., and T. E. Daubert: API-5-74, Pennsylvania State University, University Park, Sept. 23, 1974. 93. Thompson, W. H.: A Molecular Association Factor for Use in the Extended Theory of Corresponding States, Ph. D. thesis, Pennsylvania State University, University Park, 1966. 94. Tully, P. C., and W. C. Edmister: *AIChE J.*, 13: 155 (1967). 95. Watson, K. M.: *Ind. Eng. Chem.*, 35: 398 (1943). 96. Watson, L. M., and B. F. Dodge: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 48 (3): 73 (1952). 97. West, E. W., and J. H. Erbar: An Evaluation of Four Methods of Predicting Properties of Light Hydrocarbon Systems, paper presented at NGPA 52d Ann. Meet., Dallas, Tex., March 1973. 98. White, M. G., R. A. Greenkorn, and K. C. Chao: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13: 453 (1974). 99. Wiebe, R., and M. J. Brevoort: *J. Am. Chem. Soc.*, 52: 622 (1930). 100. Wiener, L. D.: *Hydrocarbon Process.*, 46 (4): 131 (1967).

101. Wilson, G. M.: *Adv. Cryog. Eng.*, 11: 392 (1966). 102. Wolfe, J. F.: *J. Pet. Technol.*, March 1966: 364. 103. Yen, L. C., and R. E. Alexander: *AIChE J.*, 11: 334 (1965). 104. Yesavage, V. F., A. E. Mather, D. L. Katz, and J. E. Powers: *Ind. Eng. Chem.*, 59 (11): 35 (1967). 105. Yuan, T.-F., and L. I. Stiel: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9: 393 (1970).

Глава 6

ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ И ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

6.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В этой главе описываются методы расчета и корреляции давлений паров чистых жидкостей, а также теплот парообразования, поскольку их определение основывается на данных давления паров — температура.

6.2. ТЕОРИЯ И КОРРЕЛЯЦИИ, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИНЦИПА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Если паровая фаза чистой жидкости находится в равновесии с жидккой фазой, то условие равенства химических потенциалов, температуры и давления для обеих фаз приводит к уравнению Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dP_{vp}}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_v} = \frac{\Delta H_v}{(RT^2/P_{vp}) \Delta Z_v} \quad (6.2.1)$$

Рис. 6.1. Сравнение результатов, полученных по простому уравнению Клапейрона, с экспериментальными данными по давлению паров [2].

или

$$\frac{d \ln P_{vp}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R \Delta Z_v} \quad (6.2.2)$$

Большинство уравнений для расчета и корреляции давлений паров получаются путем интегрирования уравнения (6.2.2). После интегрирования должна быть выбрана форма зависимости группы $\Delta H_v / \Delta Z_v$ от температуры, а константа, получаемая при интегрировании, определяется по одной точке давление паров — температура.

В самом простом случае предполагается, что группа $\Delta H_v / R \Delta Z_v$ имеет постоянное значение, которое не зависит от температуры. Обозначая постоянную интегрирования буквой A, из уравнения (6.2.2) можно получить

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T} \quad (6.2.3)$$

где $B = \Delta H_v / R \Delta Z_v$.

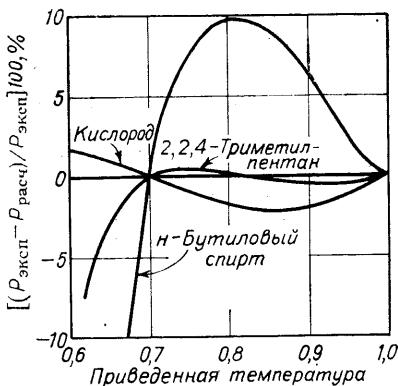
Соотношение (6.2.3) иногда называют уравнением Клапейрона. Оно удивительно хорошо подходит для аппроксимации давления паров в узких интервалах температуры. Величины ΔH_v и ΔZ_v за исключением области вблизи критической точки слабо зависят от температуры, и, поскольку их значения уменьшаются с возрастанием температуры, в результате возникает компенсационный эффект. Однако в широких интервалах температуры уравнение (6.2.3) обычно плохо описывает данные по давлению паров. Это видно по рис. 6.1. Ордината представляет собой отношение $(P_{эксп} - P_{расч})/P_{эксп}$ 100, а абсцисса — приведенную температуру $T_r = T/T_c$. Значение $P_{расч}$ получено по уравнению (6.2.3), константы A и B которого определяются по экспериментальным данным при $T_r = 0,7$ и 1,0. Если бы уравнение (6.2.3) представляло собой точную корреляцию, то отсутствие ошибок характеризовалось бы горизонтальной нулевой линией. В области высоких приведенных температур имеет место достаточно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами для кислорода, а также для типичного углеводорода — 2,2,4- trimetilpentana и плохое для ассоциированной жидкости — n-бутилового спирта. Амброуз [2] указывает на сложность кривых, изображенных на рисунке, и отмечает, что для воспроизведения изменений их кривизны, которые очевидны, требуется уравнение давления паров по крайней мере с четырьмя константами. Кроме того, важно отметить, что изменение кривизны обычно происходит в диапазоне T_r от 0,8 до 0,85. Это обстоятельство используется в нескольких более поздних разработках.

Продолжая рассмотрение уравнения (6.2.3), укажем, что в практике принято использовать нормальную точку кипения и критическую точку для получения общенных констант. Выражая давление в физических атмосферах, а температуру в кельвинах или градусах Ренкина и принимая $P = P_c$, $T = T_c$, а также $P = 1$, $T = T_b$, можно преобразовать уравнение (6.2.3):

$$\ln P_{vp,r} = h \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (6.2.4)$$

$$h = T_b \frac{\ln P_c}{1 - T_b} \quad (6.2.5)$$

Как следует из рис. 6.1, линейная форма зависимости P_{vp} от $1/T$ непригодна для ассоциированных веществ. Уравнение (6.2.3) обычно дает завышенные результаты по давлению паров при температурах ниже T_b (см. рис. 6.1 или табл. 6.1).



Уравнение (6.2.4) может служить примером двухпараметрической корреляции давления паров, основанной на использовании принципа соответственных состояний. Многие исследователи для достижения большей точности предлагали трехпараметрические формы корреляции. Одной из наиболее успешных попыток является разложение Питцера:

$$\ln P_{\text{vp},r} = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (6.2.6)$$

Функции $f^{(0)}$ и $f^{(1)}$ приведены в широких интервалах температуры [15, 29, 36, 68] и представлены Ли и Кеслером в следующей аналитической форме [43]:

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \quad (6.2.7)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (6.2.8)$$

Значения факторов ацентричности ω для многих веществ даны в приложении А. Тем не менее, когда используется уравнение (6.2.6), то рекомендуется ω рассчитывать по уравнению (2.3.4). Последнее уравнение получено из выражения (6.2.6) при $T_r = T_b$. Ли-Кеслеровская форма уравнения Питцера обычно позволяет рассчитывать значения давлений паров с погрешностью от 1 до 2 % в диапазоне между T_b и T_c . При температурах меньше, чем T_b , она может давать заниженные на несколько процентов значения P_{vp} .

Легко проверить, что уравнения (6.2.6)–(6.2.8) удовлетворяют определению фактора ацентричности [уравнение (2.3.1)].

Пример 6.1. Рассчитать давление паров этилбензола при 74,1 и 186,8 °C, используя уравнение (6.2.4) и уравнение Ли–Кеслера. Соответствующие экспериментальные значения равны 100 мм рт. ст. [94] и 2494 мм рт. ст. [3].

Решение. Из приложения А находим: $T_b = 409,3$ K, $T_c = 617,1$ K и $P_c = 35,6$ атм.

Уравнение (6.2.4). Сначала по уравнению (6.2.5) рассчитывается h при учете, что $T_b = 409,3/617,1 = 0,663$:

$$h = 0,663 \frac{\ln 35,6}{1 - 0,663} = 7,028$$

Следовательно

$$\ln P_{\text{vp},r} = 7,028 (1 - T_r^{-1})$$

Уравнение Ли–Кеслера. По уравнению (2.3.4) при $T_b = 0,663$ получаем: $\omega = 0,299$. Тогда по уравнению (6.2.6)

$$\ln P_{\text{vp},r} = f^{(0)}(T_r) + 0,299 f^{(1)}(T_r)$$

Для рассматриваемых случаев:

$T, ^\circ\text{C}$	T_r	$P_{\text{эксп}}, \text{мм рт. ст.}$	Уравнение (6.2.4)		Уравнение Ли–Кеслера	
			$P_{\text{расч}}, \text{мм рт. ст.}$	погрешность, %	$P_{\text{расч}}, \text{мм рт. ст.}$	погрешность, %
74,1	0,563	100	116	16	99,2	-0,8
186,8	0,745	2494	2441	-2,1	2515	0,8

Погрешность расчета определялась как

$$\frac{P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}}{P_{\text{эксп}}} \cdot 100 \%$$

6.3. КОРРЕЛЯЦИЯ АНТУАНА ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Антуан [7] предложил широко используемую простую модификацию уравнения (6.2.3):

$$\ln P_{vp} = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.3.1)$$

При $C = 0$ уравнение (6.3.1) превращается в уравнение Клапейрона (6.2.3).

Предлагались простые правила [23, 87], связывающие C с нормальной температурой кипения для определенных классов веществ, но эти правила ненадежны. Единственным путем получения значений констант остается регрессия экспериментальных данных [13, 38, 44, 49, 73, 86].

В этой книге (приложения А) приведены таблицы значений A , B и C для многих веществ (P_{vp} — в мм рт. ст., T — в кельвинах). Диапазоны применимости этих коэффициентов по температуре невелики и во многих случаях соответствуют интервалу давлений приблизительно от 10 до 1500 мм рт. ст. Уравнение Антуана использовать вне указанных пределов температуры нельзя.

Кокс [19] предложил графическую корреляцию, в которой ордината, соответствующая P_{vp} , имеет логарифмическую шкалу. На поле координат проводится прямая линия (с положительным наклоном), отображающая давление паров воды или какого-либо другого эталонного вещества. Поскольку давление паров воды хорошо известно как функция температуры, то абсцисса градуируется в единицах температуры. Давления паров других веществ в таких координатах представляются в виде почти прямых линий. Кэлингер и Дэвис [14] показали, что температурная шкала на такой диаграмме Кокса почти эквивалентна функции $(T + C)^{-1}$, где значение C для многих жидкостей, кипящих в интервале температур от 0 до 100 °C, приблизительно равно — 43 К. Таким образом, диаграмма Кокса очень напоминает графическое представление уравнения Антуана для давления паров. Кроме того, заслуживает внимания следующее важное для практики обстоятельство: на диаграмме Кокса прямые линии, соответствующие отдельным членам гомологического ряда, при экстраполяции обычно сходятся в одной точке. Эта точка, называемая бесконечно удаленной, полезна тем, что дает одно значение давления паров для нового члена гомологического ряда. Драйзбах [21] приводит таблицу таких бесконечно удаленных точек для многих гомологических рядов.

Пример 6.2. Рассчитать давление паров ацетона при 273,4 К, используя уравнение Антуана.

Решение. Из приложения А находим: ANTA = 16,6513; ANTВ = 2940,46; ANTC = —35,93. По уравнению (6.3.1)

$$\ln P_{vp} = 16,6513 - \frac{2940,46}{273,5 - 35,93} = 71,4 \text{ мм рт. ст.}$$

Экспериментальное значение равно 71,2 мм рт. ст. [6].

$$\text{Погрешность} = \frac{71,4 - 71,2}{71,2} \cdot 100 = 0,3 \%$$

В диапазоне от 10 до 1500 мм рт. ст. уравнение Антуана представляет собой отличную корреляцию для давления паров. При давлениях выше 1500 мм рт. ст. оно обычно дает заниженные результаты.

6.4. ИНТЕГРИРОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА

В разделе 6.2 подчеркивалось, что большинство уравнений для расчета давлений паров получены интегрированием уравнения (6.2.2). Число вариантов интегрирования ограничено, тем не менее результаты, опубликованные в литературе, отличаются большим разнообразием, поскольку для достижения большей точности каждый автор обычно вводит свои поправочные коэффициенты.

Из двух членов уравнения (6.2.2) ΔH_v и ΔZ_v , которые должны выражаться в виде функций температуры (или давления), сначала будет рассмотрен первый.

Отмечая значения, относящиеся к насыщенному пару, индексом SV , а относящиеся к насыщенной жидкости — индексом SL , величину ΔZ_v можно определить как

$$\Delta Z_v = Z_{SV} - Z_{SL} = \frac{P}{RT} (V_{SV} - V_{SL}) \quad (6.4.1)$$

Часто величину ΔZ_v полагают равной единице, либо аппроксимируют простой аналитической функцией, либо рассчитывают по уравнению состояния, которое предполагается применимым как к насыщенной жидкости, так и к насыщенной паровой фазе (гл. 3).

Один из наиболее часто используемых методов расчета ΔZ_v предложен Хаггенмахером [27]. Объемы насыщенных пара и жидкости рассчитываются по уравнению состояния (похожему на уравнение Ван-дер-Ваальса). Обобщая уравнение с помощью выражений (3.4.1) и (3.4.2), можно показать, что

$$\Delta Z_v = \left(1 - \frac{P_r}{T_r^3} \right)^{1/2} \quad (6.4.2)$$

Уравнение (6.4.2) представляет собой хорошую аппроксимацию при приведенных температурах, близких к T_{b_r} или меньших, однако при $T_r > T_{b_r}$ использовать его следует с осторожностью.

Для выражения ΔH_v в виде функции температуры обычно применяется один из двух подходов: ΔH_v представляется как линейная функция температуры или используется корреляция Ватсона [уравнение (6.16.1)]. Первый метод — только приближенный и непригоден при высоких температурах. Однако если ΔZ_v считать константой и

$$\Delta H_v = a + bT \quad (6.4.3)$$

то, используя уравнение (6.2.2), можно получить

$$\ln P_{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (6.4.4)$$

Член этого уравнения, содержащий $\ln T$, появляется вследствие принятия линейной зависимости ΔH_v от T . Непосредственно уравнение (6.4.4) применяется редко, но общая его форма проявляется в ряде корреляций, которые часто модифицируются добавлением других членов. Выражение (6.4.4) называют уравнением Ренкина или уравнением Кирхгофа для давлений паров.

6.5. УРАВНЕНИЕ РИДЕЛЯ ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Ридель [77] предложил корреляцию давления паров, основанную на модификации уравнения (6.4.4) [69]:

$$\ln P_{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6 \quad (6.5.1)$$

Член T^6 намеренно включен в корреляцию для учета того, что значение ΔZ_v не равно единице при высоких температурах (и ΔH_v не является линейной функцией температуры в этой области). Показатель степени 6 при T не играет существенной роли — могут использоваться и другие похожие значения [1, 39] без особых влияния на точность расчета, хотя значения констант при этом конечно же различны. Для определения констант в уравнении (6.5.1) Ридель ввел параметр α :

$$\alpha \equiv \frac{d \ln P_{vp_r}}{d \ln T_r} \quad (6.5.2)$$

а Планк и Ридель [69, 70] на основе анализа экспериментальных данных по давлению паров показали, что

$$\frac{d\alpha}{dT_r} = 0 \quad \text{при } T_r = 1 \quad (6.5.3)$$

Пусть α_c — коэффициент Риделя в критической точке. Предположив, что константа D связана с α_c , Ридель установил следующую зависимость:

$$\ln P_{\text{vp},r} = A^+ - \frac{B^+}{T_r} + C^+ \ln T_r + D^+ T_r^6 \quad (6.5.4)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A^+ &= -35Q; & B^+ &= -36Q; & C^+ &= 42Q + \alpha_c \\ D^+ &= -Q; & Q &= 0,0838(3,758 - \alpha_c) \end{aligned} \right\} \quad (6.5.5)$$

Зная значения P_c , T_c и α_c , можно по уравнениям (6.5.4) и (6.5.5) рассчитать давление паров. Отметим, что в уравнении не используется нормальная точка кипения. Однако, поскольку нелегко (или даже нежелательно) вычислять α_c с помощью определяющего его уравнения в критической точке, часто α_c находят из уравнений (6.5.4) и (6.5.5), подставляя в них $P = 1$ атм и $T = T_b$. После этого имеем:

$$\alpha_c = \frac{0,315\psi_b + \ln P_c}{0,0838\psi_b - \ln T_{b,r}} \quad (6.5.6)$$

$$\psi_b = -35 + \frac{36}{T_{b,r}} + 42 \ln T_{b,r} - T_{b,r}^6 \quad (6.5.7)$$

Пример 6.3. Повторить пример 6.1, используя корреляцию Риделя.

Решение. В примере 6.1 для этилбензола дано $P_c = 35,6$ атм, $T_b = 409,3$ К и $T_c = 617,1$ К. Поэтому $T_{b,r} = 409,3/617,1 = 0,663$. По уравнению (6.5.7)

$$\psi_b = -35 + \frac{36}{0,663} + 42 \ln 0,663 - (0,663)^6 = 1,9525$$

Тогда, используя уравнение (6.5.6)

$$\alpha_c = \frac{(0,315)(1,9525) + \ln 35,6}{(0,0838)(1,9525) - \ln 0,663} = 7,2880$$

Константы уравнения Риделя для давления паров находятся по уравнениям (6.5.5):

$$Q = (0,0838)(3,758 - 7,2880) = -0,2958$$

$$A^+ = -35Q = 10,353; \quad B^+ = -36Q = 10,649$$

$$C^+ = 42Q + \alpha_c = -5,136; \quad D^+ = -Q = 0,2958$$

$$\ln P_{\text{vp},r} = 10,353 - \frac{10,649}{T_r} - 5,136 \ln T_r + 0,2958 T_r^6$$

При 74,1 и 186,8 °С получаем:

$T, ^\circ\text{C}$	T_r	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{эксп}},$ мм рт. ст.	$\frac{P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}}{P_{\text{эксп}}} \cdot 100, \%$	
				$P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}$	$P_{\text{эксп}}$
74,1	0,563	99,9	100	-0,1	
186,8	0,745	2509	2494	0,6	

Уравнение Риделя вообще дает более точные результаты при $T_b > T_c$ (см. табл. 6.1).

6.6. УРАВНЕНИЕ ФРОСТА — КОЛКУОРФА — ТОДОСА ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Фрост и Колкуорф [25] тоже интегрировали уравнение (6.2.2), полагая, что ΔH_v определяется уравнением (6.4.3). Однако они использовали не $\Delta Z_v \approx 1,0$, а находили значение ΔZ_v по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Результирующее выражение лишь немного отличается от уравнения Риделя (6.5.1):

$$\ln P_{vp} = A + \frac{B}{T} + C \ln T + \frac{DP_{vp}}{T^2} \quad (6.6.1)$$

Величина D связана с вандерваальсовской константой a и с критическими свойствами:

$$D = \frac{a}{R^2} = \frac{27T_c^2}{64P_c} \quad (6.6.2)$$

Тодос и его сотрудники [9, 30, 66, 75, 76, 80, 81] детально исследовали уравнение (6.6.1). Они предложили выражение для константы C :

$$C = 0,7816B + 2,67 \quad (6.6.3)$$

Используя уравнения (6.6.2) и (6.6.3) и переходя к приведенным параметрам, можно получить уравнение (6.6.1) в виде

$$\ln P_{vp_r} = B \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) + C \ln T_r + \frac{27}{64} \left(\frac{P_{vp_r}}{T_r^2} - 1 \right) \quad (6.6.4)$$

Константу B можно определить, записывая уравнение (6.6.4) для нормальной точки кипения, т. е. $P = 1$ атм, $T = T_b$:

$$B = \frac{\ln P_c + 2,67 \ln T_{b_r} + \frac{27}{64} [(1/P_c T_{b_r}^2) - 1]}{1 - 1/T_{b_r} - 0,7816 \ln T_{b_r}} \quad (6.6.5)$$

Известны аддитивные методы расчета константы B для углеводородов [12]. Предложены также соотношения, альтернативные уравнению (6.6.4) [50]. В общем случае уравнение (6.6.4) является предпочтительным, хотя оно и несколько неудобно в использовании, поскольку содержит P_{vp} в неявном виде. Уравнение Фроста—Колкуорфа применялось также Пассю и Деннером [67], которые для повышения его точности в качестве коррелирующего параметра ввели радиус вращения молекулы (см. раздел 5.8).

Пример 6.4. Повторить пример 6.1, используя обобщенную корреляцию Фроста—Колкуорфа—Тодоса для давления паров.

Решение. Для этилбензола ($P_c = 35,6$ атм, $T_{b_r} = 0,663$), чтобы определить B , может быть использовано уравнение (6.6.5):

$$B = \frac{\ln 35,6 + 2,67 \ln 0,663 + \frac{27}{64} \left[\frac{1}{(35,6)(0,663)^2} - 1 \right]}{1 - \frac{1}{0,663} - 0,7816 \ln 0,663} = -11,120$$

По уравнениям (6.6.3) и (6.6.4)

$$\ln P_{vp_r} = -11,120 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) - 6,021 \ln T_r + \frac{27}{64} \left(\frac{P_{vp_r}}{T_r^2} - 1 \right)$$

Давления паров, рассчитанные методом последовательных приближений для 74,1 и 186,8 °C, и погрешности расчета приведены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	T_r	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{эксп}},$ мм рт. ст.	$\frac{P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}}{P_{\text{эксп}}} \cdot 100, \%$
74,1	0,563	101	100	1
186,8	0,745	2491	2494	-0,1

Гарлахер и Браун [31] тоже работали с уравнением (6.6.4). Пользуясь опубликованными экспериментальными данными для 242 веществ, они рассчитали таблицы значений B и C для каждого из этих веществ. Они предложили также приближенную корреляцию этих констант с параходом¹⁾ и фактором ацентричности. При использовании констант Гарлахера—Брауна для расчета давлений паров по уравнению (6.6.4) необходимо знать критические параметры T_c и P_c . Эти константы также приводятся в работе Гарлахера и Брауна, однако некоторые из них отличаются от содержащихся в приложении А. Авторы использовали все константы Гарлахера и Брауна (B , C , T_c , P_c) в уравнении (6.6.4) и получили комплект констант A , B , C , D , применимых для уравнения (6.6.1). Поскольку это уравнение не является приведенным, то, таким образом, проблема выбора критических свойств снимается. Константы A , B , C , D для многих веществ приводятся в приложении А. При использовании этих констант температура выражается в кельвинах, а давление паров в миллиметрах ртутного столба.

Пример 6.6. Повторить пример 6.1, используя константы Гарлахера—Брауна для этилбензола.

Решение. Из приложения А имеем: HARA = 58,100; HARB = -6792,54; HARC = -5,802; HARD = 5,75.

$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{ К}$	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{эксп}},$ мм рт. ст.	$\frac{P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}}{P_{\text{эксп}}} \cdot 100, \%$
74,1	347,3	99,7	100	-0,3
186,8	460,0	2510	2494	0,6

Для этилбензола в диапазоне между 300 и 500 К погрешность расчета ниже 1 %. При температурах, превышающих 500 К, погрешность будет больше (наибольшая из полученных составила 3 %), потому что Гарлахер и Браун использовали значение $P_c = 27\ 900$ мм рт. ст., в то время как в приложении А дается величина 27 060 мм рт. ст. [3].

6.7. УРАВНЕНИЕ РИДЕЛЯ — ПЛАНКА — МИЛЛЕРА ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Миллер опубликовал много работ, посвященных корреляциям давлений паров [49—51, 54]. Здесь приводится только одно из его уравнений. Базируясь на выражении

$$\ln P_{\text{vp}} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^3 \quad (6.7.1)$$

¹⁾ Параход определяется в терминах поверхностного натяжения и рассматривается в гл. 12.

Миллер для своей корреляции использовал критические параметры, нормальную температуру кипения и ограничения Риделя, т. е. уравнение (6.5.3). Связав α_c и h [см. уравнение (6.2.5)], он получил [54] соотношение для приведенного давления паров

$$\ln P_{vp,r} = -\frac{G}{T_r} [1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3] \quad (6.7.2)$$

$$G = 0,4835 + 0,4605h \quad (6.7.3)$$

Записывая уравнение (6.7.2) для нормальной точки кипения, можно рассчитать значение k :

$$k = \frac{h/G - (1 + T_{b,r})}{(3 + T_{b,r})(1 - T_{b,r})^2} \quad (6.7.4)$$

Пример 6.6. Повторить пример 6.1, используя корреляцию Риделя—Планка Миллера.

Решение. В примере 6.1 для этилбензола приводятся $P_c = 35,6$ атм $T_{b,r} = 0,663$ и $h = 7,028$. Тогда по уравнению (6.7.3)

$$G = 0,4835 + (0,4605)(7,028) = 3,720$$

а по уравнению (6.7.4)

$$k = \frac{7,028/3,720 - (1 + 0,663)}{(3 + 0,663)(1 - 0,663)^2} = 0,544$$

Уравнение Риделя—Планка—Миллера (6.7.2) для давления паров этилбензола будет иметь вид

$$\ln P_{vp,r} = \frac{-3,720}{T_r} [1 - T_r^2 + 0,544(3 + T_r)(1 - T_r)^3]$$

Результаты расчета приведены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	T_r	$P_{\text{расч}},$ мм рт. ст.	$P_{\text{эксп}},$ мм рт. ст.	$\frac{P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}}{P_{\text{эксп}}} \cdot 100, \%$
74,1	0,563	101,9	100	1,9
186,8	0,745	2479	2494	-0,6

6.6. УРАВНЕНИЕ ТЕКА — СТИЛА ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Важной попыткой улучшить прежние подходы к интегрированию уравнения Клаузиуса—Клапейрона явилось предложение Тека и Стила [84] использовать уравнение (6.16.1) для связи ΔH_v с температурой. Был выбран показатель степени $n = 0,375$, а функция Ватсона разложена в степенной ряд по приведенной температуре T_r . В разложение ΔH_v включен корректирующий член, учитывающий все стороны влияния температуры на ΔZ_v . Он должен был обладать некоторыми свойствами: стремиться к нулю при низких температурах, когда $\Delta Z_v \approx 1,0$; обеспечивать минимум значения $\Delta H_v/\Delta Z_v$ вблизи $T_r = 0,8$ (см. раздел 6.16); иметь такую форму, при которой уравнение давления паров дает приемлемое значение y в критической точке [см. уравнение (6.5.2)]. С учетом этих условий конечное уравнение может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \ln P_{vp,r} = & A \left(1,14893 - \frac{1}{T_r} - 0,11719 T_r - 0,03174 T_r^2 - 0,375 \ln T_r \right) + \\ & + (1,042\alpha_c - 0,46284A) \left[\frac{T_r^{5,2691+2,0753A-3,1738h} - 1}{5,2691 + 2,0753A - 3,1738h} + 0,040 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (6.8.1)$$

где

$$A = \frac{\Delta H_{v_b}}{RT_c (1 - T_{r_b})^{0.375}} \quad (6.8.2)$$

и h определяется уравнением (6.2.5).

Уравнение (6.8.1) содержит единственную константу α_c , которая может быть найдена из условий $P = 1$ атм, $T = T_b$.

Тек и Стил считают главным преимуществом своей корреляции то, что она отличается повышенной точностью при расчете давлений паров полярных веществ и веществ с водородными связями при низких температурах (ниже T_b). Следует отметить, что для использования уравнения Тека—Стила необходимо знать T_b , T_c , P_c и ΔH_{v_b} . Последнее свойство особенно ярко отражает полярный характер вещества. Его, однако, часто бывает очень трудно определить. На практике для расчета ΔH_{v_b} пользуются корреляциями рассмотренных в разделе 6.15 типов.

Проверка уравнения (6.8.1), проведенная Теком и Стилом для 69 веществ, как полярных, так и неполярных, показала, что средние погрешности оказались меньше 1 %, а максимальные ошибки редко превосходили 5 % во всех диапазонах температуры. Менее широкая проверка, предпринятая авторами книги, подтвердила уровень точности корреляции, но при этом было установлено, что расчетные значения P_{vp} весьма чувствительны к выбранному значению величины ΔH_{v_b} . При всех температурах, кроме близких к T_c , расчет P_{vp} чувствителен также к выбранному значению T_c . Меньшая чувствительность отмечалась по отношению к выбранному значению P_c , т. е. $\Delta P_{vp}/\Delta P_c \approx 1$ для высоких приведенных температур T_r и $\Delta P_{vp}/\Delta P_c \approx 0,5$, когда $T_r < T_b$.

Пример 6.7. Повторить пример 6.1, используя уравнение Тека—Стила для давления паров.

Решение. Для этилбензола $P_c = 35,6$ атм, $T_{b_r} = 0,663$ и $T_c = 617,1$ К. В дополнение к этим константам необходимо знать также теплоту парообразования при T_b . Уилхойт и Зволинский [94] приводят значение 8500 кал/моль. Тогда по уравнению (6.8.2)

$$A = \frac{8500}{(1,987)(617,1)(1 - 0,663)^{0,375}} = 10,423$$

В примере 6.1 найдено, что $h = 7,028$. Решая уравнение (6.8.1) с учетом $P_{vp_r} = 1/P_c$ и $T_r = T_{b_r}$, получаем $\alpha_c = 7,418$. Отметим, что это значение несколько отличается от α_c , определенного по уравнению Риделя в примере 6.3.

Уравнение (6.8.1) теперь принимает вид

$$\begin{aligned} \ln P_{vp_r} = 10,423 & \left(1,14894 - \frac{1}{T_r} - 0,11719 T_r - 0,03174 T_r^2 - 0,375 \ln T_r \right) + \\ & + 0,6298 (T_r^{4,607} - 1) + 0,1161 \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \end{aligned}$$

Расчетные значения давлений паров этилбензола при температурах 74,1 и 186,8 °C и погрешности расчета приведены ниже:

$T, ^\circ\text{C}$	T_r	$P_{\text{расч.}}$ мм рт. ст.	$P_{\text{эксп.}}$ мм рт. ст.	$\frac{P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}}{P_{\text{эксп}}} \cdot 100, \%$
74,1	0,563	101	100	1,1
186,8	0,745	2487	2494	-0,3

6.9. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Большинство описанных в предыдущих разделах уравнений для давления паров были представлены в первую очередь как расчетные уравнения. Это означает, что если известны такие данные, как точка кипения и критические свойства, то можно получить константы, которые позволяют рассчитать давление паров в зависимости от температуры.

Бывают, однако, случаи, когда имеются экспериментальные данные по давлению паров в широком интервале температур и желательно иметь средства хранения этой информации в аналитической форме. Применяя стандартные регрессионные методы, можно определить наилучшие значения констант, которые используются в любом из уравнений, представленных ранее в этой главе. Подобным образом получены константы Антуана для уравнения (6.3.1).

Амбrouз и др. [4] рекомендовали использовать полиномы Чебышева как наиболее подходящие корреляционные уравнения для давлений паров. В этом случае

$$2T \ln P_{vp} = \frac{A_0}{2} + \sum_{i=1}^n A_i E_i(x) \quad (6.9.1)$$

Переменная x определяет температуру в пределах диапазона применимости $T_{\max} - T_{\min}$:

$$x = \frac{2T - (T_{\max} + T_{\min})}{T_{\max} - T_{\min}} \quad (6.9.2)$$

Здесь x меняется от -1 до $+1$. $E_i(x)$ — полином Чебышева, в котором

$$\left. \begin{aligned} E_0(x) &= 1 \\ E_1(x) &= x \\ E_{i+1}(x) &- 2xE_i(x) + E_{i-1}(x) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (6.9.3)$$

Преимущество уравнения (6.9.1) состоит в том, что последовательные члены вносят вклады, значения которых быстро убывают, поэтому добавление высших членов оказывает малое влияние на значения ведущих коэффициентов. Для большинства других уравнений, представленных в этой главе, дело обстояло иначе: опущение последнего (или любого другого) члена приводит к совершенно неправильному ответу. Регрессионные методы описаны в [17], а примеры использования таких полиномов приводятся в работе Амбrouза и Спрейка [5].

6.10. ОБСУЖДЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА И КОРРЕЛЯЦИЙ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ, РЕКОМЕНДАЦИИ

В предыдущих разделах этой главы были рассмотрены, начиная с уравнения Клаузуса—Клапейрона [уравнение (6.2.2)], только некоторые из многих опубликованных уравнений для давлений паров. Упор делался на те уравнения, которые представляются наиболее точными и общими. Для пользования ими почти во всех случаях необходимо знать только одну точку кипения (обычно это нормальная точка кипения) и критические температуру и давление. Удивительно, как многие из этих методов с такой малой входной информацией хорошо предсказывают давления паров в широких интервалах температуры. В табл. 6.1 проведено детальное сравнение расчетных результатов с экспериментальными значениями давления паров ацетона по семи методам расчета, описанным в этой главе. Значения давлений меняются от 32 мм рт. ст. до критического, равного 35 250 мм рт. ст. Наименее точным, как и следовало ожидать, оказалось уравнение Клапейрона, особенно при низких температурах.

Уравнение Антуана не следует использовать, когда значения давлений паров превышают 1500—2000 мм рт. ст., если его константы определены по экспериментальным данным ниже этого давления. В диапазоне применимости констант уравнение является очень точным.

Рис. 6.2. Приведенные корреляции давлений паров.

Из пяти других рассмотренных методов — Ли—Кеслера, Риделя, Фроста—Колкуорфа—Тодоса, Риделя—Планка—Миллера и Тека—Стила — весьма трудно отдать предпочтение какому-либо одному. Уравнение Фроста—Колкуорфа—Тодоса требует итеративного решения, так как давление паров содержится в обеих частях уравнения. Остальные четыре уравнения могут быть легко решены с помощью малого настольного калькулятора.

Проверки, подобные той, результаты которой представлены в табл. 6.1, проводились и для других жидкостей. Были получены сравнимые результаты, хотя точность уравнения Клапейрона понижалась с увеличением полярности вещества. Для очень полярных соединений обычно (но не всегда) наиболее точным оказался метод Тека—Стила. Следует отметить, что для использования этого метода рядом с T_b , T_c и P_c необходимо располагать также значением ΔH_{v_b} .

Поскольку уравнения Клапейрона, Ли—Кеслера, Риделя, Фроста—Колкуорфа—Тодоса и Риделя—Планка—Миллера могут быть представлены в общем виде как

$$P_{vp_r} = f(T_{b_r}, T_r, P_c)$$

то представляется интересным сравнить между собой расчеты по этим пяти корреляциям.

Был выбран ряд гипотетических жидкостей с различными значениями P_c и T_{b_r} и для них рассчитаны значения P_{vp} как функции приведенной температуры T_r . За исключением уравнения Клапейрона, все остальные дают согласующиеся результаты, и это еще раз подчеркивает трудность выбора одного из них как более точного. Все методы должны давать одинаковые результаты при $T_r = T_{b_r}$ или $T_r = 1$, поскольку эти значения взяты в качестве опорных точек. Рис. 6.2 иллюстрирует случай, когда $P_c = 40$ атм и $T_{b_r} = 0,67$. Все методы, кроме уравнения Клапейрона, дают похожие результаты, графическое отображение которых не выходит за толщину тонкой линии. По уравнению Клапейрона при низких приведенных температурах получаются завышенные значения P_{vp_r} .

Отмер и его сотрудники опубликовали несколько статей, в которых показали, как давление паров одного вещества может быть скоррелировано с давлением паров эталонного (базисного) вещества, если сравнение осуществлять, используя одну и ту же приведенную температуру [59, 60, 63]. Позднее этот подход применялся при расчетах на ЭВМ [62, 64]. Подобные сравнения могут быть проделаны для температур кипения при равных давлениях паров. Томас и Смит [85] показали, что если в качестве эталонного вещества выбирается такая неассоциированная жидкость, как бензол, то возможно создание корреляции очень высокой точности.

Нарсимхан [57], используя в качестве третьего коррелирующего параметра ΔH_v ($T \rightarrow 0$), разработал простую корреляцию приведенного давления паров.

Миллер [52] опубликовал детализированный анализ погрешностей нескольких соотношений для расчета давления паров. В тех случаях, когда необходимыми входными данными являются T_b , P_c ; T_c , его рекомендации похожи на приводимые ниже. Миллер провел также расчеты по нескольким корреляциям давлений

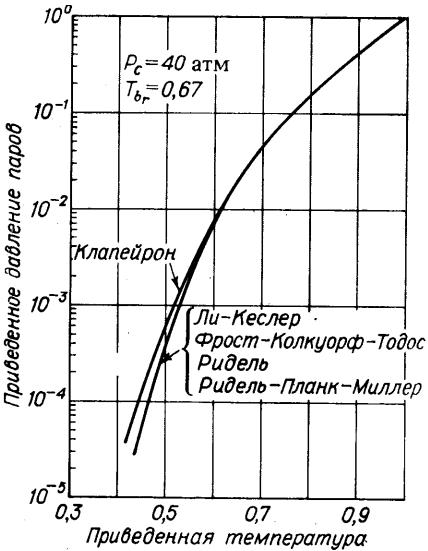


ТАБЛИЦА 6.1. Сравнение расчетных и экспериментальных значений давления

$T, \text{ К}$	T_r	Экспериментальное значение ¹⁾ $P_{vp}, \text{ мм рт. ст.}$	Клапейрона [уравнение (6.2.4)]	Антуана [уравнение (6.3.1)] ²⁾
259,2	0,510	32,0	24	1,6
273,4	0,538	71,2	15	0,3
290,1	0,571	161,4	8,3	-0,1
320,5	0,631	558,4	1,5	-0,7
350,9	0,691	1512	-1,0	-0,6
390,3	0,768	4 241	-1,5	0,1
446,4	0,878	13 260	-0,3	-0,5
470,6	0,926	19 970	0,5	-1,5 ⁴⁾
508,1	1,00	35 250		-4,5 ⁴⁾

¹⁾ Экспериментальные данные заимствованы из работы [6].²⁾ $\ln P_{vp} = 16,6513 - 2940,45/(T - 35,93)$.³⁾ Погрешность = [(расч. — эксп.)/эксп.] 100 %.⁴⁾ Значения констант неприменимы при больших приведенных температурах.⁵⁾ Значение $\omega = 0,301$, рассчитанное по уравнению (2.3.4), предпочтительнее, чем взятое.

паров, которые не требуют в качестве входных данных P_c или даже T_c . При этом, однако, необходимо располагать значениями ΔH_v . Следует заметить, что только в немногих случаях, когда критические параметры неизвестны и не могут быть с уверенностью рассчитаны, могут иметься в наличии экспериментальные значения ΔH_v (см. раздел 2.2). По этой причине такие методы расчета в данной главе не рассматривались.

Рекомендации в порядке приоритета:

1. Если $P_{vp} < 10 \text{ мм рт. ст.}$, то ни один из методов, описанных в этой главе, не дает точных результатов.

2. Если $P_{vp} < 1500 \text{ мм рт. ст.}$ и для вещества имеются (например в приложении А) соответствующие константы, то рекомендуется использовать уравнение Антуана (6.3.1).

3. Если P_{vp} попадает в интервал $10 \text{ мм рт. ст.} < P_{vp} < P_c$ и в приложении А имеются константы Гарлахера—Брауна, то давление паров определяется по уравнению (6.6.1). При расчетах давления паров в околоскритической области сначала следует провести проверку, действительно ли табулированные константы обеспечивают надежное определение критического давления, значение которого дано в приложении А.

4. Если вещество не является полярным, то все уравнения — уравнение Ли—Кеслера (6.2.6), уравнение Риделя (6.5.4), уравнение Фроста—Колкубрафа—Тодоса (6.6.4), уравнение Риделя—Планка—Миллера (6.7.2) и уравнение Тека—Стила (6.8.1) — обеспечивают точный расчет давления паров. Для пользования первыми тремя методами необходимо знать только T_b , T_c и P_c . Для метода Тека—Стила кроме этих констант необходимо также располагать значением ΔH_{vb} .

5. Для полярных жидкостей, особенно для веществ с водородными связями, все методы дают результаты меньшей точности. Метод Тека—Стила в большинстве случаев будет, пожалуй, самым точным.

Расчетные методы, описанные в этой главе, разработаны для веществ с нормальной молекулярной массой. Для очень тяжелых углеводородов, для которых имеется мало экспериментальных данных, разработана корреляция, основанная

Погрешность расчета ³⁾ по методу

Риделя [уравнение (6.5.4)]	Фроста, Колкуорфа, и Тодоса [уравнение (6.6.4)]	Риделя, Планка и Миллера [уравнение (6.7.2)]	Тека и Стила [уравнение (6.8.1)]	Ли и Кеслера [уравнение (6.2.6)]
-7,2	-6,2	-3,0	1,3	-8,3 ⁵⁾
-5,6	-4,5	-3,0	0,5	-6,3
-3,3	-2,3	-1,4	0,7	-3,7
-0,3	0	0,2	0,4	-0,2
1,6	1,1	0,8	0,2	1,9
1,8	0,9	-0,1	-0,8	2,2
0,4	-0,2	-1,3	-1,7	0,7
0,2	-0,1	-1,0	-1,2	0,3

тое из приложения А ($\omega = 0,309$).

на пригожинской теории жидкостей, содержащих полисегментные молекулы. Эта корреляция [80a] используется для расчета давлений паров очень высококипящих углеводородов, включая и те, молекулы которых содержат нафтеновые или ароматические циклы.

6.11. ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Теплоту парообразования ΔH_v иногда называют скрытой теплотой испарения. Она представляет собой разность между энталпийей насыщенного пара и энталпийей насыщенной жидкости при одной и той же температуре.

Из-за наличия сил притяжения между молекулами жидкость покидают те молекулы, энергия которых превышает средний уровень. Средняя энергия остающихся в жидкости молекул понижается, и для поддержания постоянной температуры должна быть добавлена новая порция энергии. Это внутренняя энергия парообразования ΔU_v . Над паровой фазой во время парообразования совершается работа, поскольку объем пара увеличивается, если давление P_{vp} поддерживается постоянным. Эта работа равна $P_{vp}(V_g - V_L)$. Таким образом

$$\begin{aligned}\Delta H_v &= \Delta U_v + P_{vp}(V_g - V_L) = \\ &= \Delta U_v + RT(Z_g - Z_L) = \\ &= \Delta U_v + RT \Delta Z_v\end{aligned}\quad (6.11.1)$$

Многие расчетные методы берут начало с уравнения (6.2.2), потому что, как было показано, величина ΔH_v связана с наклоном кривой, изображающей зависимость давления паров от температуры. Другие методы основаны на принципе соответственных состояний. В разделах 6.12—6.16 дан обзор наиболее точных методик, а рекомендации по их применению приведены в разделе 6.17.

Часто трудно установить первоначальный источник многих «экспериментальных» значений теплот парообразования. Некоторые из них определялись путем калориметрических измерений, однако во многих случаях так называемое экспериментальное значение было получено непосредственно из уравнения (6.2.2).

Известны методики, по которым ΔZ_v определяется отдельно, а также когда величину $(d \ln P_{vp})/dT$ находят численным дифференцированием экспериментальных данных по давлению паров или аналитическим дифференцированием каких-либо корреляции $P_{vp} - T$. Пример использования последнего подхода можно встретить в недавнем переиздании таблиц API [94]. В них теплоты парообразования определялись при использовании уравнения (6.2.2), причем величина dP_{vp}/dT находилась по уравнению Антуана для давления паров (раздел 6.3), коэффициент сжимаемости насыщенного пара рассчитывался по вириальному уравнению состояния (раздел 3.11), а по коэффициентам сжимаемости насыщенной жидкости брались непосредственно экспериментальные данные.

При определении точных значений производной dP_{vp}/dT по наклону кривой любого аналитического уравнения давления паров имеется элемент неопределенности. Константы уравнения могут быть оптимальными для корреляции давления паров, однако из этого еще не следует, что те же самые константы будут наиболее пригодными для определения производных.

Калориметрические измерения ΔH_v , немногочисленны, поэтому для внесения ясности в эту проблему мало что можно сделать. Критический обзор опубликованных значений ΔH_v тем не менее представляется полезным, поскольку он поможет избежать логических заблуждений при сравнении расчетных значений ΔH_v с найденными (рассчитанными) другими приближенными методами и, кроме того, в нем должны содержаться рекомендации, основанные на таком сравнении.

6.12. РАСЧЕТ ΔH_v ПО УРАВНЕНИЮ КЛАУЗИУСА — КЛАПЕЙРОНА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Уравнение (6.2.1) можно применять для расчета ΔH_v непосредственно по экспериментальным данным о давлении паров, используя при этом различные методы определения производной dP_{vp}/dT . Когда значения P_{vp} протабулированы через одинаковые интервалы температуры, то для дифференцирования удобно воспользоваться, например, методом Дугласа—Авакина. Применительно к уравнению Клаузиуса—Клапейрона этот метод приводит к выражению

$$\Delta H_v = T \Delta V_v \left(\frac{397 \sum nP}{1512 \delta_T} - \frac{7 \sum n^3 P}{216 \delta_T} \right) \quad (6.12.1)$$

где δ_T — температурный интервал; n — число рассматриваемых точек, изменяющееся в интервале от -3 до $+3$.

Результирующее значение ΔH_v соответствует средней из семи точек по температуре ($n = 0$). Для пользования уравнением (6.12.1) необходимо иметь значения ΔV_v или ΔZ_v .

Пример 6.8. Рассчитать ΔH_v при 30°C , используя таблицу значений давления паров воды:

Температура, $^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45
Давление паров, мм рт. ст.	12,79	17,54	23,76	31,82	42,18	55,32	71,88

Решение. Согласно упомянутой процедуре численного дифференцирования, имеем: $n = -3$ при $T = 15^\circ\text{C}$; $n = -2$ при $T = 20^\circ\text{C}$; ...; $n = +3$ при $T = 45^\circ\text{C}$. Тогда $\sum nP = 271,27$, а $\sum n^3 P = 1916,22$. Произведение $T \Delta V_v$ равно $(\Delta Z_v RT^2)/P$. В качестве первого приближения возьмем $\Delta Z_v = 1,0$. Следовательно

$$\Delta H_v = \frac{RT^2}{P} \frac{(397)(271,27)}{(1512)(5)} - \frac{(7)(1916,22)}{(216)(5)} = \frac{(1,987)(303^2)}{31,82} (14,244 - 12,420) = 10,455 \text{ кал/моль}$$

Экспериментальное значение $\Delta H_v = 10,452 \text{ кал/моль}$.

6.13. РАСЧЕТ ΔH_v НА ОСНОВАНИИ ПРИНЦИПА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Уравнение (6.2.1) в приведенных координатах имеет вид

$$d \ln P_{vp_r} = -\frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v} d \frac{1}{T_r} \quad (6.13.1)$$

Приведенная теплота парообразования $-\Delta H_v/RT_c$ является функцией $(d \ln P_{vp_r})/d(1/T_r)$ и ΔZ_v . Оба этих параметра обычно полагают функциями T_r и P_{vp_r} , и какого-либо третьего параметра — такого, как ω , Z_c или h . Известен ряд корреляций, основанных на использовании этого подхода.

Корреляция с использованием коэффициента Риделя [78]. Ридель протабулировал значения $\Delta H_v/T_c$ в виде функции T_r и α_c . Коэффициент Риделя определялся по уравнению (6.5.2) для критической точки. Для неполярных жидкостей эти таблицы дают надежные результаты. Проверка, проведенная на 33 углеводородах при 478 температурах, показала, что средняя погрешность расчета ΔH_v составила всего лишь около 1,8 % [88]. Тем не менее метод Питцера, который приводится ниже, более удобен в использовании и, как правило, более точен.

Корреляция Лидерсена, Гринкорна и Хоугена [46]. Авторы корреляции связали энталпии насыщенного пара и насыщенной жидкости с T_r и Z_c . По значениям энталпий можно рассчитывать ΔH_v , но точность такого расчета невелика. Похожая методика была предложена Хобсоном и Вебером [34].

Корреляция с использованием фактора ацентричности Питцера [68]. Питцер и др. показали, что ΔH_v можно связать с T , T_r и ω с помощью уравнения, похожего на использовавшееся для расчета коэффициентов сжимаемости [см. уравнение (3.3.1)], т. е.

$$\frac{\Delta H_v}{T} = \Delta S_v^{(0)} + \omega \Delta S_v^{(1)} \quad (6.13.2)$$

где $\Delta S_v^{(0)}$ и $\Delta S_v^{(1)}$ выражены в энтропийных единицах, например кал/(моль·К), и представляют собой функции T_r .

Умножив обе части выражения (6.13.2) на T_r/R , получаем:

$$\frac{\Delta H_v}{RT_c} = \frac{T_r}{R} (\Delta S_v^{(0)} + \omega \Delta S_v^{(1)}) \quad (6.13.3)$$

Таким образом, величина $\Delta H_v/RT_c$ является функцией только ω и T_r . По таблицам значений $\Delta S_v^{(0)}$ и $\Delta S_v^{(1)}$, составленным Питцером и др. и расширенным Кэрротом и Кобаяши [15] в область низких температур, построен график, представленный на рис. 6.3. Хорошее приближение для этой корреляции при $0,6 < T_r \leq 1,0$ дает аналитическое выражение

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H_v}{RT_c} = & 7,08 (1 - T_r)^{0,354} + \\ & + 10,95\omega (1 - T_r)^{0,456} \end{aligned} \quad (6.13.4)$$

Влияние температуры на ΔH_v похоже на то, которое предсказал Батсон (см. раздел 6.16).

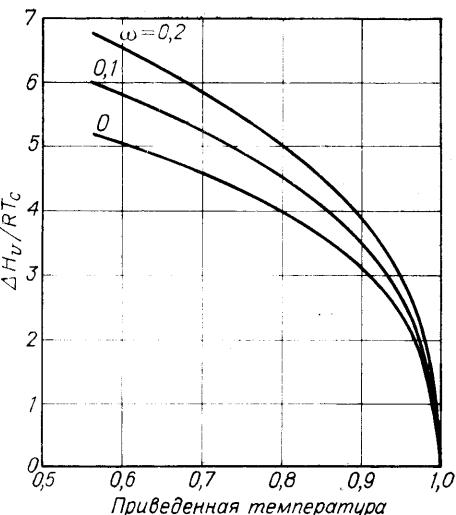


Рис. 6.3. Корреляция Питцера и др. для теплот парообразования.

Пример 6.9. Используя корреляцию Питцера и др., основанную на принципе соответственных состояний, рассчитать теплоты парообразования пропионового альдегида при 48 °C и *n*-октана при 171 °C. Литературные значения равны 6760 и 7254 кал/моль, соответственно [18, 48].

Решение.

	T_c , К	ω	t , К	T_r	$\frac{\Delta H_v}{RT_c}$
Пропионовый альдегид	496	0,313	321	0,647	7,008
<i>n</i> -Октан	568,6	0,394	444,2	0,781	6,294

Значение $\Delta H_v/RT_c$ рассчитывалось по уравнению (6.13.4). Теплота парообразования пропионового альдегида:

$$\Delta H_v = (7,008) (1,987) (496) = 6907 \text{ кал/моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{6907 - 6760}{6760} 100 = 2,1 \%$$

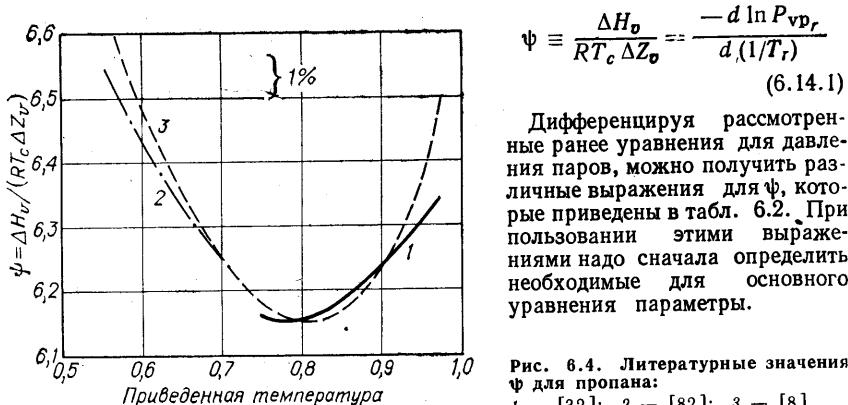
Теплота парообразования *n*-октана:

$$\Delta H_v = (6,294) (1,987) (568,8) = 7110 \text{ кал/моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{7110 - 7254}{7254} 100 = -2,0 \%$$

6.14. РАСЧЕТ ΔH_v ПО УРАВНЕНИЯМ ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ

Рассмотренные в разделах 6.2—6.8 корреляции давления паров могут быть использованы для расчета теплот парообразования. Безразмерную группу ψ можно определить из уравнения (6.3.1), представленного в виде



Дифференцируя рассмотренные ранее уравнения для давления паров, можно получить различные выражения для ψ , которые приведены в табл. 6.2. При пользовании этими выражениями надо сначала определить необходимые для основного уравнения параметры.

Рис. 6.4. Литературные значения ψ для пропана:
1 — [32]; 2 — [82]; 3 — [8].

ТАБЛИЦА 6.2. Группы ψ , соответствующие различным уравнениям для давления паров

Уравнение для давления паров	$\psi \equiv \frac{\Delta H_v}{RT_c \Delta Z_v}$	
Клапейрона, уравнение (6.2.4)	h	(6.14.2)
Ли — Кеслера, уравнение (6.2.6)	$6,09648 - 1,28862T_r + 1,016T_r^7 + \omega (15,6875 - 13,4721T_r + 2,615T_r^7)$	(6.14.3)
Антуана, уравнение (6.3.1)	$\frac{B}{T_c} \left(\frac{T_r}{T_r - C/T_c} \right)^2$	(6.14.4)
Риделя, уравнение (6.5.4)	$B^+ + C^+ T_r + 6D^+ T_r^7$	(6.14.5)
Фроста — Колкуорфа — Тодоса, уравнение (6.6.4)	$\frac{-B + CT_r - \left(\frac{27}{32} \right) (P_r/T_r)}{1 - \left(\frac{27}{64} \right) (P_r/T_r^2)}$	(6.14.6)
Риделя — Планка — Миллера, уравнение (6.7.2)	$G [1 + T_r^2 + 3k(1 - T_r^2)^2]$	(6.14.7)
Тека — Стила, уравнение (6.8.1)	$A (1 - 0,375T_r - 0,11719T_r^2 - 0,06348T_r^3) + (1,042\alpha_c - 0,46248A) (T_r^{e+1} - 0,040)$	(6.14.8)
где		
$e \equiv 5,2691 + 2,0753A - 3,1738h$		

На рис. 6.4 представлены значения ψ для пропана, рассчитанные по опубликованным экспериментальным данным о ΔH_v и волюметрическим свойствам насыщенных фаз. Данные, полученные различными исследователями, находятся в достаточноном соответствии; расхождения за исключением области, близкой к $T_r = 1$, не превышают 1 %. Кривая на рис. 6.4 имеет явно выраженный минимум около значения $T_r = 0,8$. Поскольку

$$\psi = \frac{-d \ln P_{vp_r}}{d(1/T_r)} \quad (6.14.9)$$

можно получить

$$\frac{d\psi}{dT_r} = \frac{1}{T_r^2} \frac{d^2 \ln P_{vp_r}}{d(1/T_r)^2} \quad (6.14.10)$$

При низких значениях величины T_r , $d\psi/dT_r < 0$, так что $(d^2 \ln P_{vp_r})/d(1/T_r)^2$ также меньше 0. При высоких значениях T_r знак неравенства меняется на противоположный. Следуя $d\psi/dT_r = 0$ соответствует точка перегиба. Общий несколько

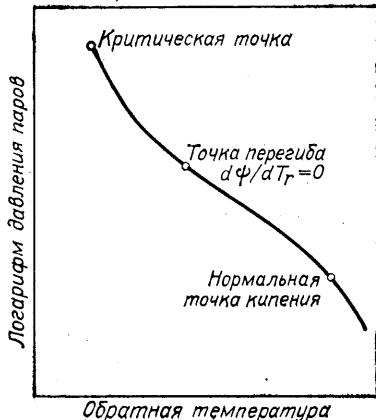


Рис. 6.5. Схематичный график давления паров.

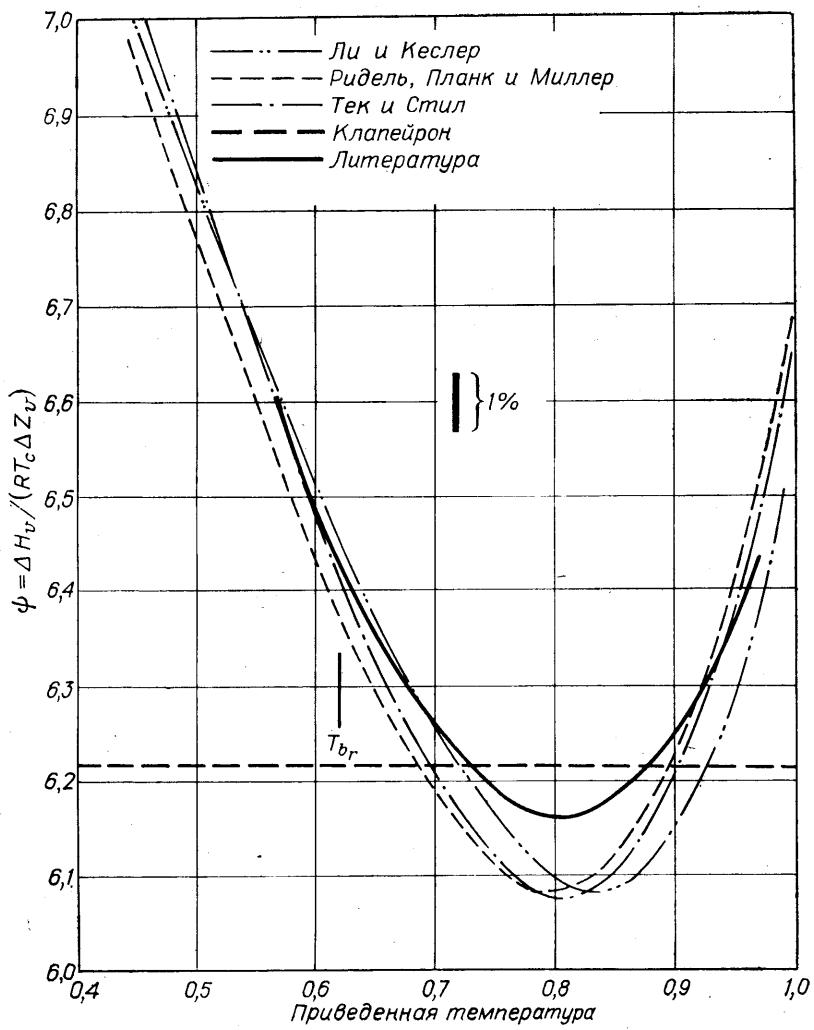
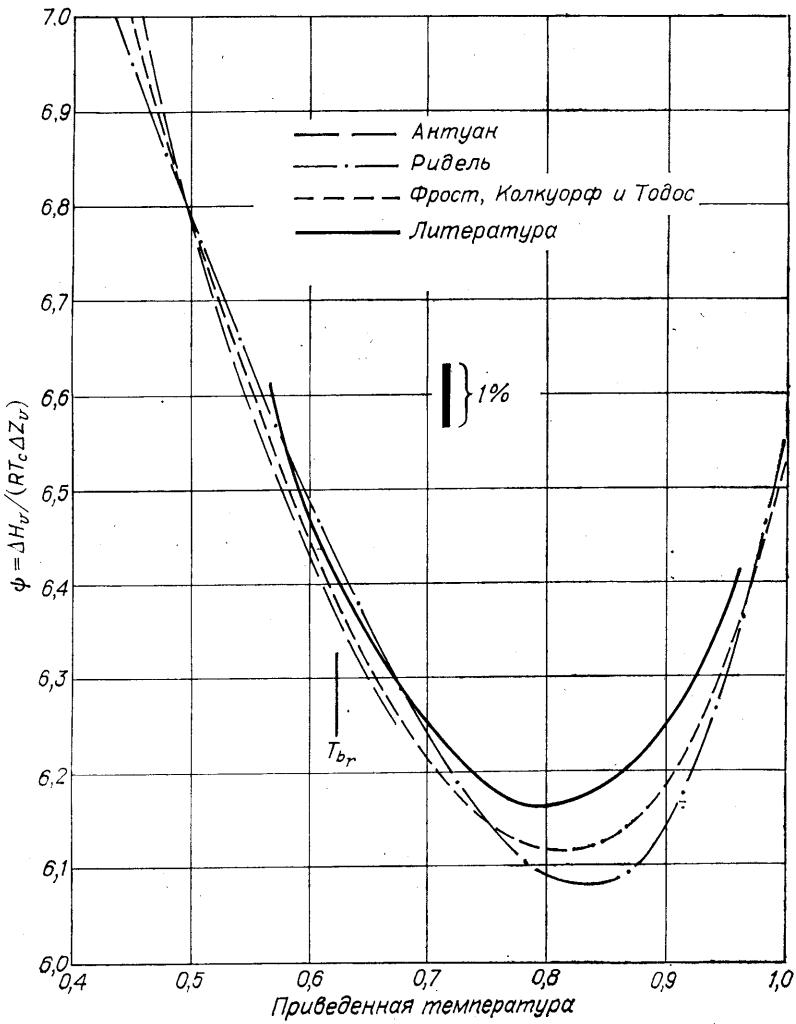


Рис. 6.6. Сравнение расчетных значений $\Delta H_v / (RT_c \Delta Z_v)$ с экспериментальными

акцентированный вид кривой зависимости десятичного логарифма давления паров от обратной температуры показан на рис. 6.5. Рис. 6.6 иллюстрирует, как разные уравнения для давления паров предсказывают форму кривой, изображенной на рис. 6.4. За исключением уравнения Клапейрона (в котором ψ является константой, равной h) остальные уравнения показывают хорошее совпадение значений ψ для пропана с рассчитанными по литературным данным. Уравнение Антуана не дает минимума на кривой зависимости $\psi = T_r$, поэтому кривая проведена только до значения T_r , соответствующего давлению в 1500 мм рт. ст.

Другие сравнения также дают хорошие результаты. В одной из работ рекомендуют эти корреляции давления паров для расчета ψ и, следовательно, ΔH_v . Однако в таких случаях требуются точные значения ΔZ_v . К настоящему времени



данными для пропана.

специализированные корреляции ΔZ_v [например, уравнение (6.4.2)] неточны. Лучше ΔZ_v определять по P — V — T соотношениям, описанным в гл. 3, как для насыщенного пара, так и для насыщенной жидкости.

6.15. ТЕПЛОТА ПАРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ НОРМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ КИПЕНИЯ

Теплота парообразования при нормальной температуре кипения (ΔH_{v_b}) является константой чистого вещества, которую иногда используют в корреляциях свойств. Любая из корреляций, рассмотренных в разделах 6.12—6.14, может быть использована для определения ΔH_{v_b} , если $T = T_b$ и $P = 1$ атм. Ниже обсу-

Рис. 6.7. Зависимость $\psi(T_b)$ от T_{b_r} .

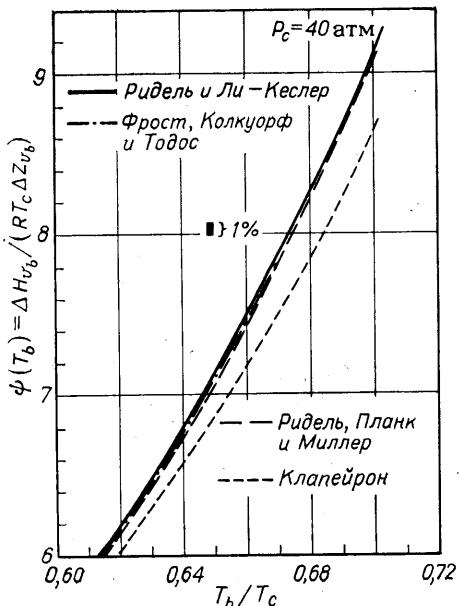
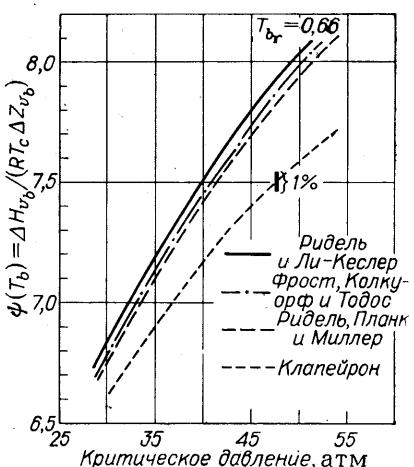


Рис. 6.8. Зависимость $\psi(T_b)$ от P_c .



ждаются вопросы использования таких корреляций и в дополнение к этому предлагаются несколько специальных методов.

Расчет ΔH_{v_b} по соотношениям для давлений паров. В табл. 6.2 представлены уравнения для $\psi \equiv \Delta H_v / (RT_c \Delta Z_v)$, соответствующие наиболее точным уравнениям давления паров. Каждое из этих уравнений может быть использовано для определения $\psi(T_b)$. Исключение составляет уравнение Тека—Стила, в котором ΔH_{v_b} используется в качестве входной переменной. Зная $\psi(T_b)$ и $\Delta Z_v(T_b)$, можно определить ΔH_{v_b} .

В корреляции Антуана используются специальные константы (например, из приложения А). Для соотношений Клапейрона, Ли—Кеслера, Риделя, Фроста—Колкуорфа—Тодоса и Риделя—Планка—Миллера выражения для ψ даны в табл. 6.2. Для $\psi(T_b)$ может быть показано, что

$$\psi(T_b) = f(T_{b_r}, P_c) \quad (6.15.1)$$

На рис. 6.7 и 6.8 представлены значения $\psi(T_b)$, соответствующие упомянутым уравнениям для давления паров в двух случаях. На рис. 6.7 приведена зависимость $\psi(T_b)$ от T_{b_r} при критическом давлении, равном 40 атм. На рис. 6.8. показана зависимость $\psi(T_b)$ от P_c при $T_{b_r} = 0,66$. Кроме уравнения Клапейрона, разные соотношения для давлений паров дают похожие результаты. Если ΔZ_v находят, используя $P—V—T$ соотношения, рассмотренные в гл. 3, то уравнения Риделя, Фроста—Колкуорфа—Тодоса или Риделя—Планка—Миллера дают точные значения ΔH_{v_b} .

Следует особо остановиться на тех случаях, когда для расчета ψ используется уравнение Клапейрона [см. уравнение (6.14.2) в табл. 6.2]. Значение ψ равно h независимо от приведенной температуры:

$$\psi(T_r) = \psi(T_b) = T_{b_r} \frac{\ln P_c}{1 - T_{b_r}} \quad (6.15.2)$$

$$\Delta H_{v_b} = RT_c \Delta Z_{v_b} \left(T_{b_r} \frac{1 - \frac{T_c}{T_{b_r}}}{1 - T_{b_r}} \right) \quad (6.15.3)$$

Уравнение (6.15.3) широко применяется для быстрых, ориентировочных расчетов ΔH_{v_b} . Величина ΔZ_{v_b} при этом обычно приравнивается единице. В такой форме соотношение (6.15.3) называют уравнением Джикалоне [26]. Проверки показывают, что это уравнение обычно дает завышенные на несколько процентов значения ΔH_{v_b} . Для повышения точности уравнения Джикалоне в работах [23, 41] предлагается использовать корректирующие члены, однако лучшие результаты могут быть достигнуты, если применяются соотношения, рассматриваемые ниже.

Метод Риделя. Ридель [78] несколько модифицировал уравнение (6.15.3), предположив, что

$$\Delta H_{v_b} = 1,093RT_c \left[T_{b_r} \frac{(\ln P_c - 1)}{0,930 - T_{b_r}} \right] \quad (6.15.4)$$

При проверке метода Риделя (табл. 6.3) погрешности расчета почти всегда составляли меньше 2 %.

Метод Чена. Чен [13] скомбинировал уравнение (6.13.3) и подобное ему выражение Питцера и др., получив соотношение между ΔH_v , P_{vp_r} и T_r и избавившись при этом от фактора ацентричности. В записи для нормальной точки кипения это выражение имеет вид

$$\Delta H_{v_b} = RT_c T_{b_r} \frac{3,978T_{b_r} - 3,938 + 1,555 \ln P_c}{1,07 - T_{b_r}} \quad (6.15.5)$$

ТАБЛИЦА 6.3. Сравнение расчетных и экспериментальных значений ΔH_{v_b}

Класс соединений	Среднее отклонение, %				
	число соединений	уравнение Джикалоне (6.15.3)	уравнение Риделя (6.15.4)	уравнение Чена (6.15.5)	уравнение Ветере (6.15.6)
Насыщенные углеводороды	22	2,9	0,9	0,4	0,4
Ненасыщенные углеводороды	8	2,4	1,4	1,2	1,2
Циклопарафины и ароматические углеводороды	12	1,1	1,3	1,2	1,1
Спирты	7	3,6	4,0	4,0	3,8
Азот- и серусодержащие органические соединения	10	1,6	1,7	1,7	1,9
Галогенпроизводные органические соединения	10	1,3	1,6	1,5	1,5
Инертные газы	5	8,4	2,1	2,2	2,5
Азот- и серусодержащие неорганические соединения	4	3,0	2,7	2,7	2,1
Неорганические галогениды	4	0,6	1,4	1,4	0,9
Оксиды	6	6,9	4,4	4,9	4,6
Другие полярные соединения	6	2,2	1,5	1,8	1,6
Всего	94	2,8	1,8	1,7	1,6

Результаты проверки этой корреляции даны в табл. 6.3. По точности она подобна уравнению Риделя (6.15.4). Чен провел более широкую проверку, сравнив расчетные значения ΔH_{v_b} с литературными данными для 169 веществ. Средняя погрешность расчета составила 2,1 %.

Метод Ветере. Основываясь на соотношении Фроста—Колкуорфа для давления паров, Ветере с помощью регрессионного анализа данных по ΔH_{v_b} получил значения численных констант и предложил соотношение, похожее на уравнение Чена:

$$\Delta H_{v_b} = RT_c T_{b_r} \frac{0,4343 \ln P_c - 0,68859 + 0,89584 T_{b_r}}{0,37691 - 0,37306 T_{b_r} + 0,14878 P_c^{-1} T_{b_r}^{-2}} \quad (6.15.6)$$

где P_c выражено в физических атмосферах, а T_c — в кельвинах.

Как следует из табл. 6.3, это эмпирическое уравнение способно давать хорошие результаты: погрешность расчета обычно составляет менее 2 %.

Другие методы. Известны также другие методы расчета ΔH_{v_b} . Ни один из них не имеет существенных преимуществ по сравнению с рассмотренными выше. Миллер [53] использовал раннюю версию уравнения Риделя—Планка—Миллера для определения Φ , а затем с помощью аппроксимации $\Delta Z_{v_b} \approx 1 - 0,97/P_c T_{b_r}$ получил выражение для расчета ΔH_{v_b} через T_{b_r} и P_c , которое сложнее уравнений (6.15.4) — (6.15.6), а результаты дают похожие.

Ибрагим и Кулоор [37] предложили две корреляции ΔH_{v_b} , в которых в качестве независимых переменных используется молекулярная масса или объем жидкости. Для различных гомологических рядов требуются специальные константы. Огден и Лильмеш [58] опубликовали похожее соотношение, в котором использовали среднеквадратичный радиус Альтенбурга, который отражает распределение массы в молекуле. Прокопио и Су [72] обработали регрессионным методом литературные значения ΔH_{v_b} с целью определения наилучших значений K и Y в выражении

$$\Delta H_{v_b} = KRT_c T_{b_r} \frac{(\ln P_c)(1 - P_c^{-1})^Y}{1 - T_{b_r}} \quad (6.15.7)$$

где P_c выражено в физических атмосферах, а T_c — в кельвинах. Рекомендованы значения $K = 1,024$ и $Y = 1,0$.

Уравнение (6.15.7) становится подобным некоторым другим корреляциям, упоминавшимся выше, если ΔZ_{v_b} принять равным $1 - P_c^{-1}$. Точность уравнения (6.15.7) такая же, как и уравнения Риделя (6.15.4). Висванат и Кулоор [91] использовали практически то же самое соотношение, предложив $Y = 0,69$ и $K = 1,02$. При $Y = 0$ и $K = 1,0$ уравнение (6.15.7) принимает вид уравнения Джикалоне.

Нарсимхан [56] выразил ΔH_{v_b} как функцию плотности, а Маккерди с Лейдлером [47] и Федорс [22] предложили аддитивно-групповые методы.

Сравнение расчетных значений ΔH_{v_b} с литературными данными. В табл. 6.3 представлены результаты сравнения значений ΔH_{v_b} , рассчитанных методами, описанными в этом разделе, с экспериментальными данными. Методы Риделя, Питцера—Чена и Ветере [уравнения (6.15.4) — (6.15.6)] удобны в использовании и в общем случае точны. Во всех случаях должны быть известны T_b , T_c и P_c .

Пример 6.10. Рассчитать теплоту парообразования пропионового альдегида при температуре кипения. Экспериментальное значение равно 6760 кал/моль [18].

Решение. Из приложения А имеем: $T_b = 321$ К; $T_c = 496$ К; $P_c = 47,0$ атм. Следовательно, $T_{b_r} = 0,647$.

Метод Риделя. По уравнению (6.15.4)

$$\Delta H_{v_b} = (1,093)(1,987)(496) \frac{(0,647)(\ln 47,0 - 1)}{0,930 - 0,647} = 70,20 \text{ кал/моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{7020 - 6760}{6760} 100 = 3,8\%$$

Метод Джикалоне. Полагая $\Delta Z_{v_b} = 1,0$, по уравнению (6.15.3) получаем:

$$\Delta H_{v_b} = (1,987) (496) \left(\frac{0,647 \ln 47,0}{1 - 0,647} \right) = 6950 \text{ кал/моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{6950 - 6760}{6760} 100 = 2,9\%$$

Метод Чена. По уравнению (6.15.5)

$$\begin{aligned} \Delta H_{v_b} &= \frac{(1,987) (496) (0,647) [(3,978) (0,647) - 3,938 + 1,555 \ln 47,0]}{1,07 - 0,647} = \\ &= 6970 \text{ кал/моль} \\ \text{Погрешность} &= \frac{6970 - 6760}{6760} 100 = 3,1\% \end{aligned}$$

Метод Ветере. По уравнению (6.15.6)

$$\begin{aligned} \Delta H_{v_b} &= (1,987) (496) (0,647) \cdot \frac{0,4343 \ln 47,0 - 0,68859 + (0,89854) (0,647)}{0,37691 - (0,37306) (0,647) +} \\ &\quad + (0,14878) (47,0)^{-1} (0,647)^{-2} \\ &= 6960 \text{ кал/моль} \\ \text{Погрешность} &= \frac{6960 - 6760}{6760} 100 = 3,0\% \end{aligned}$$

6.16. ЗАВИСИМОСТЬ ΔH_v ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Теплота парообразования уменьшается с температурой и равняется нулю в критической точке. На рис. 6.9 представлены типичные данные для нескольких соединений. Конфигурация этих кривых соответствует большинству других данных по теплотам парообразования. Характер изменения ΔH_v с температурой может быть выяснен с помощью любого из выражений для ψ , представленных в табл. 6.2, хотя при этом отдельно должна быть рассмотрена зависимость ΔZ_v от температуры.

Для корреляции ΔH_v с T широко используется соотношение Ватсона [75]

$$\Delta H_{v_2} = \Delta H_{v_1} \left(\frac{1 - T_{r_2}}{1 - T_{r_1}} \right)^n \quad (6.16.1)$$

где индексы 1 и 2 относятся к температурам 1 и 2. В большинстве случаев значение n принимают равным 0,375 или 0,38 [88]. Сильверберг и Венцель [79] нашли, что n меняется от вещества к веществу. Для 44 жидкостей среднее значение n составило 0,378. Для параводорода, однако, $n = 0,237$, а для уксусного альдегида $n = 0,589$. Предпринимались попытки установить корреляцию n с T_c , P_c , фактором ацентричности, параметром растворимости и многими другими параметрами, но никаких устойчивых тенденций связи проследить не удалось. Висванат и Кулоор тоже интересовались этой проблемой [92].

Рекомендуется считать n константой, равной 0,38. Для инженерных применений это значение в диапазоне между T_b и T_c дает удовлетворительные результаты. Ниже T_b теплота парообразования в действительности возрастает с уменьшением температуры более интенсивно, чем это предсказывается при использовании постоянного значения n^1 .

¹⁾ В разделе 5.8 эта тема рассматривается несколько подробнее и предлагаются методика, которая связывает низкотемпературные значения теплот парообразования с теплоемкостью жидкости.

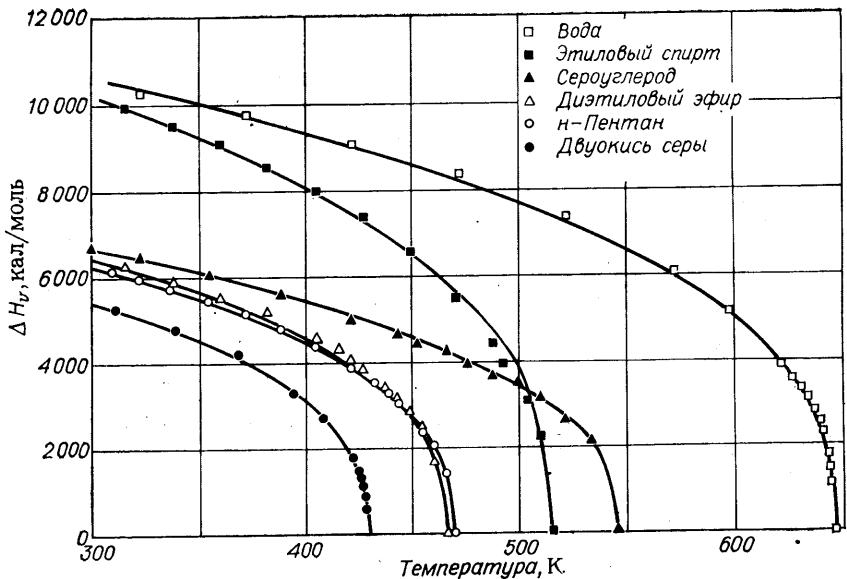


Рис. 6.9. Термогата парообразования.

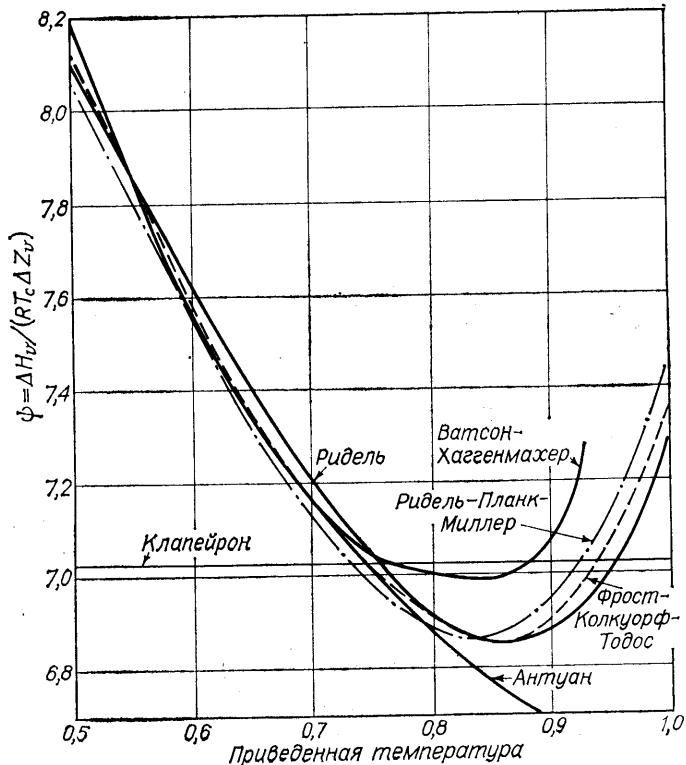


Рис. 6.10. Сравнение соотношения Ватсона с уравнениями для расчета Φ .

Согласно уравнению Ватсона, значение ΔH_v уменьшается с увеличением температуры. Авторы этой книги построили график зависимости $\psi = \Delta H_v/(RT_c \Delta Z_v)$ для этилбензола, представленный на рис. 6.10, с целью иллюстрации соответствия результатов, полученных по уравнению Ватсона [(6.16.1 с $n = 0,38$)], значениям, рассчитанным по нескольким описанным ранее уравнениям для давления паров (см. табл. 6.2). Значение ΔZ_v для уравнения Ватсона определяли по уравнению Хаггенмакхера (6.4.2), которое при высоких приведенных температурах дает очень грубые результаты. На кривой, соответствующей расчету по Ватсону—Хаггенмакхеру, была выбрана базовая точка $T_{b_r} = 0,663$ для достижения соответствия со значением ψ , полученным по уравнению Фроста—Колкуорфа—Тодоса. Хотя и трудно прийти к определенным заключениям, однако ясно, что все соотношения, кроме уравнений Клапейрона и Антуана, дают минимум ψ при $T_r = 0,84$. Уравнение Клапейрона дает постоянное значение ψ , а уравнение Антуана неприменимо при приведенных температурах выше 0,75.

Фиш и Лильмеш [22a] предложили другой способ корреляции ΔH_v с T :

$$\Delta H_v = \Delta H_{v_b} \frac{T_r}{T_{b_r}} \frac{\chi + \chi^q}{1 + \chi^p} \quad (6.16.2)$$

где

$$\chi = \frac{T_{b_r}}{T_r} \frac{1 - T_r}{1 - T_{b_r}} \quad (6.16.3)$$

а параметры q и p будут иметь следующие значения:

	q	p
Жидкие металлы	0,20957	-0,17467
Квантовые жидкости ¹⁾	0,14543	0,52740
Неорганические и органические жидкости	0,35298	0,13856

¹⁾ Гелий, водород, дейтерий, неон.

По сравнению с уравнением (6.16.1) (при $n = 0,38$) уравнение (6.16.2) дает несколько меньшие значения ΔH_v при $T < T_b$ и несколько завышенные при $T > T_b$. Для жидких металлов и квантовых жидкостей уравнение (6.16.2) несколько точнее, чем уравнение (6.16.1), а для неорганических и органических жидкостей средняя погрешность расчета по этим уравнениям, согласно Фишу и Лильмешу, примерно одинакова.

6.17. ОБСУЖДЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ТЕПЛОТЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ, РЕКОМЕНДАЦИИ

Известны три методики расчета теплоты парообразования чистых жидкостей. Первая основана на уравнении (6.2.1) и требует определения dP_{vp}/dT либо по корреляции $P-V-T$ давление паров — температура (раздел 6.14), либо по конкретным данным о давлении паров (раздел 6.12). В обоих случаях приходится сначала рассчитывать ΔZ_v и только потом ΔH_v . Эта методика точна по существу, особенно если ΔZ_v получают по надежным $P-V-T$ корреляциям, которые описаны в гл. 3. Любые ее модификации могут быть запрограммированы для использования в машинных системах расчета свойств. Авторы этой книги рекомендуют уравнения Ли—Кеслера, Риделя, Фроста—Колкуорфа—Тодоса или Риделя—Планка—Миллера для использования во всем диапазоне существования жидкости, хотя погрешность расчетов возрастает вблизи точек плавления и критической.

Второй метод основан на использовании принципа соответственных состояний. Мы выбрали форму Питцера и др. как наиболее точную и удобную. Аналитический вид этого уравнения для ΔH_v представлен аппроксимацией (6.13.4). Корреляцию Питцера и др. рекомендовали для углеводородов также Томсон и Браун [88]. Для пользования ею необходимо иметь значения критической температуры и фактора ацентричности.

Третий метод определения ΔH_v описан в разделе 6.15, а в разделе 6.16 дано его сопоставление с температурными функциями Ватсона и Фиша—Лильмеша.

Каждая из трех методик является удовлетворительной, при этом все они дают приблизительно одинаковую погрешность для многих типов жидкостей и в широких интервалах температуры. Фиштайн [24] в специальном обзоре по методам расчета ΔH_v не рассматривал методик первого типа, о которых шла речь в начале раздела, но нашел, что методики двух последних типов по точности сравнимы между собой.

Точность всех упомянутых выше методов в специальных случаях может быть повышена. Халм и Стил [28, 29] модифицировали, например, корреляцию Питцера и др. применительно к полярным жидкостям при низких приведенных температурах.

Наконец, для всех корреляций, о которых идет речь, прямо или косвенно необходимы T_c и P_c . Хотя эти константы известны для многих газов и жидкостей (а для большинства других могут быть рассчитаны), все же возможны случаи, когда окажется более предпочтительным не использовать критические свойства. (Например, для некоторых высокомолекулярных веществ или для полигидроксилированных соединений весьма затруднительно установить надежные значения T_c и P_c). Тогда приходится определять энтропию парообразования по приближенному правилу, а затем вводить температурную поправку по Ватсону (см. раздел 6.16). Несколько правил определения энтропии парообразования описаны во втором издании этой книги [74]. Одно из наиболее известных правил было предложено Кистяковским [40]:

$$\frac{\Delta H_{v,b}}{T_b} = \Delta S_{v,b} = 8,75 + R \ln T_b \quad (6.17.1)$$

где T_b выражено в кельвинах, а $\Delta S_{v,b}$ — в кал/(моль · К).

Фиштайн [23] повысил точность уравнения (6.17.1), используя корректирующий член в виде множителя, который зависит от класса соединений. Позднее Ветере [90] предложил корреляцию $\Delta S_{v,b}$ в виде функции T_b и M . Соответствующие выражения даны в табл. 6.4. Значения $\Delta H_{v,b}$, рассчитанные по этим уравнениям, почти всегда не отличаются от экспериментальных данных более чем на $\pm 5\%$, а в большинстве случаев погрешность ниже 3 %.

Пример 6.11. Повторить пример 6.10, используя для расчета $\Delta S_{v,b}$ уравнение Ветере.

Решение. Из приложения А имеем: $T_b = 321$ К и $M = 58,08$. Применя второе уравнение из табл. 6.4, получаем:

$$\Delta S_{v,b} = 10,604 + 3,664 \lg 321 + 0,09354 \frac{321}{58,08} + 1,035 \cdot 10^{-3} \frac{321^2}{58,08} -$$

$$- 1,345 \cdot 10^{-6} \frac{321^3}{58,08} = 21,37 \text{ кал/(моль · К)}$$

Таким образом

$$\Delta H_{v,b} = (21,37) (321) = 6861 \text{ кал/моль}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{6861 - 6760}{6760} \cdot 100 = 1,5\%$$

Следует отметить, что до сих пор не был упомянут ни один из методов расчета ΔH_v относительно соответствующих значений теплот испарения эталонного (базового) вещества, для которого зависимость $\Delta H_v - T$ хорошо известна. На эту

ТАБЛИЦА 6.4. Уравнение Кистяковского в модификации Ветере

Значения $\Delta H_{v_b}/T_b = \Delta S_{v_b}$ выражены в кал/(моль·К), T_b — в кельвинах; M — молекулярная масса.

Тип соединения	Корреляция
Спирты, кислоты, метиламин	$\Delta S_{v_b} = 19,388 + 3,1269 \lg T_b - 6,1589 \frac{T_b}{M} + 0,035021 \frac{T_b^2}{M} - 5,1056 \cdot 10^{-5} \frac{T_b^3}{M}$
Другие полярные соединения ¹⁾	$\Delta S_{v_b} = 10,604 + 3,664 \lg T_b + 0,09354 \frac{T_b}{M} + 1,035 \cdot 10^{-3} \frac{T_b^2}{M} - 1,345 \cdot 10^{-6} \frac{T_b^3}{M}$
Углеводороды	$\Delta S_{v_b} = 13,91 + 3,27 \lg M + 1,55 \times \frac{[T_b - (263M)^{0,581}]^{1,037}}{M}$

¹⁾ Для сложных эфиров рассчитанные значения ΔS_{v_b} следует умножить на 1,03.

тему много писали Отмер [61, 65], а также Лю [45], Дас и Кулоор [20]. Однако такие сравнительные методы, несмотря на удобство их использования и точность, не обладают видимыми преимуществами по сравнению с другими расчетными методами, о которых шла речь в этой главе.

6.18. ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ

Изменение энталпии при отвердевании или плавлении обычно называют теплотой плавления. Теплота плавления зависит от кристаллической структуры вещества в твердой фазе. До сих пор попытки получить какие-либо обобщенные корреляции оказались безуспешными. Для определения теплоты плавления ΔH_m может быть использовано уравнение Клаузиуса—Клапейрона, однако в этом случае необходимо иметь данные о зависимости температуры плавления от давления, которые редко имеются в распоряжении исследователя.

Сатра [83] и Макхеджи [55] разработали приближенный метод расчета ΔH_m на основе современной дырочной теории жидкостей, но результаты, полученные по их методу, плохо согласуются с экспериментом. Кучинский [42] связал теплоту плавления с модулем сдвига твердого тела. Он получил хорошее согласование теории с экспериментом для восьми металлов. Было также показано, что для одноатомных веществ энтропия плавления приблизительно равна газовой постоянной R [33]. Наилучшее теоретическое рассмотрение вопроса было сделано Бонди [11], который связал энтропию плавления молекулярных кристаллов с их структурой.

Из табл. 6.5 следует, что весьма трудно получить общую корреляцию теплоты плавления с другими физическими свойствами. Добавление метильной группы может приводить как к увеличению, так и к уменьшению значений ΔH_m . Сильно отличаются друг от друга величины теплот плавления для оптических изомеров и стереоизомеров. Различия в значениях теплот плавления ΔH_m и энтропий плавления ΔS_m разных веществ столь же велики, как и различия температур плавления, для которых не имеется каких-либо корреляций с другими свойствами. Дело представляется таким образом, что не существует простой зависимости

ТАБЛИЦА 6.5. Значения теплот и энтропий плавления простых углеводородов¹⁾

Соединение	T_m		M	ΔH_m		$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$ кал/(моль·К)	ΔH_{ϑ_b} , кал/г	$\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\vartheta_b}}$
	°C	K		кал/г	кал/моль			
Метан	-182,5	90,7	16,04	14,03	225	2,48	122	0,12
Этан	-183,3	89,9	30,07	22,73	683	7,60	117	0,19
Пропан	-187,7	85,5	44,09	19,10	842	9,85	102	0,19
<i>n</i> -Бутан	-138,4	134,8	58,12	19,17	1 114	8,26	92,1	0,21
Изобутан	-159,6	113,6	58,12	18,67	1 085	9,55	87,6	0,21
<i>n</i> -Пентан	-129,7	143,5	72,15	27,81	2 006	13,98	85,4	0,33
Изопентан	-159,9	113,3	72,15	17,06	1 231	10,86	81,0	0,21
Неопентан	-16,6	256,6	72,15	10,79	779	3,03	75,4	0,14
<i>n</i> -Гексан	-95,4	177,8	86,17	36,14	3 114	17,51	80,0	0,45
2-Метилпентан	-153,7	119,5	86,17	17,41	1 500	12,55	77,1	0,23
2,2-Диметилбутан	-99,9	173,3	86,17	1,61	139	0,80	73,0	0,02
2,3-Диметилбутан	-128,5	144,7	86,17	2,25	194	1,34	75,7	0,03
<i>n</i> -Гептан	-90,6	182,6	100,2	33,47	3 350	18,37	75,6	0,44
2-Метилгексан	-118,3	155,0	100,2	21,91	2 195	14,16	73,1	0,30
3-Этилпентан	-118,6	154,6	100,2	22,78	2 283	14,77	73,8	0,31
2,2-Диметилпентан	-123,8	149,4	100,2	13,89	1 392	9,33	69,6	0,20
2,4-Диметилпентан	-119,2	154,0	100,2	16,32	1 635	10,62	70,4	0,23
3,3-Диметилпентан	-134,5	138,7	100,2	16,86	1 689	12,18	70,7	0,24
2,2,3-Триметилбу- тан	-24,9	248,3	100,2	5,39	540	2,18	69,0	0,08
<i>n</i> -Октан	-56,8	216,4	114,2	43,40	4 956	22,90	71,9	0,60
3-Метилгептан	-120,5	152,7	114,2	23,81	2 719	17,81	71,3	0,33
4-Метилгептан	-120,9	152,3	114,2	22,68	2 590	17,01	70,9	0,32
<i>n</i> -Нонан	-53,5	219,7	128,2	28,83	3 696	16,82	68,4	0,42
<i>n</i> -Декан	-29,6	243,6	142,3	48,24	6 865	28,18	66,0	0,73
<i>n</i> -Додекан	-9,6	263,6	170,3	51,69	8 803	33,40	61,3	0,84
<i>n</i> -Октадекан	28,2	301,4	254,4	57,65	14 660	48,66	51,5	1,12
<i>n</i> -Нонадекан	32,1	305,3	268,5	40,78	10 950	35,88	50,3	0,81
<i>n</i> -Эйкозан	36,8	310,0	282,5	59,11	16 700	53,87	48,8	1,21
Бензол	5,5	278,7	78,1	30,09	2 350	8,43	94,1	0,32
Толуол	-94,9	178,3	92,1	17,1	1 575	8,83	86,8	0,20
Этилбензол	-94,9	178,3	106,1	20,63	2 188	12,27	81,0	0,25
<i>o</i> -Ксиол	-25,1	248,1	106,1	30,61	3 250	13,10	82,9	0,37
<i>m</i> -Ксиол	-47,9	225,3	106,1	26,04	2 760	12,25	82,0	0,32

Соединение	T_m		M	ΔH_m		$\frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} = \frac{T}{T_m}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{v_b}^*$, кал/г	$\frac{\Delta H_m}{\Delta H_{v_b}}$
	°C	K		кал/г	кал/моль			
<i>n</i> -Ксиол	13,3	286,5	106,1	38,5	4 080	14,24	81,2	0,47
<i>n</i> -Пропилбензол	—99,5	173,7	120,1	16,97	2 040	11,74	76,0	0,22
Изопропилбензол	—96,0	177,2	120,1	14,15	1 700	9,59	74,6	0,19
1,2,3-Триметилбен- зол	—25,4	247,8	120,1	16,6	1 990	8,03	79,6	0,21
1,2,4-Триметилбен- зол	—43,8	229,4	120,1	25,54	3 070	13,4	78,0	0,33
1,3,5-Триметилбен- зол	—44,7	228,5	120,1	19,14	2 300	10,1	77,6	0,25
Циклогексан	6,5	279,7	84,1	7,57	637	2,28	85,4	0,09
Метилциклогексан	—126,5	146,7	98,1	16,4	1 610	10,97	77,2	0,21
Этилциклогексан	—111,3	160,9	112,2	17,73	1 930	12,00	73,9	0,24
1,1-Диметилцикло- гексан	—33,5	239,7	112,2	1,32	148	0,62	70,2	0,02
,2-Диметилцикло- гексан (цис-изо- мер)	—50,0	223,2	112,2	3,50	393	1,76	72,9	0,05
1,2-Диметилцикло- гексан (транс-изо- мер)	—88,1	185,1	112,2	22,34	2 507	13,54	71,7	0,31

¹⁾ Данные взяты в основном из работы Р. Р. Драйзбаха: R. R. Dreisbach, Physical Properties of Chemical Compounds, *Adv. Chem. Ser.*, ACS Monogr. 15 and 22, 1955, 1959.

между ΔH_m и температурой плавления. Данные табл. 6.5 демонстрируют относительное постоянство теплоты парообразования при нормальной температуре кипения. Отношение $\Delta H_m/\Delta H_{v_b}$, однако, меняется очень сильно: в таблице значения этого отношения колеблются от 0,02 до 1,12. Поскольку теплота парообразования увеличивается с уменьшением температуры, то отношение тепловых эффектов плавления и испарения при температуре плавления изменяется вероятно от 0,1 до 0,9.

6.19. ТЕПЛОТА СУБЛИМАЦИИ

Твердые вещества испаряются без плавления (сублимируют) при температурах ниже температуры тройной точки. Сублимация сопровождается увеличением энталпии, которое соответствует теплоте сублимации. Последняя определяется суммой теплот плавления и парообразования, даже если вещество не может существовать в жидкой фазе при данных температуре и давлении.

Наилучшим образом теплота сублимации ΔH_s может быть рассчитана на основе данных о давлении паров твердого вещества, если таковые имеются. В этом случае может быть использовано уравнение Клаузиуса—Клапейрона (6.2.1).

Только в немногих случаях давление сублимации в точке плавления известно с какой-то точностью. Оно может быть рассчитано с помощью методов определения давления паров жидкости (если известны T_b и T_c) путем экстраполяции данных до точки плавления. Однако такую методику нельзя рекомендовать для общего пользования, так как ни одна из корреляций по давлению паров не дает точных результатов в диапазоне очень низких давлений. Даже если бы были известны значения P_{vp} при T_m , необходимо иметь по крайней мере одно значение давления паров твердого вещества, чтобы рассчитать ΔH_s с помощью интегральной формы уравнения Клаузиуса—Клапейрона. Этим объясняется отсутствие полезных обобщенных методов определения теплоты сублимации по давлению паров.

Другая трудность обусловлена фазовыми переходами в пределах твердой фазы. Поскольку точка отвердевания является границей фазового перехода первого рода¹⁾ между паровым и твердым состояниями, твердое вещество может иметь некоторые характеристики, обычно присущие жидкости, например свободное вращение. Во многих случаях при значениях температур, несколько более низких, чем температура плавления, происходит еще один фазовый переход первого рода — от кристаллической структуры к аморфной. Теплоты плавления и сублимации для этих фаз твердого вещества имеют различные значения. Обычно данные по теплотам плавления и сублимации, приводимые в литературе, относятся к аморфному состоянию. Бонди [10] пришел к выводу, что корреляции ΔH_m и ΔH_s могли бы быть лучше, если бы они были получены на основании рассмотрения кристаллической фазы, т. е. при использовании самой низкой температуры фазового перехода первого рода. При этом имеет место наибольшая упорядоченность кристаллической структуры вещества. Фазовые переходы в твердом состоянии рассмотрены также в работе Престона и др. [71].

В некоторых случаях оказывается возможным определить теплоту сублимации по термохимическим данным, используя стандартные методы расчета. При этом необходимо иметь значения теплот образования твердого вещества и его паров. Для определения теплот сублимации неисследованных веществ такой метод чаще всего неприемлем, так как теплоты образования, приводимые в справочных таблицах, включают в себя экспериментальные значения теплот сублимации. Если известны энергии диссоциации твердой и газовой фаз, то можно рассматривать цикл, включающий сублимацию твердого вещества, диссоциацию газа и рекомбинацию элементов, из которых состоит твердое вещество.

Бонди [10] предложил аддитивно-групповой метод расчета ΔH_s при температурах, соответствующих фазовым переходам первого рода, для молекулярных кристаллов органических веществ и неорганических гидридов, пергалогенидов и перкарбонилов. Обычно минимальная температура фазового перехода первого рода немногим меньше температуры плавления. Для парафинов, например, обе температуры идентичны²⁾. Для других же веществ имеет место значительная разница. Так, циклогексан плавится при 6,5 °С, а его минимальная температура фазового перехода первого рода составляет —87 °С. Для расчета температур фазовых переходов первого рода не существует каких-либо общих методов. Метод Бонди — приближенный. Решая, какую групповую составляющую выбрать, во многих случаях надо проявлять большую осторожность.

Для инженерных целей можно, в конце концов, рассчитывать теплоту сублимации грубо как сумму ΔH_v и ΔH_m , определив их предварительно порознь. Теплота плавления составляет обычно четверть этой суммы. Поэтому результаты могут оказаться неплохими даже при грубом определении ΔH_m .

1) Фазовый переход первого рода характеризуется тем, что происходит скачкообразное изменение значений объема, энталпии и энтропии фаз, находящихся в равновесии. К фазовым переходам первого рода относятся парообразование и плавление. Переходы второго рода встречаются значительно реже и характеризуются тем, что в этом случае значения объема, энталпии и энтропии от фазы к фазе меняются непрерывно, а теплоемкости и коэффициенты сжимаемости — скачкообразно.

2) Исключение составляет *n*-бутан (температура плавления 135 К, температура фазового перехода первого рода около 107 К).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a — константа в уравнении (6.4.3); константа Ван-дер-Ваальса
 A — константа в уравнениях (6.3.1), (6.4.4), (6.5.1), (6.6.1), (6.7.1); параметр корреляции Тека — Стила [уравнение (6.8.1)]
 A^+ — константа в уравнении (6.5.4), определяемая уравнением (6.5.5)
 b — константа в уравнении (6.4.3)
 B — константа в уравнениях (6.3.1), (6.4.4), (6.5.1), (6.6.1), (6.7.1)
 B^+ — константа в уравнении (6.5.4), определяемая уравнением (6.5.5)
 C — константа в уравнении (6.3.1), (6.4.4), (6.5.1), (6.6.1), (6.7.1)
 C^+ — константа в уравнении (6.5.4), определяемая уравнением (6.5.5)
 D — константа в уравнениях (6.5.1), (6.6.1), (6.7.1)
 D^+ — константа в уравнении (6.5.4), определяемая уравнением (6.5.5)
 $E_i(x)$ — полином Чебышева [уравнение (6.9.3)]
 $f^{(0)}, f^{(1)}$ — функции приведенной температуры в уравнении (6.2.6), определяемые уравнениями (6.2.7) и (6.2.8)
 G — параметр в уравнении (6.7.2), определяемый уравнением (6.7.3)
 h — параметр, определяемый уравнением (6.2.5)
 ΔH_m — теплота плавления, кал/моль
 ΔH_v — теплота парообразования, кал/моль; ΔH_{vb} — при T_b
 ΔH_s — теплота сублимации, кал/моль
 k — параметр в уравнении (6.7.2), определяемый уравнением (6.7.4)
 K — константа в уравнении (6.15.7)
 n — показатель степени в уравнении (6.16.1); обычно выбирают $n = 0,38$
 P — давление, атм; $P_r = P/P_c$
 P_c — критическое давление, атм
 P_{vp} — давление паров; $P_{vp} = P_{vp}/P_c$
 Q — параметр, определяемый уравнением (6.5.5)
 R — универсальная газовая постоянная, равная 1,987 кал/(моль · К)
 ΔS_v — энтропия парообразования, кал/(моль · К); $\Delta S^{(0)}$ и $\Delta S^{(1)}$ — параметры Питцера в уравнении (6.13.2)
 T — температура, К; $T_r = T/T_c$; T_b — нормальная температура кипения; T_m — температура плавления
 T_c — критическая температура, К
 ΔU_v — внутренняя энергия парообразования, кал/моль
 V — мольный объем, см³/моль; V_g — для насыщенного пара; V_L — для насыщенной жидкости
 V_c — критический мольный объем, см³/моль
 ΔV_v — изменение мольного объема при парообразовании, см³/моль
 x — температурная функция в уравнении (6.9.2)
 $Z = PV/RT$ — коэффициент сжимаемости; Z_g или Z_{SV} — для насыщенного пара;
 Z_L или Z_{SL} — для насыщенной жидкости
 $\Delta Z_v = Z_g - Z_L$; ΔZ_{vb} — при нормальной температуре кипения
 Z_c — критический коэффициент сжимаемости

Греческие

- α — параметр в уравнении (6.5.2)
 α_c — коэффициент Риделя при T_c
 δ_T — параметр в уравнении (6.12.1)
 χ — температурный параметр, определяемый уравнением (6.16.3)
 $\psi = \Delta H_v/(RT_c \Delta Z_v)$
 Ψ_b — параметр, определяемый уравнением (6.5.7)
 ω — фактор ацентричности

ЛИТЕРАТУРА

1. Abrams, D. S., H. A. Massaldi, and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13: 259 (1974). 2. Ambrose, D.: «Vapor-Pressure Equations», *Nat. Phys. Lab. Rep. Chem.*, 19, November 1972. 3. Ambrose, D., B. E. Broderick and R. Townsend: *J. Chem. Soc.*, 1967A: 633. 4. Ambrose, D., J. F. Counsell, and A. J. Davenport: *J. Chem. Thermodyn.*, 2: 283 (1970). 5. Ambrose, D., and C. H. S. Sprake: *J. Chem. Soc.*, 1971A: 1263. 6. Ambrose, D., C. H. S. Sprake, and R. Townsend: *J. Chem. Thermodyn.*, 6: 693 (1974). 7. Antoine, C.: *C. R.*, 107: 681, 836 (1888). 8. «ASHRAE Handbook for Thermodynamic Properties», 1972a, table 45; data from York Division of Borg Warner, Inc., unpublished. 9. Bondi, D. L., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, 5: 289 (1960). 10. Bondi, A.: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 371 (1963).
11. Bondi, A.: *Chem. Rev.*, 67: 565 (1967). 12. Bondi, A., R. B. McConaughay: Estimation of Vapor Pressures for Pure Hydrocarbons with 5 to 30 Carbon Atoms, paper

presented at 27th Midyear Meet., Am. Pet. Inst., San Francisco, May 1962. 13. Boublík, T., V. Fried, and E. Halá: «The Vapor Pressures of Pure Substances», Elsevier, New York, 1973. 14. Calingaert, C., and D. S. Davis: *Ind. Eng. Chem.*, 17: 1287 (1925). 15. Carruth, G. F., and R. Kobayashi: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11: 509 (1972). 16. Chen, N. H.: *J. Chem. Eng. Data*, 10: 207 (1965). 17. Clenshaw, C. W.: *Computer J.*, 2: 170 (1960); C. W. Clenshaw and J. G. Hayes: *J. Inst. Math. Appl.*, 1: 164 (1965). 18. Counsell, J. F., and D. A. Lee: *J. Chem. Thermodyn.*, 4: 915 (1972). 19. Cox, E. R.: *Ind. Eng. Chem.*, 15: 592 (1923). 20. Das, T. R., and N. R. Kuloor: *Hydrocarbon Process.*, 47 (2): 137 (1968).

21. Dreisbach, R. R.: «Pressure-Volume-Temperature Relationships of Organic Compounds», 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1952. 22. Fedors, R. F.: *Polym. Eng. Sci.*, 14: 147 (1974). 22a. Fish, L. W., and J. Lielmezs: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 14: 248 (1975). 23. Fishtinge, S. H.: *Ind. Eng. Chem.*, 55 (4): 20 (1963), 55 (5): 49 (1963), 55 (6): 47 (1963); *Hydrocarbon Process. Pet. Refiner.*, 42 (10): 143 (1963). 24. Fishtinge, S. H.: *Hydrocarbon Process.*, 45 (4): 173 (1966). 25. Frost, A. A., and D. R. Kalkwarf: *J. Chem. Phys.*, 21: 264 (1953). 26. Giacalone, A.: *Gazz. Chim. Ital.*, 81: 180 (1951). 27. Hagenmacher, J. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 68: 1633 (1946). 28. Halm, R. L.: Ph. D. thesis, Syracuse University, N. Y., 1968. 29. Halm, R. L., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 13: 351 (1967). 30. Hamrin, C. E., Jr., and G. Thodos: *J. Chem. Phys.*, 35: 899 (1961).

31. Harlacher, E. A., and W. G. Braun: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9: 479 (1970). 32. Helgeson, N. L., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 47 (1967). 33. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 34. Hobson, M., and J. H. Weber: *AIChE J.*, 2: 354 (1956). 35. Hobson, M., and J. H. Weber: *Petrol. Process.*, 12 (8): 43 (1957). 36. Hooper, E. D., and J. Joffee: *J. Chem. Eng. Data*, 5: 155 (1960). 37. Ibrahim, S. H., and N. R. Kuloor: *Chem. Eng.*, 74 (12): 147 (1967). 38. Karapetyants, M. Kh., and K. Ch'ung: *Ssu Ch'uan Ta Hsueh Hsueh Pao-Tzu Ju K' o Hsueh*, 1958: 91; *Chem. Abstr.*, 53: 17613 (1959). 39. King, M. B., and H. Al-Najjar: *Chem. Eng. Sci.*, 29: 1003 (1974). 40. Kistiakowsky, W. Z.: *Phys. Chem.*, 107: 65 (1923).

41. Klein, V. A.: *Chem. Eng. Prog.*, 45: 675 (1949). 42. Kuczinski, G. C.: *J. Appl. Phys.*, 24: 1250 (1953). 43. Lee, B. I., and M. G. Kesler: *AIChE J.*, 21: 510 (1975). 44. Lu, B. C.-Y.: *Can. J. Chem. Eng.*, 38: 33 (1960). 45. Lu, B. C.-Y.: *Can. J. Chem. Eng.*, 42: 123 (1964). 46. Lydersen, A. L., R. A. Greenkorn, and O. A. Hougen: Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids, *Univ. Wisconsin, Coll. Eng., Eng. Exp. Sta. Rep.* 4, Madison, Wis., October 1955. 47. McCurdy, K. G., and K. J. Laidlow: *Can. J. Chem.*, 41: 1867 (1963). 48. McKay, R. A., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 5: 21 (1960). 49. Miller, D. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2: 68 (1963). 50. Miller, D. G. (also discussion by G. Thodos): *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2: 78, 80 (1963).

51. Miller, D. G.: *Ind. Eng. Chem.*, 56 (3): 46 (1964). 52. Miller, D. G.: *J. Phys. Chem.*, 68: 1399 (1964). 53. Miller, D. G.: Personal communication, April 1964. 54. Miller, D. G.: *Univ. California Rad. Lab. Rep.* 14115-T, Apr. 21, 1965, *J. Phys. Chem.*, 69, 3209 (1965). 55. Mukherjee, N. R.: *J. Chem. Phys.*, 19: 502, 1431 (1951). 56. Narasimhan, G.: *Br. Chem. Eng.*, 10 (4): 253 (1965), 12 (6): 897 (1967). 57. Narasimhan, G.: *Can. J. Chem. Eng.*, 45: 230 (1967). 58. Ogden, J. M., and J. Lielmezs: *AIChE J.*, 15: 469 (1969). 59. Othmer, D. F.: *Ind. Eng. Chem.*, 32: 841 (1940). 60. Othmer, D. F.: *Ind. Eng. Chem.*, 34: 1072 (1942).

61. Othmer, D. F., and H.-T. Chen: *Ind. Eng. Chem.*, 60 (4): 39 (1968). 62. Othmer, D. F., and H. N. Huang: *Ind. Eng. Chem.*, 57 (10): 42 (1965). 63. Othmer, D. F., P. W. Maurer, C. J. Molinary, and R. C. Kowalski: *Ind. Eng. Chem.*, 49: 125 (1957). 64. Othmer, D. F., and E.-S. Yu: *Ind. Eng. Chem.*, 60 (1): 23 (1968). 65. Othmer, D. F., and D. Zudkevitch: *Ind. Eng. Chem.*, 51: 791 (1959). 66. Pasek, G., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, 7: 21 (1962). 67. Passut, C. A., and R. P. Danner: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 70 (140): 30 (1974). 68. Pitzer, K. S., D. Z. Lippmann, R. F. Curl, C. M. Huggins, and D. E. Petersen: *J. Am. Chem. Soc.*, 77: 3433 (1955). 69. Plank, R., and L. Riedel: *Ing. Arch.*, 16: 255 (1948). 70. Plank, R., and L. Riedel: *Tex. J. Sci.*, 1: 86 (1949).

71. Preston, G. T., E. W. Funk, and J. M. Prausnitz: *J. Phys. Chem.*, 75: 2345 (1971). 72. Procopio, J. M., and G. J. Su: *Chem. Eng.*, 75 (12): 101 (1968). 73. Rehberg, C. E.: *Ind. Eng. Chem.*, 42: 829 (1950). 74. Рид Р., Шерпуд Р.: Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. Л.: «Химия», 1971. 75. Reynes, E. G., and G. Thodos: *AIChE J.*, 8: 357 (1962). 76. Reynes, E. G., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1: 127 (1962). 77. Riedel, L.: *Chem. Ind. Tech.*, 26: 83 (1954). 78. Riedel, L.: *Chem. Ind. Tech.*, 26: 679 (1954). 79. Silverberg, P. M., and L. A. Wenzel: *J. Chem. Eng. Data*, 10: 363 (1965). 80. Smith, C. H., and G. Thodos: *AIChE J.*, 6: 569 (1960). 80a. Smith, G., J. Winnick, D. S. Abrams, and J. M. Prausnitz: *Can. J. Chem. Eng.*, in press, 1976.

81. Sonidak, N. E., and G. Thodos: *AIChE J.*, 2: 347 (1956). 82. Stearns, W. V., and E. M. George: *Ind. Eng. Chem.*, 35: 602 (1943). 83. Sutra, G.: *C. R.*, 233: 1027, 1186 (1951). 84. Thek, R. E., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 12: 599 (1966). 13: 626 (1967). 85. Thomas, L. H., and H. Smith: *J. Appl. Chem.*, 20 (1): 33 (1970). 86. Thomson, G. W.: *Chem. Rev.*, 88: 1 (1946). 87. Thomson, G. W.: «Techniques of Organic Chemistry», A. Weissberger (ed.), 3d ed., vol. I, pt 1, p. 473, Interscience, New York, 1959. 88. Thompson, W. H., and W. G. Braun: 29th Midyear Meet., Am. Pet. Inst., Div. Refining, St. Louis, Mo., May 11, 1964, prep. 06-64. 89. Vetere, A.: New Generalized Correlations for Enthalpy of Vaporization of Pure Compounds, Laboratori Ricerche Chimica Industriale, SNAM PROGETTI, San Donato Milanese, 1973. 90. Vetere, A.: Modification of the

Kistlakowsky Equation for the Calculation of the Enthalpies of Vaporization of Pure Compounds, Laboratori Ricerche Chimica Industriale, SNAM PROGETTI, San Donato Milanese, 1973.

91. Viswanath, D. S., and N. R. Kuloor: *J. Chem. Eng. Data*, 11: 69, 544 (1966).
92. Viswanath, D. S., and N. R. Kuloor: *Can. J. Chem. Eng.*, 45: 29 (1967). 93. Watson, K. M.: *Ind. Eng. Chem.*, 35: 398 (1943). 94. Wilhoit, R. C., and B. J. Zwolinski: «Handbook of Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds», Texas A. & M University, Thermodynamics Research Center, College Station, 1971.

Глава 7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

7.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ И ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей главе описываются методы расчета теплоты образования, теплоемкости и энтропии (или энергии Гиббса) органических соединений в идеальногазовом состоянии.

Энталпия и теплоемкость идеального газа не являются функциями давления. Поэтому для этих свойств не имеет смысла устанавливать опорные значения давления. Для энтропии и энергии Гиббса опорное давление принято равным 1 атм. Теплота образования соединения ΔH_f° определяется, как изменение энталпии при постоянной температуре в реакции образования вещества из элементов в их стандартных состояниях. В такой схеме реакции принимается, что элементы первоначально находятся при температуре реакции, давлении 1 атм и в их наиболее устойчивой конфигурации, например двухатомный кислород — в состоянии идеального газа при температуре T , углерод — в форме графита и т. д. Обычно нет необходимости знать теплоты образования элементов, так как при расчете стандартной теплоты реакции, вследствие сохранения атомов, теплоты образования всех элементов компенсируют друг друга. Для реакций в общем виде



изменение стандартной теплоты образования продуктов реакции С и D из веществ А и В в стехиометрических количествах при условии, что исходные вещества и продукты реакции являются химически чистыми и находятся при температуре T и давлении 1 атм, дается уравнением

$$\begin{aligned} \Delta H_T^\circ = & c \Delta H_{fT}^\circ (C) + d \Delta H_{fT}^\circ (D) - \\ & - a \Delta H_{fT}^\circ (A) - b \Delta H_{fT}^\circ (B) \end{aligned} \quad (7.1.1)$$

Теплоты образования элементов в этом выражении не появляются (если А, В С или D являются элементами, то каждое значение ΔH_{fT}° приравнивается нулю).

Только теплоту образования приводят обычно для значения температуры 298 К. Для получения значения ΔH_f° при другой температуре следует пользоваться уравнением

$$\Delta H_{fT}^\circ = \Delta H_{f298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (7.1.2)$$

Здесь ΔC_p° — разность между теплоемкостями соединения и элементов, из которых оно состоит, причем каждый элемент находится в своем стандартном состоянии (как отмечено ранее) и теплоемкость каждого умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент.

Чтобы определить, как стандартные теплоты реакций изменяются с температурой, объединяют уравнения (7.1.1) и (7.1.2):

$$\Delta H_T^\circ = \sum_j v_j \Delta H_{f,298}^\circ(j) + \sum_j \int_{298}^T v_j C_p^\circ(j) dT \quad (7.1.3)$$

где v_j — стехиометрический коэффициент для каждого компонента (отрицательный для исходных веществ и положительный для продуктов реакции).

Таким образом, для определения ΔH_T необходимо знать $\Delta H_{f,298}^\circ$ и C_p° — идеальногазовые теплоемкости всех исходных веществ и конечных продуктов реакций¹⁾.

Энергия образования Гиббса $\Delta G_{f,T}^\circ$ определяется аналогично $\Delta H_{f,T}^\circ$, и стандартная энергия Гиббса для реакции ΔG_T° может быть записана в форме, подобной той, которая дается уравнением (7.1.1). Если не указано особо, то считается, что все исходные вещества и продукты реакции являются чистыми идеальными газами при температуре T и давлении 1 атм.

Кроме того, стандартная энтропия элементов и соединений S_T° также относится к состоянию чистого идеального газа при температуре T и давлении 1 атм. Эта энтропия связана с энтропией при абсолютной нулевой температуре, при которой достигается идеальное упорядоченное твердое состояние вещества. Можно ввести также понятие энтропии образования $\Delta S_{f,T}^\circ$, но для прямого определения этого свойства нет схемы расчета. При описании химических реакций вследствие сокращения при расчете энтропий элементов в стандартном состоянии можно использовать непосредственно S_T° . Например, для уравнения химической реакции в общем виде, приведенном выше

$$\Delta S_T^\circ = cS_T^\circ(C) + dS_T^\circ(D) - aS_T^\circ(A) - bS_T^\circ(B) \quad (7.1.4)$$

энтропия ΔS_T° может быть выражена через S_{298}° исходных и конечных продуктов реакции аналогично уравнению (7.1.3):

$$\Delta S_T^\circ = \sum_j v_j S_{298}^\circ(j) + \sum_j \int_{298}^T v_j C_p^\circ(j) d \ln T \quad (7.1.5)$$

И наконец, изменение стандартной энергии Гиббса для химической реакции можно выразить как

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (7.1.6)$$

где ΔH_T° и S_T° находятся по уравнениям (7.1.3) и (7.1.5).

7.2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Поскольку свойства, рассматриваемые в этой главе, являются свойствами идеального газа, то межмолекулярные силы не могут играть никакой роли в этих расчетах. По той же причине метод соответственных состояний, широко используемый в других главах, здесь неприменим. Все методы расчета C_p° , ΔH_f° , S° и ΔG_T° включают разновидности методов групповых составляющих, основанные на анализе структуры молекулы. Бенсон [4], а также Бенсон и Басс [5] приводят иерархию таких методов. Наиболее простым являются те из них, которые оперируют только с составляющими атомов, образующих молекулу. Эти методы, бу-

¹⁾ Если некоторые из участников реакции являются элементами, то C_p° обозначает теплоемкость элемента в его стандартном состоянии; это состояние может не быть идеальногазовым (как, например, для углерода). В таких случаях должна быть известна теплоемкость элемента в его действительном стандартном состоянии.

дучи точными в случае определения молекулярной массы и вполне приемлемыми для расчета некоторых других свойств, например мольного объема жидкости в нормальной точке кипения, оказываются полностью неадекватными для расчета свойств, о которых идет речь в данной главе.

Немногим более сложными являются методы, в которых используются составляющие, характеризующие различные химические связи. Такие методики просты в использовании, но они дают только приблизительные результаты. В самом удачном методе назначаются составляющие для наиболее типичных радикалов, например $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$; простым суммированием составляющих групп, взятых из таблицы, можно рассчитать свойство в идеальногазовом состоянии.

В более сложных и обычно более точных методах выделяются атомные или молекулярные группы и принимаются во внимание ближайшие соседи этого атома или группы. Метод Бенсона и др., обсуждаемый ниже, показателен для такого подхода. Нет пределов для совершенствования методики учета соседства (окружения) атомов и групп. Можно учитывать соседство нескольких удаленных атомов (или групп), но обычно влияние соседей, разделенных более чем одним атомом, становится ничтожно малым. Исключением является гашение взаимодействие между углеродными атомами, разделенными двумя другими углеродными атомами.

Большинство методов расчета, описанных ниже, сочетают подходы, перечисленные ранее. Авторы сформулировали специальные правила по применению предложенных ими групповых составляющих, и для получения точных результатов следует выполнять эти правила.

7.3. ИДЕАЛЬНОГАЗОВАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Прежде чем попытаться вычислить теплоемкость, следует проверить, известны или нет уже такие значения. В приложении А приводятся константы эмпирического уравнения для расчета C_p° многих соединений:

$$C_p^{\circ} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (7.3.1)$$

где величина C_p° выражена в кал/(моль·К), T — в кельвинах.

Другим удобным источником сведений о теплоемкости C_p° являются таблицы JANAF [18] и книга Сталла и др. [33], в которых значения C_p° табулированы как функция температуры для нескольких сотен органических соединений. Пассю и Деннер [22], а также Хуанг и Доберт [17] приводят константы полиномиального уравнения четвертого порядка для многих углеводородов. Тихи и др. [3] также составили таблицы значений A , B , C и D [в уравнении (7.3.1)] для большого числа соединений. Ян и Мок [32] используют экспоненциальную температурную функцию для корреляции зависимости C_p° от температуры и приводят константы для многих углеводородов и неуглеводородов. Номограмма Тенса [34] позволяет быстро найти приближенные значения C_p° для парафинов.

Для вычисления C_p° можно воспользоваться и теоретическими методами при условии, что существуют достаточные спектроскопические данные, позволяющие выделить наиболее важные колебательные и вращательные частоты в спектре молекулы. Действительно, многие экспериментальные данные были получены не калориметрически, а вычислены по экспериментальным спектроскопическим данным.

Поступательные и внешние вращательные составляющие могут быть легко найдены из классической теории, а именно: в случае поступательного движения $C_p^{\circ} = 3/2R$, а в случае внешнего вращения $C_p^{\circ} = 8/2R$ для нелинейных и R для линейных молекул (R — универсальная газовая постоянная). Трудности выделения приемлемых колебательных и вращательных частот в широком температурном интервале привели к использованию более точных, но эмпирических методов расчета, основанных на применении составляющих групп или связей. Для иллюстрации сказанного в табл. 7.1 даны значения составляющих связей для вычисления теплоемкости C_p° при 298 К (величины S_{298}° и ΔH_f° обсуждаются ниже). Хотя не всегда можно описать некоторые типы молекул, например ацетилен, с помощью приведенных в табл. 7.1 связей, но зато расчет C_p° (298 К) производится быстро и, как

ТАБЛИЦА 7.1. Составляющие связей для расчета C_p° , S° и ΔH_f° при 298 К [4]

Связь	C_p° , кал/(моль·К)	S° , кал/(моль·К)	ΔH_f° , кал/моль	Связь	C_p° , кал/(моль·К)	S° , кал/(моль·К)	ΔH_f° , кал/моль
C—H	1,74	12,90	-3,83	O—H	2,7	24,0	-27,0
C—D	2,06	13,60	-4,73	O—D	3,1	24,8	-27,9
C—C	1,98	-16,40	2,73	O—Cl	5,5	32,5	9,1
C_d —H ¹⁾	2,6	13,8	3,2	O—O	4,9	9,1	21,5
C_d —C	2,6	-14,3	6,7	H—CO ³⁾	4,2	26,8	-13,9
ϕ —H ²⁾	3,0	11,7	3,25	C—CO	3,7	-0,6	-14,4
ϕ —C	4,5	-17,4	7,25	O—CO	2,2	9,8	-50,5
C—F	3,34	16,90		F—CO	5,7	31,6	
C_d —F	4,6	18,6		Cl—CO	7,2	35,2	-27,0
C—Cl	4,64	19,70	-7,4	C—N	2,1	-12,8	9,3
C_d —Cl	5,7	21,2	-0,7	N—H	2,3	17,7	-2,6
C—Br	5,14	22,65	2,2	C—S	3,4	-1,5	6,7
C_d —Br	6,3	24,1	9,7	S—H	3,2	27,0	-0,8
C—I	5,54	24,65	14,1	S—S	5,4	11,6	
C_d —I	6,7	26,1	21,7	(NO ₂)—O	...	43,1	-3,0
C—O	2,7	-4,0	-12,0	(NO)—O		35,5	9,0

1) C_d — четырехвалентная группа $\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$.

2) ϕ — шестивалентное ароматическое ядро.

3) H—CO — связь между водородом и углеродом карбонильной группы.

правило, с удовлетворительной точностью. В табл. 7.5 сравниваются рассчитанные и литературные значения C_p° . Применение метода показано в примере 7.1.

Пример 7.1. Используя табл. 7.1, вычислить идеальногазовую теплоемкость этилацетата при 298 К.

Решение. По табл. 7.1 имеем:

$$C_p^\circ = 8(C—H) + (C—CO) + (O—CO) + (C—O) + (C—C) = 8(1,74) + 3,7 + 2,2 + 2,7 + 1,98 = 24,5 \text{ кал/(моль·К)}$$

Сталл [33] приводит для этой температуры значение 27,16 кал/(моль·К).

Метод Тинха, Дюрана и Рэмельху [35]. Это аддитивно-групповой метод расчета C_p° углеводородов, в котором используется уравнение

$$C_p^\circ = \sum_i n_i (A + B_1 e^{-C_1/T^{n_1}} - B_2 e^{-C_2/T^{n_2}}) \quad (7.3.2)$$

Значения констант A_1 , B_1 , C_1 , n_1 , B_2 , C_2 и n_2 даны в табл. 7.2 для большого числа групп углеводородов. Функция, зависящая от температуры (в круглых скобках), определяется для каждой i -й группы, и результаты суммируются.

Уравнения (7.3.2) является модификацией более простой формы уравнения, предложенной ранее Яном и Моком [42], и дает, как правило, точные результаты. Тинх и др. провели широкое сравнение расчетных значений C_p° с экспериментальными для 42 углеводородов [1] и нашли, что погрешность в среднем меньше 0,5 %.

Метод иллюстрируется примером 7.2, а в табл. 7.5 приводится сравнение расчетных значений C_p° с литературными. Их таблицы следуют, что за исключением нескольких случаев, ошибка гораздо меньше 1 %.

Пример 7.2. Используя метод групповых составляющих Тинха и др., вычислить идеальногазовую теплоемкость изопрена (2-метил-1,3-бутадиен) при 800 К.

Решение.

$$C_p^{\circ} = (-\text{CH}_3) + \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \right) \text{C}=\text{CH}_2 + \left(\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right) \text{C}=\text{CH}_2$$

Для $-\text{CH}_3$ при 800 К по уравнению (7.3.2) и табл. 7.2:

$$-\text{CH}_3 = 4,7366 + 20,4410 \exp \left(\frac{-1013,8229}{800^{1,0489}} \right) = 12,93$$

Далее

$$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \right) \text{C}=\text{CH}_2 = 1,6606 + 31,4786 \exp \left(\frac{-134,8699}{800^{0,8030}} \right) = 18,44$$

$$\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right) \text{C}=\text{CH}_2 = 4,9218 + 62,5821 \exp \left(\frac{-652,9594}{800^{0,9990}} \right) -$$

$$- 40,8819 \exp \left(\frac{-1013,8229}{800^{1,0489}} \right) = 16,04$$

Таким образом

$$C_p^{\circ} = 12,93 + 18,44 + 16,04 = 47,42 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К})$$

В работе [33] приводится значение 48,0 кал/(моль · К).

Метод Рихани и Дорэсвейми [26]. Другой аддитивно-групповой метод, применимый ко многим типам органических соединений, основан на уравнении

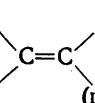
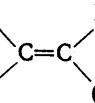
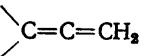
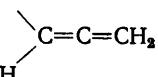
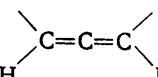
$$C_p^{\circ} = \sum_i n_i a_i + \sum_i n_i b_i T + \sum_i n_i c_i T^2 + \sum_i n_i d_i T^3 \quad (7.3.3)$$

где n_i — число групп типа i . Параметры a_i , b_i , c_i и d_i находятся по табл. 7.3. Метод можно применять для расчета C_p° циклических соединений (включая гетероциклы), но нельзя использовать для ацетиленовых соединений. Метод иллюстрируется примером 7.3, а в табл. 7.5 расчетные значения сравниваются с литературными. Погрешность, как правило, меньше 2—3 %.

Пример 7.3. Вычислить идеальногазовую теплоемкость 3-метилтиофена при 800 К, используя метод Рихани и Дорэсвейми.

ТАБЛИЦА 7.2. Групповые составляющие для расчета идеальногазовой теплоемкости по Тинху, Дюрану и Рэмелхоу [35]

Группа	<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>C</i> ₁	<i>n</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>C</i> ₂	<i>n</i> ₂
<i>Группы алифатических углеводородов</i>							
—CH ₃	4,7366	20,4410	1013,8229	1,0489	0	0	0
—CH ₂	3,0820	136,8702	788,7739	1,0380	120,3019	832,8313	1,0452
—C—H 	-0,6214	75,9952	601,8911	0,9953	61,3229	1013,8229	1,0489
—C— 	-2,4690	89,6797	733,9538	1,0396	81,7638	1013,8229	1,0489
=CH ₂	3,4382	15,3919	527,1308	0,9644	0	0	0
—C≡	2,4980	24,0973	1133,5426	1,0774	20,4410	1013,8229	1,0489
≡CH	1,6538	12,4458	21,3585	0,5	0	0	0
=C=	1,5307	36,4231	321,4962	0,9048	30,7839	527,1308	0,9644
H \\ C=CH ₂	1,6606	31,4786	134,8699	0,8030	0	0	0
\\ C=CH ₂	4,9218	62,5821	6 52,9594	0,9990	40,8819	1013,8229	1,0489

	-0,0015	102,8316	511,5828	0,9573	81,7638	1013,8229	1,0489
	2,6362	78,5993	874,4157	1,0464	61,3229	1013,8229	1,0489
 (цис)	3,1836	62,2851	1110,9532	1,0843	40,8819	1013,8229	1,0489
 (транс)	5,9189	60,2442	990,4639	1,0590	40,8819	1013,8229	1,0489
	7,5007	66,6656	578,8631	0,9870	40,8819	1013,8229	1,0489
	8,5582	49,9143	700,3515	1,0163	20,4410	1013,8229	1,0489
	8,0606	64,5906	949,4988	1,0596	40,8819	1013,8229	1,0489
<i>Группы ароматических углеводородов</i>							
	1,4345	10,8720	1174,9378	1,1387	0	0	0

Группа	<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>C</i> ₁	<i>n</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>C</i> ₂	<i>n</i> ₂
	1,3635	79,6089	1269,0479	1,1387	74,9247	986,1985	1,0928
	2,3297	47,6491	1587,2948	1,1915	43,4881	1174,9378	1,1387

Поправка на образование кольца

Трехчленное кольцо	—1,7223	30,1047	4304,6037	1,3222	32,9162	1237,7501	1,1173
Пятычленное кольцо, циклопентан	—5,5560	86,9988	1281,9257	1,1221	82,7124	545,5184	0,9912
Пятычленное кольцо, циклопентен	—2,3485	70,5966	1877,9329	1,1852	70,5846	813,0059	1,0604
Шестичленное кольцо, циклогексан	—1,8728	95,6365	4371,2289	1,3210	99,2549	545,5184	0,9912
Шестичленное кольцо, циклогексен	—4,7552	91,0076	972,7163	1,1001	87,0564	756,9254	1,0481

Поправка на разветвление в циклопарафинах

Разветвление в пятычленном кольце:							
простое	2,6826	102,9302	1040,8363	1,0906	104,7224	1062,1344	1,1013
двойное							
1,1 позиция	5,4945	115,3182	1362,2334	1,1394	122,2821	951,9636	1,0909
1, <i>цис</i> -2	5,1851	116,5713	1170,5749	1,1148	122,2821	951,9636	1,0909
1, <i>транс</i> -2	5,0336	117,2347	1084,4398	1,1022	122,2821	951,9636	1,0909
1, <i>цис</i> -3	5,0336	117,2347	1084,4398	1,1022	122,2821	951,9636	1,0909
1, <i>транс</i> -3	5,0336	117,2347	1084,4398	1,1022	122,2881	951,9636	1,0909
Разветвление в шестичленном кольце:							
простое	1,5560	112,8656	2470,4850	1,2344	113,1267	3061,5552	1,2706

двойное:

1,1 положение	4,5367	124,6332	3819,4942	1,3044	130,5289	2405,6012	1,2375
цис-1,2	3,6537	126,7920	2640,9182	1,2462	130,5289	2405,6012	1,2375
транс-1,2	2,9896	128,1617	2189,0807	1,2193	130,5289	2405,6012	1,2375
цис-1,3	4,7228	125,9625	3032,2880	1,2661	130,5289	2405,6012	1,2375
транс-1,3	3,8571	127,3311	2403,6929	1,2294	130,5289	2405,6012	1,2375
цис-1,4	3,8571	127,3311	2403,6929	1,2294	130,5289	2405,6012	1,2375
транс-1,4	3,4805	126,8064	2616,9819	1,2473	130,5289	2405,6012	1,2375

Поправка на разветвление в ароматических углеводородах

Двойное разветвление:

1,2 положение	2,2108	93,1940	1137,6065	1,1076	93,8766	1381,8801	1,1442
1,3 положение	0,4109	94,1667	1266,8220	1,1287	93,8766	1381,8801	1,1442
1,4 положение	1,0741	93,3095	1414,2979	1,1428	93,8766	1381,8801	1,1442

Тройное разветвление:

1,2,3 положение	3,2258	106,7469	1416,3668	1,1311	108,0631	1496,1894	1,1513
1,2,4 положение	3,7823	105,6478	1513,4331	1,1414	108,0631	1496,1894	1,1513
1,3,5 положение	1,4321	107,5030	1482,6086	1,1443	108,0631	1496,1894	1,1513

*Специальная поправка на несколько первых групп $-CH_2$ в нормальных рядах*Для первых трех $-CH_2$ в пара-финах:

первая $-CH_2$ 	-1,6075	59,4196	653,8562	0,9992	57,8390	779,2506	1,0174
первая и вторая $-CH_2$ 	-0,5942	74,1066	745,5631	1,0220	74,5838	694,6245	1,0053
первая, вторая и третья $-CH_2$ 	-0,3156	89,9889	750,0491	1,0258	91,2438	652,7659	0,9996

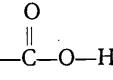
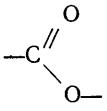
Продолжение

212

Группа	<i>A</i>	<i>B</i> ₁	<i>C</i> ₁	<i>n</i> ₁	<i>B</i> ₂	<i>C</i> ₂	<i>n</i> ₂
Для первых трех —CH ₂ в нормаль-							
ных алкилбензолах:							
первая —CH ₂	-0,6231	96,7804	972,3475	1,0980	95,8682	1115,4125	1,1162
первая и вторая —CH ₂	0,9122	110,6626	1065,8703	1,1084	112,1937	1014,5118	1,0997
первая, вторая и третья —CH ₂	1,1845	126,5265	1024,6444	1,1005	128,5645	943,4540	1,0870
Для первых двух —CH ₂ в нормаль-							
ныхmonoолеинах:							
первая —CH ₂	1,8693	64,0369	616,9205	0,9973	68,6181	313,8732	0,8983
первая и вторая —CH ₂	3,0142	78,5361	721,9341	1,0225	84,9976	352,8265	0,9180
Для первых двух —CH ₂ в нормаль-							
ных ацетиленах:							
первая —CH ₂	-1,9514	54,0869	333,3507	0,9005	49,9997	504,9147	0,9628
первая и вторая —CH ₂	-0,2389	66,9791	533,4160	0,9750	66,5609	510,4336	0,9686
Для первой —CH ₂ вне кольца в нормаль-							
альных алкилцикlopентанах							
Для первых двух —CH ₂ в алкиль-							
ной цепи в <i>n</i> -алкилциклогексанах							
первая —CH ₂	0,1936	128,1843	2165,9117	1,2143	128,8507	2097,6983	1,2081
первая и вторая —CH ₂	-0,5250	147,1091	1465,2225	1,1521	144,9198	1839,8190	1,1870

ТАБЛИЦА 7.3. Групповые составляющие для расчета идеальногазовой теплосъемки по Рихани и Дорэсвейми [26]

Группа	α	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$	$d \cdot 10^6$
<i>Группы алифатических углеодородов</i>				
$-\text{CH}_3$	0,6087	2,1433	-0,0852	0,01135
$-\text{CH}_2-$	0,3945	2,1363	-0,1197	0,002596
$=\text{CH}_2$	0,5266	1,8357	-0,0954	0,001950
$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \text{H}$	-3,5232	3,4158	-0,2816	0,008015
$-\overset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	-5,8307	4,4541	-0,4208	0,012630
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	0,2773	3,4580	-0,1918	0,004130
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	-0,4173	3,8857	-0,2783	0,007364
$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \diagdown & \diagup \\ \diagup & \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	-3,1210	3,8060	-0,2359	0,005504
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	0,9377	2,9904	-0,1749	0,003918
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	-1,4714	3,3842	-0,2371	0,006063
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array}$	0,4736	3,5183	-0,3150	0,009205
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2,2400	4,2896	-0,2566	0,005908
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2,6308	4,1658	-0,2845	0,007277
$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ \diagdown & \diagup \\ \diagup & \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \end{array}$	-3,1249	6,6843	-0,5766	0,017430

Группа	<i>a</i>	<i>b</i> · 10 ²	<i>c</i> · 10 ⁴	<i>d</i> · 10 ⁶
<i>Группы ароматических углеводородов</i>				
	-1,4572	1,9147	-0,1233	0,002985
	-1,3883	1,5159	-0,1069	0,002659
	0,1219	1,2170	-0,0855	0,002122
<i>Составляющие, обусловленные образованием кольца</i>				
Трехчленное кольцо	-3,5320	-0,0300	0,0747	-0,005514
Четырехчленное кольцо	-8,6550	1,0780	0,0425	-0,000250
Пятичленное кольцо:				
пентан	-12,2850	1,8609	-0,1037	0,002145
пентен	-6,8813	0,7818	-0,0345	0,000591
Шестичленное кольцо:				
гексан	-13,3923	2,1392	-0,0429	-0,001865
гексен	-8,0238	2,2239	-0,1915	0,005473
<i>Кислородсодержащие группы</i>				
-OH	6,5128	-0,1347	0,0414	-0,001623
-O-	2,8461	-0,0100	0,0454	-0,002728
	3,5184	0,9437	0,0614	-0,006978
	1,0016	2,0763	-0,1636	0,004494
	1,4055	3,4632	-0,2557	-0,006886
	2,7350	1,0751	0,0667	-0,009230
	-3,7344	1,3727	-0,1265	0,003789

Группа	<i>a</i>	<i>b</i> · 10 ²	<i>c</i> · 10 ⁴	<i>d</i> · 10 ⁶
<i>Азотсодержащие группы</i>				
—C≡N	4,5104	0,5461	0,0269	—0,003790
—N≡C	5,0860	0,3492	0,0259	—0,002436
—NH ₂	4,1783	0,7378	0,0679	—0,007310
〈 NH	—1,2530	2,1932	—0,1604	0,004237
〈 N—	—3,4677	2,9433	—0,2673	0,007828
N ↖ ↘	2,4458	0,3436	0,0171	—0,002719
—NO ₂	1,0898	2,6401	—0,1871	0,004750
<i>Серусодержащие группы</i>				
—SH	2,5597	1,3347	—0,1189	0,003820
—S—	4,2256	0,1127	—0,0026	—0,000072
S ↖ ↘	4,0824	—0,0301	0,0731	—0,006081
—SO ₃ H	6,9218	2,4735	0,1776	—0,022445
<i>Галогенсодержащие группы</i>				
—F	1,4382	0,3452	—0,0106	—0,000034
—Cl	3,0660	0,2122	—0,0128	0,000276
—Br	2,7605	0,4731	—0,0455	0,001420
—I	3,2651	0,4901	—0,0539	0,001782

ТАБЛИЦА 7.4. Групповые составляющие для расчета идеальногазовых свойств по Бенсону¹⁾

Группа ²⁾	ΔH_{f298}° , ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , ккал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
<i>Углеводородные группы</i>								
C—(C) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C) ₂ (H) ₂	—4,95	9,42	5,50	6,95	8,25	9,35	11,07	12,34
C—(C) ₃ (H)	—1,90	—12,07	4,54	6,00	7,17	8,05	9,31	10,05
C—(C) ₄	0,50	—35,10	4,37	6,13	7,36	8,12	8,77	8,76
C _d —(H) ₂	6,26	27,61	5,10	6,36	7,51	8,50	10,07	11,27
C _d —(C) (H)	8,59	7,97	4,16	5,03	5,81	6,50	7,65	8,45
C _d —(C) ₂	10,34	—12,7	4,10	4,61	4,99	5,26	5,80	6,08
C _d —(C _d) (H)	6,78	6,38	4,46	5,79	6,75	7,42	8,35	8,99
C _d —(C _d) (C)	8,88	—14,6	(4,40)	(5,37)	(5,93)	(6,18)	(6,50)	(6,62)
C _d —(C _d) ₂	4,6							
C _d —(C _B) (H)	6,78	6,4	4,46	5,79	6,75	7,42	8,35	8,99
C _d —(C _B) (C)	8,64	(—14,6)	(4,40)	(5,37)	(5,93)	(6,18)	(6,50)	(6,62)
C _d —(C _B) ₂	8,0							
C _d —(C _t) (H)	6,78	6,4	4,46	5,79	6,75	7,42	8,35	8,99
C _d —(C _t) (C)	8,53	...	4,40	5,37	5,93	6,18	6,50	6,62
C—(C _d) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C _d) ₂ (H) ₂	—4,29	(10,2)	(4,7)	(6,8)	(8,4)	(9,6)	(11,3)	(12,6)
C—(C _d) ₂ (C) ₂	1,16	...	3,57	5,98	7,51	8,37	9,00	9,02
C—(C _d) (C) ₃	1,68	(—34,72)	(3,99)	(6,04)	(7,43)	(8,26)	(8,92)	(8,96)
C—(C _d) (C) (H) ₂	—4,76	9,8	5,12	6,86	8,32	9,49	11,22	12,48

C—(C _d) (C ₂ (H)	—1,48	(—11,7)	(4,16)	(5,91)	(7,34)	(8,19)	(9,46)	(10,19)
C—(C _d) ₂ (C) (H)	—1,24	. . .	3,74	5,85	7,32	8,30	9,54	10,31
C—(C _t) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C _t) (C) (H) ₂	—4,73	10,3	4,95	6,56	7,93	9,08	10,86	12,19
C—(C _t) (C ₂ (H)	—1,72	(—11,2)	(3,99)	(5,61)	(6,85)	(7,78)	(9,10)	(9,90)
C—(C _B) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C _B) (C) (H) ₂	—4,86	9,3	5,84	7,61	8,98	10,01	11,49	12,54
C—(C _B) (C ₂ (H)	—0,98	(—12,2)	(4,88)	(6,66)	(7,90)	(8,75)	(9,73)	(10,25)
C—(C _B) (C) ₃	2,81	(—35,18)	(4,37)	(6,79)	(8,09)	(8,78)	(9,19)	(8,96)
C—(C _B) ₂ (C) (H)	—1,24	. . .	3,74	5,85	7,32	8,30	9,54	10,31
C—(C _B) ₃ (C) ₂	1,16	. . .	3,57	5,98	7,51	8,37	9,00	9,02
C—(C _B) (C _d) (H) ₂	—4,29	(10,2)	(4,7)	(6,8)	(8,4)	(9,6)	(11,3)	(12,6)
C _t —(H)	26,93	24,7	5,27	5,99	6,49	6,87	7,47	7,96
C _t —(C)	27,55	6,35	3,13	3,48	3,81	4,09	4,60	4,92
C _t —(C _d)	29,20	(6,43)	(2,57)	(3,54)	(3,50)	(4,92)	(5,34)	(5,50)
C _t —(C _B)	(29,20)	6,43	2,57	3,54	3,50	4,92	5,34	5,50
C _B —(H)	3,30	11,53	3,24	4,44	5,46	6,30	7,54	8,41
C _B —(C)	5,51	—7,69	2,67	3,14	3,68	4,15	4,96	5,44
C _B —(C _d)	5,68	—7,80	3,59	3,97	4,38	4,72	5,28	5,61
C _B —(C _t)	5,7	—7,80	3,59	3,97	4,38	4,72	5,28	5,61
C _B —(C _B)	4,96	—8,64	3,33	4,22	4,89	5,27	5,76	5,95
C _a	34,20	6,0	3,9	4,4	4,7	5,0	5,3	5,5

¹⁾ Данные заимствованы в основном из работ [4] и [6]. Некоторые значения $H_{f_{298}}^{\circ}$ взяты из работы [11]. Многие значения C_p° взяты из работы [20]. Авторы выражают признательность сотрудникам исследовательского центра Бельэр компании «Шелл Девелопмент» и в особенности д-ру П. Л. Чью, который представил недостающие значения и дополнительные данные по составляющим. Д-р С. В. Бенсон предоставил авторам новый список замеченных ошибок, который отражает отличия таблиц последнего варианта от оригинальных.

²⁾ C_d представляет собой атом углерода, соединенный с другим атомом углерода двойной связью. Он считается двухвалентным. 2-Пентен, например, будет иметь группы C—(C_d)(H)₂, C_d—(C) (H) дважды, C—(C_d) (C) (H)₂ и C—(C) (H)₃. C_t представляет собой атом углерода, соединенный с другим атомом углерода тройной связью. Он считается одновалентным. Например, пропин будет иметь группы C_t—(H), C_t—(C) и C—(C_t) (H)₂. C_B представляет собой атом углерода в ароматическом кольце. Он считается одновалентным. Например, n-этилтолуол будет иметь группы

C—(C) (H)₃, C—(C_B) (C) (H)₂, C—(C_B) (H)₃, две C_B—(C) и четыре C_B—(H). C_a представляет собой алленовую группу, т. е. $\text{C}=\text{C}=\text{C}$; концевые атомы углерода рассматриваются как нормальные атомы C_d. Например, 1,2-бутадиен будет иметь группы C_a, C_d—(H)₂, C_d—(C) (H) и C—(C_d) (H)₃.

Группа 2)	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$, ккал/моль	$S_f^{\circ}_{298}$, кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при						
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К	
<i>Поправки на группы, расположенные рядом</i>									
Алкан (гоп)	0,80								
Алкен (гоп)	0,50								
Цис	1,00 ³⁾	⁴⁾	-1,34	-1,09	-0,81	-0,61	-0,39	-0,26	
Орто	0,57	-1,61	1,12	1,35	1,30	1,17	0,88	0,66	
Кольцо (σ) ^{5, 6)}	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$, ккал/моль	$\Delta S_f^{\circ}_{298}$, кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при						
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К	
<i>Поправки для циклических соединений</i>									
Циклопропан (6)	27,6	32,1	-3,05	-2,53	-2,10	-1,90	-1,77	-1,62	
Циклопропен (2)	53,7	33,6							
Циклобутан (8)	26,2	29,8	-4,61	-3,89	-3,14	-2,64	-1,88	-1,38	
Циклобутен (2)	29,8	29,0	-2,53	-2,19	-1,89	-1,68	-1,48	-1,33	
Цикlopентан (10)	6,3	27,3	-6,5	-5,5	-4,5	-3,8	-2,8	-1,9	
Цикlopентен (2)	5,9	25,8	-5,98	-5,35	-4,89	-4,14	-2,93	-2,26	
Цикlopентадиен	6,0	28,0	-4,3						
Циклогексан (6)	0	18,8	-5,8	-4,1	-2,9	-1,3	1,1	2,2	
Циклогексен (2)	1,4	21,5	-4,28	-3,04	-1,98	-1,43	-0,29	0,08	
Циклогептан (1)	6,4	15,9							
Циклооктан (8)	9,9	16,5							
Нафталин	.	8,1							

Кислородсодержащие соединения

CO—(CO) (H)	—26,0	...	6,72	7,83	8,90	9,89	11,43	12,12
CO—(CO) (C)	—29,2	...	5,46	6,32	7,16	7,87	9,00	9,76
CO—(O) (C_d)	—32,5	...	5,97	6,7	7,41	8,02	8,87	9,36
CO—(O) (C_B)	—32,5	...	2,18	2,75	3,98	5,03	6,29	7,06
CO—(O) (C)	—35,1	4,78	5,97	6,70	7,40	8,02	8,87	9,36
CO—(O) (H)	—32,1	34,93	7,03	7,87	8,82	9,68	11,16	12,20
CO—(C_d) (H)	—31,7	...	7,03	7,87	8,82	9,68	11,16	12,20
CO—(C_B) ₂	—38,1	...	5,26	6,77	7,67	8,48	9,62	9,85
CO—(C_B) (C)	—30,9	...	5,68	6,92	7,70	8,36	9,39	9,76
CO—(C_B) (H)	—34,6	...	6,40	7,72	8,91	9,85	11,49	12,09
CO—(C) ₂	—31,4	15,01	5,59	6,32	7,09	7,76	8,89	9,61
CO (C) (H)	—29,1	34,93	7,03	7,87	8,82	9,68	11,16	12,20
CO—(H) ₂	—26,0	53,67	8,47	9,38	10,46	11,52	13,37	14,81
O—(C_B) (CO)	—32,5	...	2,06	2,70	3,11	3,42	3,88	4,18
O—(CO) ₂	—50,9	...	—0,41	1,78	3,20	4,00	5,13	5,85
O—(CO) (O)	—19,0	...	3,7	3,7	3,7	3,7	4,2	4,2
O—(CO) (C_d)	—46,9	...	1,44	2,98	3,98	4,49	4,97	5,20
O—(CO) (C)	—44,3	8,39	3,90	3,61	4,19	4,62	4,99	4,82
O—(CO) (H)	—58,1	24,52	3,81	4,98	5,80	6,34	7,19	7,75
O—(O) (C)	(—4,5)	(9,4)	(3,7)	(3,7)	(3,7)	(3,7)	(4,2)	(4,2)
O—(O) ₂	(—19,0)	(9,4)	(3,7)	(3,7)	(3,7)	(3,7)	(4,2)	(4,2)

^{a)} Если одна из групп представляет собой третичный бутил, то поправка на цис-положение составляет 4,0. Если обе группы являются третичными бутильными, то поправка на цис-положение составляет 10,0. Если должны вводиться две поправки на цис-положение по обе стороны двойной связи, то общая поправка составляет 3,0.

^{b)} Значение составляет 1,2 для 2-бутена, но равно нулю для других диенов и 0,6 для триенов.

^{c)} Число в скобках рядом с каждым кольцом есть число симметрии.

^{d)} О составляющих $\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$ для других кольцевых структур см. работу Chem. Rev., 69 : 279 (1969).

Продолжение

220

Кольцо (σ) ^{5, 6)}	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	$\Delta S_{f_{298}}^{\circ}$, кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K
O—(O) (H)	—16,27	27,85	5,17	5,79	6,28	6,66	7,15	7,51
O—(C _d) ₂	—32,8	10,1	3,4	3,7	3,7	3,8	4,4	4,6
O—(C _d) (C)	—31,9	9,7	3,4	3,7	3,7	3,8	4,4	4,6
O—(C _B) ₂	—21,1	...	1,09	1,22	1,50	1,99	2,85	3,51
O—(C _B) (C)	—22,6	...	3,4	3,7	3,7	3,8	4,4	4,6
O—(C _B) (H)	—37,9	29,1	4,3	4,5	4,8	5,2	6,0	6,6
O—(C) ₂	—23,7	8,68	3,4	3,7	3,7	3,8	4,4	4,6
O—(C) (H)	—37,9	29,07	4,33	4,45	4,82	5,23	6,02	6,61
C _d —(CO) (O)	9,0	...	5,59	7,00	7,48	7,75	8,02	8,13
C _d —(CO) (C)	9,4	...	3,73	4,48	5,02	5,40	5,95	6,37
C _d —(CO) (H)	8,5	...	3,79	4,90	5,84	6,64	7,80	8,74
C _d —(O) (C _d)	8,9	...	(4,40)	(5,37)	(5,93)	(6,18)	(6,50)	(6,62)
C _d —(O) (C)	10,3	...	4,10	4,61	4,99	5,26	5,80	6,08
C _d —(O) (H)	8,6	...	4,16	5,03	5,81	6,50	7,65	8,45
C _B —(CO)	9,7	...	2,67	3,14	3,68	4,15	4,96	5,44
C _B —(O)	—0,9	—10,2	3,9	5,3	6,2	6,6	6,9	6,9
C(CO) ₂ (H) ₂	—7,6	...	5,60	7,05	8,39	9,68	11,58	12,87
C—(CO) (C) ₂ (H)	—1,8	—12,0	6,21	7,56	8,00	8,21	9,18	9,63
C—(CO) (C) (H) ₂	—5,2	9,6	6,2	7,7	8,7	9,5	11,1	12,2
C—(CO) (C) ₃	1,6	...	5,07	6,88	7,81	8,27	8,80	8,62
C—(CO) (H) ₃	—10,1	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77

C—(O) ₂ (C) (H)	—16,3	. . .	5,06	7,28	9,03	9,41	10,31	10,75
C—(O) ₂ (H) ₂	—15,1	. . .	2,83	5,06	7,52	9,12	10,32	11,29
C—(O) (C _B) (H) ₂	—8,1	9,7	3,71	6,27	8,28	9,79	11,79	13,20
C—(O) (C _B) (C) (H)	—6,08	. . .	5,14	7,30	8,83	9,43	10,23	10,6
C—(O) (C _d) (H) ₂	—6,9	. . .	4,66	6,97	8,65	9,88	11,54	12,73
C—(O) (C) ₃	—6,60	—33,56	4,33	6,19	7,25	7,70	8,20	8,24
C—(O) (C) ₃ (H)	—7,2	—11,00	4,80	6,64	8,10	8,73	9,81	10,40
C—(O) (C) (H) ₂	—8,1	9,8	4,99	6,85	8,30	9,43	11,11	12,33
C—(O) (H) ₃	—10,1	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,03	14,77

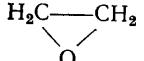
Напряженная структура или кольца	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К

Поправки на напряженную структуру или кольца

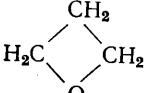
Кислород простого эфира (гоп)
0,3 . . . —0,10 —0,89 —1,10 —0,73 —0,60 —0,23

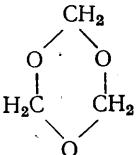
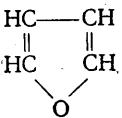
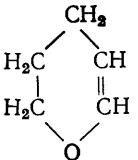
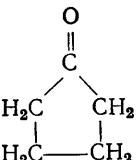
Дитретичные эфиры 7,8 . . . —3,94 —5,64 —7,15 —8,83 —12,04 —14,90

Этиленоксид 27,6 31,4 —2,0 —2,8 —3,0 —2,6 —2,3 —2,3



Триметиленоксид 26,4 27,7 —4,6 —5,0 —4,2 —3,5 —2,6 0,2



1,3,5-Триоксан	5,1	...	1,79	0,56	-0,61	-0,65	-1,20	-2,43
								
Фуран	-5,8	...	-4,19	-3,63	-2,92	-2,39	-1,99	-1,72
								
Дигидропиран	1,2	...	-4,44	-3,20	-1,56	-0,45	0,42	0,66
								
Циклопентанон	5,2	..	-8,53	-7,19	-5,31	-3,72	-2,26	-1,22
								

Группа ⁷⁾	$\Delta H_{f_{298}^{\circ}}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
<i>Азотсодержащие соединения</i>								
C—(N) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(N) (C) (H) ₂	—6,6	9,8	5,25	6,90	8,28	9,39	11,09	12,34
C—(N) (C) ₂ (H)	—5,2	—11,7	4,67	6,32	7,64	8,39	9,56	10,23
C—(N) (C) ₃	—3,2	—34,1	4,35	6,16	7,31	7,91	8,49	8,50
N—(C) (H) ₂	4,8	29,71	5,72	6,51	7,32	8,07	9,41	10,47
N—(C) ₂ (H)	15,4	8,94	4,20	5,21	6,13	6,83	7,90	8,65
N—(C) ₃	24,4	—13,46	3,48	4,56	5,43	5,97	6,56	6,67
N—(N) (H) ₂	11,4	29,13	6,10	7,38	8,43	9,27	10,54	11,52
N—(N) (C) (H)	20,9	9,61	4,82	5,8	6,5	7,0	7,8	8,3
N—(N) (C) ₂	29,2	—13,80	1,56	2,50	3,31	3,87	4,62	4,99
N—(N) (C _B) (H)	22,1	...	3,28	4,05	4,75	5,31	6,28	6,91
N _I —(H)	(16,3)	(12,3)	2,95	4,58	6,45	7,71	9,13	9,92
N _I —(C)	21,3	...	2,48	3,34	3,95	4,29	4,59	4,60
N _I —(C _B)	16,7	...	2,60	3,22	3,81	4,22	4,79	5,12
N _A —(H)	25,1	26,8	4,38	4,89	5,44	5,94	6,77	7,42
N _A —(C)	32,5	8,0	2,70	4,10	4,92	5,34	5,69	5,71
N—(C _B) (H) ₂	4,8	29,71	5,72	6,51	7,32	8,07	9,41	10,47
N—(C _B) (C) (H)	14,9	...	3,82	4,89	5,71	6,28	7,19	7,73
N—(C _B) (C) ₂	26,2	...	0,62	2,02	3,27	4,13	5,23	5,59

⁷⁾ N_I представляет собой азот с двумя связями в иминах; N_I—(C_B) представляет собой пиридиновый атом азота. N_A представляет собой азот с двойной связью в азосоединениях. Для орто- и пара-замещений в пиридине следует добавлять к $\Delta H_{f_{298}^{\circ}}$ значение — 1,5 ккал/моль на группу

Продолжение

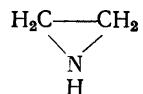
Группа ⁷⁾	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K
N—(C _B) ₂ (H)	16,3	. . .	2,16	3,12	4,13	5,10	6,76	7,88
C _B —(N)	—0,5	—9,69	3,95	5,21	5,94	6,32	6,53	6,56
N _A —(N)	23,0	. . .	2,12	4,18	5,51	6,77	6,86	7,05
CO—(N) (H)	—29,6	34,93	7,03	7,87	8,82	9,68	11,16	12,20
CO—(N) (C)	—32,8	16,2	5,37	6,17	7,07	7,66	9,62	11,19
N—(CO) (H) ₂	—14,9	24,69	4,07	5,74	7,13	8,29	9,96	11,22
N—(CO) (C) (H)	—4,4	3,9	3,87	5,08	5,95	6,76	6,87	6,54
N—(CO) (O) ₂	4,7	. . .	1,83	3,79	5,24	6,19	7,11	7,42
N—(CO) (C _B) (H)	0,4	. . .	3,03	3,91	4,60	5,58	6,23	6,32
N—(CO) ₂ (H)	—18,5	. . .	3,59	5,54	6,70	7,39	7,95	8,19
N—(CO) ₂ (C)	—5,9	. . .	1,07	3,10	4,31	5,00	5,48	6,47
N—(CO) ₂ (C _B)	—0,5	. . .	0,98	3,06	4,23	4,85	5,28	5,29
C—(CN) (C) (H) ₂	22,5	40,20	11,10	13,40	15,50	17,20	19,7	21,30
C—(CN) (C) ₂ (H)	25,8	19,80	11,00	12,70	14,10	15,40	17,30	18,60
C—(CN) (C) ₃	29,0	—2,80	8,65	11,16	12,89	14,05	15,51	16,19
C—(CN) ₂ (C) ₂	. . .	28,40	14,72	17,79	20,00	21,61	23,78	24,96
C _d —(CN) (H)	37,4	36,58	9,80	11,70	13,30	14,50	16,30	17,30
C _d —(CN) (C)	39,15	15,91	9,74	11,28	12,48	13,26	14,45	14,93
C _d —(CN) ₂	84,1	. . .	13,60	16,55	18,68	20,25	22,34	23,59
C _d —(NO) ₂ (H)	. . .	44,4	12,3	15,1	17,4	19,2	21,6	23,2
C _B —(CN)	35,8	20,50	9,8	11,2	12,3	13,1	14,2	14,9

	C _i —(CN)	63,8	35,40	10,30	11,30	12,10	12,70	13,60	14,30
	C—(NO ₂) (C) (H) ₂	—15,1	48,4	12,59	15,82	18,52	20,66	23,79	25,90
8*	C—(NO ₂) (C) ₂ (H)	—15,8	26,9	11,99	15,21	17,72	19,61	22,18	23,70
	C—(NO ₂) (C) ₃	. . .	3,9	9,89	13,34	15,86	17,62	19,41	20,86
	C—(NO ₂) ₂ (C) (H)	—14,9		17,32	22,82	27,07	30,21	34,35	36,83
	O—(NO) (C)	—5,9	41,9	9,10	10,30	11,2	12,0	13,3	13,9
	O—(NO ₂) (C)	—19,4	48,50	9,54	11,54	13,26	15,60	16,39	17,38

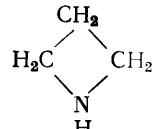
Кольцо	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К

Поправки на наличие кольца в азотсодержащих соединениях

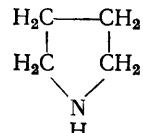
Этиленимин	27,7	31,6	—2,07	—2,18	—2,17	—2,05	—1,94	—1,88
------------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Азетидин	26,2	29,3	—4,73	—4,52	—4,08	—3,61	—2,66	0,01
----------	------	------	-------	-------	-------	-------	-------	------



Пирролидин	6,8	26,7	—6,17	—5,58	—4,80	—4,00	—2,87	—2,17
------------	-----	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Группа	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, кал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
<i>Галогенсодержащие группы</i>								
C—(F) ₃ (C)	—158,4	42,5	12,7	15,0	16,4	17,9	19,3	20,0
C—(F) ₂ (H) (C)	—109,3	39,1	9,9	12,0	13,7	15,1	16,7	17,8
C—(F) (H) ₂ (C)	—51,5	35,4	8,1	10,0	12,0	13,0	15,2	16,6
C—(F) ₂ (C) ₂	—97,0	17,8	9,9	11,8	13,5	14,4	16,1	16,6
C—(F) (H) (C) ₂	—49,0	14,0	7,30	9,04	10,47	11,56	13,10	14,01
C—(F) (C) ₃	—48,5	...	6,80	8,86	10,20	11,16	12,43	12,72
C—(F) ₂ (Cl) (C)	—106,3	40,5	13,7	16,1	17,5	18,6	19,8	20,4
C—(Cl) ₃ (C)	—20,7	50,4	16,3	18,0	19,1	19,8	20,6	21,0
C—(Cl) ₂ (H) (C)	(—18,9)	43,7	12,1	14,0	15,4	16,5	17,9	18,7
C—(Cl) (H) ₂ (C)	—16,5	37,8	8,9	10,7	12,3	13,4	15,3	16,7
C—(Cl) ₂ (C) ₂	—22,0	22,4	12,2	14,88	15,95	16,48	16,96	17,0
C—(Cl) (H) (C) ₂	—14,8	17,6	9,0	9,9	10,5	11,2	13,9	14,6
C—(Cl) (C) ₃	—12,8	—5,4	9,3	10,5	11,0	11,3	12,4	12,7
C—(Br) ₃ (C)	...	55,7	16,7	18,0	18,8	19,4	19,9	20,3
C—(Br) (H) ₂ (C)	—5,4	40,8	9,1	11,0	12,6	13,7	15,5	16,8
C—(Br) (H) (C) ₂	—3,4	...	8,93	10,66	11,96	12,84	14,05	14,7
C—(Br) (C) ₃	—0,4	—2,0	9,3	11,0	11,5	12,3	13,3	13,3
C—I (H) ₂ (C)	8,0	43,0	9,2	11,0	12,9	13,9	15,8	17,2
C—I (H) (C) ₂	10,5	21,3	9,2	10,9	12,2	13,0	14,2	14,8
C—I (C) (C _d) (H)	13,32	...	8,13	10,02	11,82	12,6	14,0	14,9
C—I (C _d) (H) ₂	8,19	...	8,82	10,91	12,97	14,04	15,95	17,3

Продолжение

230

Группа	$\Delta H_{f,290}^{\circ}$, ккал/моль	S_{290}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
C—(I) (C) ₃	13,0	0	9,83	11,75	12,92	13,45	13,79	13,60
C—(Cl) (Br) (H) (C)	...	45,7	12,4	14,0	15,6	16,3	17,9	19,0
N—(F) ₂ (C)	-7,8	...	8,25	10,13	11,52	12,80	14,37	14,98
C—(Cl) (C) (O) (H)	-21,6	15	9,85	10,41	11,05	11,57	12,45	13,14
C—(I) ₂ (C) (H)	(26,0)	(54,6)	12,69	14,78	16,21	17,12	18,31	19,03
C—(I) (O) (H) ₂	3,8	40,7	8,22	10,49	12,23	13,55	15,35	16,57
C _d —(F) ₂	-77,5	37,3	9,7	11,0	12,0	12,7	13,8	14,5
C _d —(Cl) ₂	-1,8	42,1	11,4	12,5	13,3	13,9	14,6	15,0
C _d —(Br) ₂	...	47,6	12,3	13,2	13,9	14,3	14,9	15,2
C _d —(F) (Cl)	...	39,8	10,3	11,7	12,6	13,3	14,2	14,7
C _d —(F) (Br)	...	42,5	10,8	12,0	12,8	13,5	14,3	14,7
C _d —(Cl) (Br)	...	45,1	12,1	12,7	13,5	14,1	14,7	14,7
C _d —(F) (H)	-37,6	32,8	6,8	8,4	9,5	10,5	11,8	12,7
C _d —(Cl) (H)	-1,2	35,4	7,9	9,2	10,3	11,2	12,3	13,1
C _d —(Br) (H)	11,0	38,3	8,1	9,5	10,6	11,4	12,4	13,2
C _d —(I) (H)	24,5	40,5	8,8	10,0	10,9	11,6	12,6	13,3
C _d —(C) (Cl)	-2,1	15,0	8,0	8,4	8,5	9,0	9,2	9,4
C _d —(C) (I)	23,6	...	8,9	9,2	9,1	9,4	9,5	9,6
C _d —(C _d) (Cl)	-3,56	...	8,3	9,2	9,4	9,9	9,9	9,9
C _d —(C _d) (I)	22,14	...	9,2	9,9	10,0	10,3	10,3	10,1
C _t —(Cl)	...	33,4	7,9	8,4	8,7	9,0	9,4	9,6

C_t —(Br)	. . .	36,1	8,3	8,7	9,0	9,2	9,5	9,7
C_t —(I)	. . .	37,9	8,4	8,8	9,1	9,3	9,6	9,8
C_B —(F)	—42,8	16,1	6,3	7,6	8,5	9,1	9,8	10,2
C_B —(Cl)	—3,8	18,9	7,4	8,4	9,2	9,7	10,2	10,4
C_B —(Br)	10,7	21,6	7,8	8,7	9,4	9,9	10,3	10,5
C_B —(I)	24,0	23,7	8,0	8,9	9,6	9,9	10,3	10,5
C —(C_B) (F) ₃	—162,7	42,8	12,5	15,3	17,2	18,5	20,1	21,0
C —(C_B) (Br) (H) ₂	—6,9	. . .	9,29	11,10	12,47	13,69	15,59	16,71
C —(C_B) (I) (H) ₂	8,4	. . .	9,78	11,56	12,90	14,08	15,88	16,91
C —(Cl) ₂ (CO) (H)	—17,8	. .	12,8	14,75	15,85	16,65	17,93	18,56
C —(Cl) ₃ (CO)	—19,6	. . .	17,0	18,75	19,55	19,95	20,63	20,86
CO—(Cl) (C)	—30,2	. . .	8,87	9,44	10,24	11,08	12,53	13,59

Соседствующие группы	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К

Поправки на соседние с галогеном группы

Орто (F) (F)	5,0	. . .	0	0	0	0	0	0
Орто (Cl) (Cl)	2,2	. . .	—0,50	—0,44	—0,55	—0,53	—0,28	—0,02
Орто (алкан) (галоген)	0,6	. . .	0,42	0,44	0,28	0,19	0,12	0,14
Цис (галоген) (галоген)	0,3	. . .	—0,19	—0,01	—0,03	—0,17	0	—0,03
Цис (галоген) (алкан)	—0,8	. . .	—0,97	—0,70	—0,53	—0,47	—0,24	—0,13

Продолжение

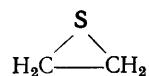
232

Группа	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , ккал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
C—(H) ₈ (S)	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C) (H) ₂ (S)	—5,65	9,88	5,38	7,08	8,60	9,97	12,26	14,15
C—(C) ₂ (H) (S)	—2,64	—11,32	4,85	6,51	7,78	8,69	9,90	10,57
C—(C) ₃ (S)	—0,55	—34,41	4,57	6,27	7,45	8,15	8,72	8,10
C—(C _B) (H) ₂ (S)	—4,73	...	4,11	6,75	8,70	10,15	11,93	13,10
C—(C _d) (H) ₂ (S)	—6,45	...	5,00	6,99	8,67	10,07	12,41	14,29
C _B —(S)	—1,8	10,20	3,90	5,30	6,20	6,60	6,90	6,90
C _d —(H) (S)	8,56	8,0	4,16	5,03	5,81	6,50	7,65	8,45
C _d —(C) (S)	10,93	—12,41	3,50	3,57	3,83	4,09	4,41	5,00
S—(C) (H)	4,62	32,73	5,86	6,20	6,51	6,78	7,30	7,71
S—(C _B) (H)	11,96	12,66	5,12	5,26	5,57	6,03	6,99	7,84
S—(C) ₂	11,51	13,15	4,99	4,96	5,02	5,07	5,41	5,73
S—(C) (C _d)	9,97	...	4,22	5,08	5,56	5,77	5,87	5,87
S—(C _d) ₂	—4,54	16,48	4,79	5,58	5,53	6,29	7,94	9,73
S—(C _B) (C)	19,16	...	3,02	3,39	3,71	4,04	4,62	5,00
S—(C _B) ₂	25,90	...	2,00	2,01	2,24	2,74	3,80	4,71
S—(S) (C)	7,05	12,37	5,23	5,42	5,51	5,51	5,38	5,12
S—(S) (C _B)	14,5	...	2,89	3,39	3,72	4,15	4,78	5,10
S—(S) ₂	3,04	13,36	4,7	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4
C—(SO) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C) (SO) (H) ₃	—7,72	...	4,55	6,42	7,95	9,16	10,95	12,22

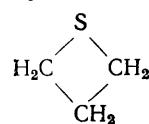
C—(C) ₃ (SO)	—3,05	. . .	3,06	4,58	4,84	6,60	7,54	7,96
C—(C _d) (SO) (H) ₂	—7,35	. . .	4,40	6,36	6,94	9,25	10,97	12,25
C _B —(SO)	2,3	. . .	2,67	3,14	3,68	4,15	4,96	5,44
SO—(C) ₂	—14,41	18,10	8,88	10,03	10,50	10,79	10,98	11,17
SO—(C _B) ₂	—12,0	. . .	5,72	9,09	9,70	11,45	11,46	11,25
C—(SO ₂) (H) ₃	—10,08	30,41	6,19	7,84	9,40	10,79	13,02	14,77
C—(C) (SO ₂) (H) ₂	—7,68	. . .	5,38	7,08	8,60	9,97	12,26	14,15
C—(C) ₂ (SO ₂) (H)	—2,62	. . .	4,42	6,25	7,56	8,48	9,64	10,30
C—(C) ₃ (SO ₂)	—0,61	. . .	2,32	4,38	5,70	6,49	7,27	7,46
C—(C _d) (SO ₂) (H) ₂	—7,14	. . .	5,00	6,99	8,67	10,07	12,41	14,29
C—(C _B) (SO ₂) (H) ₂	—5,54	. . .	3,71	6,57	8,28	9,79	11,89	13,20
C _B —(SO ₂)	2,3	. . .	2,67	3,14	3,68	4,15	4,96	5,44
C _d —(H) (SO ₂)	12,53	. . .	3,04	4,67	5,93	6,84	7,87	8,67
C _d —(C) (SO ₂)	14,47	. .	1,85	3,11	3,98	4,60	5,33	5,67
SO ₂ —(C _d) (C _B)	—68,58	. . .	9,89	11,50	13,35	14,61	15,72	15,92
SO ₂ —(C _d) ₂	—73,58	. . .	11,52	11,97	13,35	14,28	15,38	15,88
SO ₂ —(C) ₂	—69,74	20,90	10,18	11,74	12,92	13,77	15,13	16,0
SO ₂ —(C) (C _B)	—72,29	. . .	9,94	11,50	13,45	14,51	15,62	15,92
SO ₂ —(C _B) ₂	—68,58	. . .	8,36	11,03	13,55	14,94	15,86	15,96
SO ₂ —(SO ₂) (C _B)	—76,25	. . .	9,81	11,50	13,52	14,73	15,71	16,03
CO—(S) (C)	—31,56	15,43	5,59	6,32	7,09	7,76	8,89	9,61
S—(H) (CO)	—1,41	31,20	7,63	8,09	8,12	8,17	8,50	8,24
C—(S) (F) ₃	. . .	38,9	9,88	13,01	14,83	16,37	18,17	19,11

Группа ²⁾	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
CS—(N) ₂	—31,56	15,43	5,59	6,32	7,09	7,76	8,89	9,61
N—(CS) (H) ₂	12,78	29,19	6,07	7,28	8,18	8,91	10,09	10,98
S—(S) (N)	—4,90	...	3,7	3,7	3,7	3,7	4,2	4,2
N—(S) (C) ₂	29,9	...	3,97	5,17	6,21	6,94	7,39	9,24
SO—(N) ₂	—31,56	...	5,59	6,32	7,09	7,76	8,89	9,61
N—(SO) (C) ₂	16,0	...	4,20	5,88	6,12	6,53	6,83	8,34
SO ₂ —(N) ₂	—31,56	...	5,59	6,32	7,09	7,76	8,89	9,61
N—(SO ₂) (C) ₂	—20,4	...	6,02	6,35	7,54	8,23	9,03	9,19

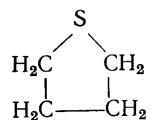
Кольцо (σ) ^{5, 6)}	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , ккал/(моль·К)	C_p° , кал/(моль·К) при					
			300 К	400 К	500 К	600 К	800 К	1000 К
Тииран (2)	17,7	29,47	-2,85	-2,59	-2,66	-3,02	-4,32	-5,82



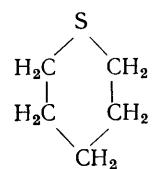
Триметиленсульфид (2) 19,37 27,18 -4,59 -4,18 -3,91 -3,91 -4,60 -5,70



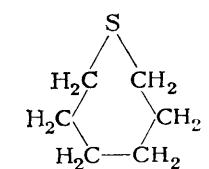
Тетрагидротиофен (2)	1,73	23,56	-4,90	-4,67	-3,68	-3,66	-4,41	-5,57
----------------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



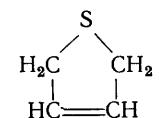
Тиациклогексан (2)	0	17,46	-6,22	-4,26	-2,24	-0,69	0,86	1,29
--------------------	---	-------	-------	-------	-------	-------	------	------



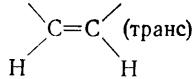
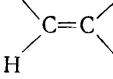
Тиацикlopентан (2)	3,89	. . .	-7,75	-4,92	-1,22	2,59	4,79	4,61
--------------------	------	-------	-------	-------	-------	------	------	------



3-Тиоцикlopентен (2)	5,07	. . .	-6,44	-4,24	-4,23	-4,18	-4,80	-5,96
----------------------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------



Решение. Из табл. 7.3 находим:

	α	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$	$d \cdot 10^6$
$-\text{CH}_3$	0,6087	2,1433	-0,0852	0,001135
	-3,1210	3,8060	-0,2359	0,005504
	-1,4714	3,3842	-0,2371	0,006063
	4,0824 0,0987	-0,0301 9,3034	0,0731 -0,4851	-0,006081 0,006621

Таким образом

$$C_p^\circ = 0,0987 + (9,3034 \cdot 10^{-2}) T - (0,4851 \cdot 10^{-4}) T^2 + (0,006621 \cdot 10^{-6}) T^3$$

При 800 К имеем $C_p^\circ = 46,87$ кал/(моль · К).

Значение, приводимое Сталлом [33], равно 45,95 кал/(моль · К).

Метод Бенсона. Бенсон и др. разработали точный метод расчета теплоемкости веществ в идеальногазовом состоянии, подробно описанный в книге [4] и в обзорной статье [6]. Метод использует групповые составляющие и применим для расчета C_p° , H_f° и S_{298}° . Значения составляющих приводятся только для атомов, валентность которых больше единицы. Для каждой группы дается ключевой атом со специальным обозначением, характеризующим другие, связанные с ключевым атомами. Например, группа $\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3$ рассматривается как углеродный атом, связанный с другим углеродным атомом и тремя атомами водорода, т. е. $-\text{CH}_3$. Составляющие для расчета по методу Бенсона приводятся в табл. 7.4.

Прежде чем обратиться к этому методу, следует ознакомиться с некоторыми условными обозначениями. Например, символом C_d обозначается атом, связанный двойной связью с другим атомом углерода, причем последний также считается двухвалентным. Примечания, помещенные под таблицей, определяют термины, смысл которых не является очевидным.

Подготовка табл. 7.4 потребовала много усилий, и работа по включению в нее составляющих новых групп продолжается. В обзорной статье [6] приводится много иллюстративных примеров. Нужно добавить, что Айгенманн и др. [11] модифицировали некоторые значения долей ΔH_f° . Шоу [29] распространил метод на нитроароматические соединения, а О'Нил и Бенсон [21] — на полициклические соединения. В работе Ситона и Фридмана [28] дается описание операционной машинной системы (СНЕТАН), в которой для расчета свойств используется метод Бенсона. Остальные значения групповых составляющих, включенные в табл. 7.4, были определены компанией «Шелл Девелопмент» [8] и Олсоном [20]. Метод точен, если использовать его корректно. Это положение иллюстрируется примером. 7.4. В табл. 7.5 приводится сравнение между расчетными и литературными значениями C_p° . Для широкого круга веществ погрешность почти всегда меньше 1 %.

Пример 7.4. Используя метод Бенсона, вычислить теплоемкость 2-метил-1-бутантиола в состоянии идеального газа при 800 К.

ТАБЛИЦА 7.5. Сравнение расчетных и литературных значений теплоемкости веществ в идеальногазовом состоянии

Вещество	<i>T</i> , К	$C_p^{\circ 1}$, кал/(моль·К)	Погрешность ²⁾ при расчете по методу			
			составляю- щих связей (табл. 7.1)	Бенсона (табл. 7.4)	Рихани— Дорсвейми (табл. 7.3)	Тинха и др. (табл. 7.2)
Пропан	298	17,66	1,2	0,7	3,6	-0,5
	800	37,08	.. .	0,1	-0,5	0,2
<i>n</i> -Гептан	298	39,67	0,1	0	4,3	-0,1
	800	81,43	.. .	0	0,1	0,8
2,2,3-Триметилбутан	298	39,33	-4,0	0,8	1,1	0,7
	800	82,73	.. .	0,5	1,1	1,0
<i>транс</i> -2-Бутен	298	20,99	-7,1	-1,8	-0,2	0
	800	41,50	.. .	-0,4	-0,1	0,1
3,3-Диметил-1-бутен	298	30,23	-2,7	2,2	5,3	6,6
	800	63,60	.. .	3,3	4,3	4,3
3-Метил-1,3-бутадиен	298	25,0	-6,3	0,4	-3,3	-2,0
	800	48,0	.. .	0	-1,5	-1,2
2-Пентин	298	23,59	.. .	-0,5	.. .	-0,3
	800	45,90	.. .	0,4	.. .	0,4
<i>n</i> -Этилтолуол	298	36,22	1,9	0,2	-1,3	-1,3
	800	77,60	.. .	0	-0,2	-0,5
2-Метилнафталин	298	38,19	-20	-0,5	-2,5	-2,2
	800	82,03	.. .	0,3	-0,5	-0,4
<i>cis</i> -1,3-Диметилцикlopентан	298	32,14	19	-5,9	-3,6	0
	800	75,84	.. .	-1,1	0,3	0,1
2-Бутанол	298	27,08	-0,3	-0,8	2,6	.. .
	800	52,68	.. .	0,5	-1,9	.. .
<i>n</i> -Крезол	298	29,75	.. .	0,1	1,3	.. .
	800	61,11	.. .	-0,1	-0,7	.. .
Изопропиловый эфир	298	37,83	-0,4	-0,8	-2,3	.. .
	800	74,39	.. .	2,3	1,6	.. .
<i>n</i> -Диоксан	298	22,48	28	-1,0	31	.. .
	800	52,15	.. .	0	1,9	.. .
Метилэтилкетон	298	24,59	-5,2	-2,5	-1,7	.. .
	800	46,08	.. .	-0,1	0,6	.. .

Этилацетат	298 800	27,16 51,01	-9,8 0,1	0 0	-9,4 -6,3
Триметиламин	298 800	21,93 45,62	0,1 · ·	0 0	0 0
Пропионитрил	298 800	17,46 32,14	3) · ·	-1,4 1,8	4,0 -7,6
2-Нитробутан	298 800	29,51 59,44	3) · ·	0,9 0,2	2,0 0
3-Пиколин	298 800	23,80 53,12	3) · ·	3) · ·	5,0 -0,2
1,1-Дифторэтан	298 800	16,24 29,69	27 · ·	-2,3 5,1	-5,3 0,3
Октафторциклогексан	298 800	37,32 58,65	-7,2 · ·	-6,2 -6,6	-5,9 11
Бромбензол	298 800	23,35 47,78	3) · ·	2,3 0,5	-4,9 -1,4
Трихлорэтилен	298 800	19,17 26,94	2,8 · ·	0,1 -0,1	-9,0 -4,3
Бутилметилсульфид	298 800	33,64 66,53	0 · ·	0 -1,0	2,2 -3,6
2-Метил-2-бутантиол	298 800	34,30 66,28	-1,9 · ·	0 -0,2	-0,3 0,7
Пропилдисульфид	298 800	44,30 83,70	0,4 · ·	0,2 -0,3	0,9 -4,1
3-Метилтиофен	298 800	22,67 45,95	10 · ·	2,0 -1,9	4,5 2,0

Число веществ	22	27	27	10
Средняя погрешность	7,1	1,1	3,2	1,1 ⁴⁾

¹⁾ Литературные значения C_p° взяты из работы [33].

²⁾ Погрешность = [(расч. — литер.)/литер.] 100 %.

³⁾ Нет значений составляющих для одной либо более связей или групп.

⁴⁾ Метод Тинха и др. применим только к углеводородам.

Решение. Из табл. 7.4 выписываем нужные групповые составляющие:

Группа	Число	Составляющая	
C—(C) (H) ₃	3	13,02	39,06
C—(C) ₂ (H) ₂	1	11,07	11,07
C—(C) ₃ S	1	8,72	8,72
S—(C) (H)	1	7,30	7,30
			66,15

Таким образом, C_p° (800 К) = 66,15 кал/(моль·К).

Сталл и др. [33] приводят значение 66,28 кал/(моль·К).

Обсуждение и рекомендации. В табл. 7.5 дается сравнение между расчетными и литературными значениями C_p° при 298 и 800 К. Очевидно, что метод Бенсона, если он применим для данного случая, является наиболее точным, хотя для углеводородов метод Тинха дает сравнимые результаты. Метод расчета по составляющим связей прост в использовании, но позволяет производить лишь приближенные вычисления, и его применение ограничивается лишь значением температуры 298 К. Метод Рихана—Дорэвейми пригоден для самых разнообразных соединений. В этом методе C_p° выражается в виде полинома по температуре. Однако в общем случае этот метод менее точен, чем предыдущие, особенно при низких температурах.

В этом разделе не дается исчерпывающего обзора большинства методов расчета C_p° .

Обзор других методов сделан в предыдущем издании этой книги [23] и в ряде других книг по термохимии [9, 14, 19, 41]. Методы, представленные в настоящем издании, считаются наиболее точными и общими для инженерных применений.

7.4. СТАНДАРТНАЯ ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ

Определение стандартной теплоты образования ΔH_f° приведено в разделе 7.1. В данном разделе обсуждаются и иллюстрируются примерами пять методов расчета $\Delta H_f^{\circ}_{298}$. В табл. 7.8 сравниваются расчетные и литературные значения $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ ряда разнообразных соединений.

Теплоты образования часто находятся по теплотам сгорания ΔH_c° , измеренным экспериментально, или из экспериментальных значений теплового эффекта реакций, когда величины ΔH_f° известны для всех соединений, участвующих в реакции, за исключением того, которое нас интересует. Домальский [10] сделал критический обзор литературных значений $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ и ΔH_c° более 700 органических соединений. Прежде чем приступить к расчетам, следует поискать нужные данные в этом обзоре. Экспериментальные значения ΔH_f° содержатся также в работах [4, 6, 9, 18, 33].

Величину ΔH_c° можно вычислить для простых и сложных органических соединений, используя метод Хендрика [15], рассмотренный в предыдущем издании этой книги [23]. Следует критически подходить к опубликованным в литературе значениям ΔH_c° , особенно когда речь идет о серу- или фосфорсодержащих соединениях. Принято считать, что продуктами сгорания веществ, состоящих только из атомов углерода, водорода, кислорода и азота, являются двуокись

углерода, вода¹⁾ и элементный двухатомный азот. Галогены, как полагают, превращаются до НХ.

Хендрик считал, что продуктами сгорания серусодержащих соединений является SO_2 , в то время как Домальский полагает, что этот продукт имеет формулу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (жидкость). Последний автор предполагает также, что реагенты, содержащие фосфор, сгорают до кристаллической H_3PO_4 . Стандартные теплоты образования большинства обычных продуктов сгорания даны ниже:

	$\Delta H_f^{\circ}_{298}$, ккал/моль		$\Delta H_f^{\circ}_{298}$, ккал/моль
CO_2 (г.)	-94,051	HI (г.)	6,20
H_2O (ж.)	-68,315	SO_2 (г.)	-71,00
HF (г.)	-64,20	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	-212,192
HCl (г.)	-22,10	H_3PO_4 (кр.)	-305,7
HBr (г.)	-8,70		

Энергии связи. Существует ряд методов расчета ΔH_f° по энергиям связи. В большинстве методов расчет начинается с рассмотрения элементов, составляющих соединение, и, если необходимо, его разложения до атомов газа, например O_2 (г.) \rightarrow 2 О (г.), или испарения, например C (тв.) \rightarrow C (г.), а затем переходят к синтезу исследуемого соединения. Сумма изменений энталпии на каждой ступени равна ΔH_f° . Недостатком метода является то, что при расчете приходится складывать большие положительные и отрицательные значения энталпии. При вычислении разности между большими числами трудно добиться высокой точности.

В этой книге выбран наиболее простой метод определения ΔH_f° по составляющим связей. Значения составляющих связей приведены в табл. 7.1, а для расчета ΔH_f° по ним применяется простой аддитивный способ.

Пример 7.5. Пользуясь табл. 7.1, определить значение ΔH_f° n-этилтолуола.

Решение. По табл. 7.1 имеем:

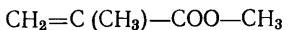
$$\begin{aligned} \Delta H_f^{\circ}_{298} &= 4(\phi-\text{H}) + 2(\phi-\text{C}) + (\text{C}-\text{C}) + 8(\text{C}-\text{H}) = (4)(3,25) + \\ &+ (2)(7,25) + 2,73 + (8)(-3,83) = -0,41 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

Сталл [33] приводит значение -0,78 ккал/моль.

Метод Бенсона. Метод групповых составляющих, предложенный Бенсоном и др. [4, 6, 11], описан в разделе 7.3, а в табл. 7.4 приведены групповые составляющие для определения $\Delta H_f^{\circ}_{298}$ широкого круга соединений. Техника расчета иллюстрируется примером 7.6. Расчетные и литературные значения сравниваются в табл. 7.8. Расхождения между ними составляют около 1 ккал/моль.

Пример 7.6. Вычислить теплоту образования метилметакрилата при 298 К, используя метод Бенсона.

Решение. Структурная формула соединения



¹⁾ Если принято, что продуктом сгорания является вода (жидкость), то определяемое значение теплоты сгорания выше, чем в том случае, когда продуктом сгорания считается вода (пар). Как правило, в литературе приводятся большие значения.

и групповые доли из табл. 7.4:

	Составляющая		Составляющая
$C-(O)(H)_3$	-10,1	$C_d-(C)(CO)$	9,4
$O-(CO)(C)$	-44,2	$C_d-(H)_2$	6,26
$CO-(O)(C_d)$	-32,5	$C-(C_d)(H)_3$	-10,08 ¹⁾
			<hr/> -81,32

1) C_d — углеродный атом, соединенный двойной связью с другим атомом углерода и считающийся двухвалентным.

Бенсон и др. [6] приводят экспериментальное значение $\Delta H_f^{\circ} = -79,3$ ккал/моль.

Методы Франклина и Вермы—Дорэсвейми. Методы расчета ΔH_f° , подобные методам групповых составляющих, были разработаны Франклном [12, 13], а также Вермой и Дорэсвейми [40]. В этих работах сказано, что оба метода позволяют рассчитывать ΔH_f° при различных температурах, но, с другой стороны, как указывалось в разделе 7.1, значения ΔH_f° используются для определения теплового эффекта реакций, который, как это показывает уравнение (7.1.3), может быть найден по значениям H_f° и C_p° исходных реагентов и конечных продуктов реакции. Поэтому в табл. 7.6 представлены групповые составляющие ΔH_f° только для 298 К.

Пример 7.7. Используя метод групповых составляющих, предложенных Франклном, а также Вермой и Дорэсвейми, вычислить ΔH_f° цис-1,3-диметилцикlopентанта.

Решение Из таблицы 7.6:

Группа	Число групп	Метод	
		Франклина	Вермы — Дорэсвейми
$-\text{CH}_2-$	3	(3) (-4,93)	(3) (-4,94)
$\begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH}-$	2	(2) (-1,09)	(2) (-1,29)
$-\text{CH}_3$	2	(2) (-10,12) 4,94	(2) (-10,25) 5,44
Поправка на кольцо C_6		.	-0,30
Разветвление в пятичленном кольце; цис-1,3-положение		<hr/> -32,27	<hr/> -32,76

Сталл и др. [33] приводят значение $\Delta H_f^{\circ} = -32,47$ ккал/моль.

Метод Андерсона, Байера и Ватсона. Метод групповых составляющих, предложенный Андерсоном, Байером и Ватсоном в 1944 г. [3, 16], применяется для веществ разных типов. Пользуясь этим методом, можно вычислить как S_{298} , так

ТАБЛИЦА 7.6. Групповые составляющие для расчета ΔH_f° , ккал/моль

	Определенные Верной и Дорз- свейми [40]	Определенные Франклином [12, 13]
<i>Углеводородные группы</i>		
—CH ₃	—10,25	—10,12
—CH ₂	—4,94	—4,93
—CH 	—1,29	—1,09
—C— 	0,62	0,80
=CH ₂	6,19	6,25
=C=	32,24	33,42
≡C—	27,38	27,34
≡CH	27,10	27,10
H \\ C=CH ₂	15,02	15,00
\\ C=CH ₂	20,50	16,89
\\ C=C\\ \\	30,46	24,57
\\ C=C\\ H	20,10	20,19
H \\ C=C\\ H (цис)	17,96	18,88
H \\ C=C\\ H (транс)	17,83	17,83
\\ C=C=CH ₂	51,30	

	Определенные Вермой и Дорэ- свейми [40]	Определенные Франклином [12, 13]
$\leftrightarrow \text{CH}_2$		10,08
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \leftrightarrow \text{C} \end{array}$		12,04
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	49,47	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	55,04	
$\begin{array}{c} \text{HC} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{C} \end{array}$	3,27	3,30
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{C} \end{array}$	5,55	5,57
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \swarrow \quad \searrow \\ \leftrightarrow \text{C} \end{array}$	4,48	4,28
<i>Поправка на образование кольца</i>		
Циклопарафиновое кольцо:		
C_3	24,13	24,22
C_4	18,45	18,4
C_5	5,44	4,94
C_6	-0,76	-0,45

Разветвления в парафинах

Боковая цепь с двумя или более углеродными атомами	0,80	0,80
Три рядом расположенные группы $\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \end{array}$	-1,2	2,3
Рядом расположенные группы $\begin{array}{c} \\ -\text{C} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \end{array}$	0,6	2,5
Рядом расположенные группы $\begin{array}{c} \\ -\text{C} \end{array}$ и $\begin{array}{c} \\ -\text{C} \end{array}$	5,4
Несвязанная с углеродом основной цепи группа $\begin{array}{c} \\ -\text{C} \end{array}$		1,7

	Определенные Вермой и Дорэ- свейми [40]	Определенные Франклином [12, 13]
--	---	--

Разветвления в ароматических углеводородах

Двойное разветвление:

1,2	0,94
1,3	0,38
1,4	0,58

Тройное разветвление

1,2,3	1,80
1,2,4	0,44
1,3,5	0,44

1,2-Диметил или 1,3-метилэтил	..	0,6
1,2-Метилэтил или 1,2,3-триметил	..	1,4

Разветвления в шестичленном кольце

Одно разветвление	0
-------------------	---

Двойное разветвление:

1,1	2,44
1,2 (<i>цик</i>)	-0,20
1,2 (<i>транс</i>)	-2,69
1,3 (<i>цик</i>)	-2,98
1,3 (<i>транс</i>)	-0,48
1,4 (<i>цик</i>)	-0,48
1,4 (<i>транс</i>)	-2,98

Разветвления в пятичленном кольце

Одно разветвление	0
-------------------	---

Двойное разветвление:

1,1	0,30
1,2 (<i>цик</i>)	0,70
1,2 (<i>транс</i>)	-1,10
1,3 (<i>транс</i>)	-0,30
1,3 (<i>цик</i>)	-0,90

Группы, содержащие кислород

-OH (первичный спирт)	-41,2	-41,9
-----------------------	-------	-------

-OH (вторичный спирт)	-43,9	-44,9
-----------------------	-------	-------

-OH (третичный спирт)	-47,60	-49,2
-----------------------	--------	-------

-OH (на ароматической группе)	-45,10	-46,9
-------------------------------	--------	-------

-CHO (альдегид)	-29,71	-33,9
-----------------	--------	-------

 C=O (кетон)	-31,48	-31,6
--	--------	-------

-COOH (кислота)	-94,68	-94,6
-----------------	--------	-------

-COO— (сложный эфир)	.. .	-79,8
----------------------	------	-------

-O— (простой эфир)	-24,2	-27,2
--------------------	-------	-------

	Определенные Вермой и Дорэ- свейми [40]	Определенные Франклином [12, 13]
$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---C=O} \end{array}$...	-102,6
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$		-21,6
<i>Группы, содержащие азот и серу</i>		
-C≡N	36,82	29,5
-NO ₂	-7,94	-8,5
-ONO	...	-10,9
-ONO ₂	...	-18,4
-N=C	...	44,4
<i>Алифатические:</i>		
-NH ₂	3,21	
>NH	13,47	
>N-	18,94	
<i>Ароматические:</i>		
-NH ₂	-1,27	-6,4
>NH	8,50	
>N-	19,21	
-SH	4,60	3,1
-S-	11,17	10,6
$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$...	7,8

и $\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$. По сравнению с предыдущим методом его преимуществом является отсутствие необходимости вводить поправки на симметрию. Предполагают, что соединение состоит из основной группы, которая изменяется замещением другими группами. Основные группы, представленные в табл. 7.7, включают метан, цикlopентан, бензол, нафталин, метиламин, диметиламин, trimетиламин, этиловый эфир и формамид. Например, для этана основная группа (метан) модифицирована удалением одного атома водорода и добавлением метильной группы. Первое замещение метильной группой в основной группе называется первичным метильным замещением, и значения для него также даны в табл. 7.7. За исключением случаев, когда основной группой является бензол, нафталин и цикlopентан, любое другое замещение метильной группой в основной группе называется вторичным метильным замещением. Величина вклада в этом случае зависит от типа углеродного атома, с которым соединяется заместитель, и от типа примыкающих углеродных атомов. Обозначим буквой A углеродный атом, на котором делается замещение,

ТАБЛИЦА 7.7. Групповые составляющие для расчета
 $\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$ и S_{298}° по Андерсону — Байеру — Ватсону¹⁾

Основная группа	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, ккал/моль	S_{298}° , кал/(моль·К)
<i>Свойства основной группы</i>		
Метан	—17,89	44,50
Циклопентан	—18,46	70,00
Циклогексан	—29,43	71,28
Бензол	19,82	64,34
Нафталин	35,4	80,7
Метиламин	—7,1	57,7
Диметиламин	—7,8	65,2
Триметиламин	—10,9	
Диметиловый эфир	—46,0	63,7
Формамид	—49,5	
<i>Составляющие первичного метильного замещения</i>		
Метан	—2,50	10,35
Циклопентан:		
первое первичное замещение	—7,04	11,24
второе первичное замещение с образованием		
1,1	—7,55	4,63
1,2 (<i>цис</i>)	—5,46	6,27
1,2 (<i>транс</i>)	—7,17	6,43
1,3 (<i>цис</i>)	—6,43	6,43
1,3 (<i>транс</i>)	—6,97	6,43
последующие замещения, каждое	—7,0	
Циклогексан:		
увеличение кольца, на каждый углеродный атом, добавляемый к кольцу	—10,97	1,28
первое первичное замещение вне кольца	—7,56	10,78
второе первичное замещение вне кольца с образованием		
1,1	—6,27	5,18
1,2 (<i>цис</i>)	—4,16	7,45
1,2 (<i>транс</i>)	—6,03	6,59
1,3 (<i>цис</i>)	—7,18	6,48
1,3 (<i>транс</i>)	—5,21	7,86
1,4 (<i>цис</i>)	—5,23	6,48
1,4 (<i>транс</i>)	—7,13	5,13
последующие замещения вне кольца, каждое	—7,0	
Бензол:		
первое замещение	—7,87	12,08
второе замещение с образованием		
1,2	—7,41	7,89
1,3	—7,83	9,07
1,4	—7,66	7,81
третье замещение с образованием		
1,2,3	—6,83	9,19
1,2,4	—7,87	10,42
1,3,5	—7,96	6,66
Нафталин:		
первое замещение	—4,5	12,0
второе замещение с образованием		
1,2	—6,3	8,1
1,3	—6,5	9,2
1,4	—8,0	7,8

Основная группа		$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кал/моль	ΔS_{298}° , кал/(моль·К)
Метиламин		—5,7	
Диметиламин		—6,3	
Триметиламин		—4,1	
Формамид (замещение при углеродном атоме)		—9,0	
<i>Составляющие вторичного метильного замещения</i>			
A	B	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кал/моль	ΔS_{298}° , кал/(моль·К)
1	1	—4,75	10,00
1	2	—4,92	9,18
1	3	—4,42	9,72
1	4	—5,0	11,0
1	5	—4,68	10,76
2	1	—6,31	5,57
2	2	—6,33	7,15
2	3	—5,25	6,53
2	4	—3,83	7,46
2	5	—6,18	6,72
3	1	—8,22	2,81
3	2	—7,00	3,87
3	3	—5,19	3,99
3	4	—4,94	1,88
3	5	—9,2	1,3
1	—O— в простых или сложных эфи- рах	—7,0	14,4
Замещение водорода в группе —OH при обра- зовании сложного эфира		9,5	16,7
<i>Добавочные поправки для углеводородов</i>			
Добавочная поправка на длину каждой боко- вой цепи:			
более 2 С в боковой цепи циклопентана		—0,45	0,12
более 2 С в боковой цепи циклогексана		0,32	—0,39
более 4 С в боковой цепи бензола		—0,70	—0,62
Добавочная поправка на двойную связь:			
смежные двойные связи		13,16	—3,74
сопряженные двойные связи		—4,28	—5,12
двойная связь, смежная с ароматическим кольцом			
в боковой цепи более 5 С		—2,0	—2,65
в боковой цепи более 4 С		—1,16	—2,65
<i>Составляющие кратных связей, замещающих простые связи</i>			
Тип связи:			
1=1		32,88	—2,40
1=2		30,00	—0,21
1=3		28,23	—0,11
2=2 (<i>cis</i>)		28,39	—1,19
2=2 (<i>транс</i>)		27,40	—2,16
2=3		26,72	—0,28
3=3		25,70	—0,66
1≡1		74,58	—9,85
1≡2		69,52	—4,19
2≡2		65,50	—3,97

A	B	ΔH_f° , кал/моль	ΔS_f° , кал/(моль · К)
<i>Составляющие замещения метильной группы на неуглеводородную</i>			
—OH (алифатическая, мета-, пара-)		—32,7	2,6
—OH (ортого-)		—47,7	
—NO ₂		1,2	2,0
—CN		39,0	4,0
—Cl	0 (для первого Cl при углероде); 4,5 (для каждого последующего)		0
—Br	10,0	3,0 ²⁾	
—F	—35,0	—1,0 ²⁾	
—I	24,8	5,0 ²⁾	
=O (альдегид)	—12,9	—12,3	
=O (кетон)	—13,2	—2,4	
—COOH	—87,0	15,4	
—SH	15,8	5,2	
—C ₆ H ₅	32,3	21,7	
—NH ₂	12,3	—4,8	

¹⁾ Из работы [3] и модификации Брауна, описанной в работе [16, гл. 25].

²⁾ При расчете составляющих энтропии метилгалогенидов следует добавить 1,0. Например, S_f° метилхлорида = 44,4 (основная составляющая) + 10,4 (первичное метильное замещение) — 0,0 (Cl-замещение) + 1,0.

а буквой *B* — примыкающий к *A* с номером высшего типа (см. ниже). Номера типов следующие:

Тип	1	2	3	4	5
	CH ₃	CH ₂	CH	C	C ¹⁾

¹⁾ Атом углерода в бензольном или нафтеноевом кольце.

Так, замещение водорода в пропане группой CH₃ (для образования *n*-бутана) представляет собой вторичное метильное замещение типа *A* = 1, *B* = 2. Вторичное метильное замещение водорода в метильной группе (боковой цепи) толуола для образования этилбензола является замещением типа *A* = 1, *B* = 5.

В табл. 7.7 представлены специальные вторичные замещения, которые служат для превращения карбоновых кислот в метиловые и этиловые сложные эфиры. Данные также составляющие для двойных или тройных связей и для неуглеводородных групп. Приведенные для этих групп значения соответствуют замещению метильной группы, а не атома водорода. Метод иллюстрируется примером 7.8.

В табл. 7.8 приведено сравнение литературных и расчетных значений ΔH_f° .

Пример 7.8. Рассчитать ΔH_f° *n*-крезола методом Андерсона, Байера и Ватсона.

Решение. Очевидно, что в качестве основной группы выбирается бензол. Тогда толуол синтезируется первичным замещением. Затем образуется *n*-ксилол,

ТАБЛИЦА 7.8. Сравнение расчетных и литературных значений теплот образования при 298 К

Соединение	ΔH_f° , ккал/моль [33]	Отклонение ¹⁾ при расчете по методу				
		составляющих связей (табл. 7.1)	Бенсона и др. (табл. 7.4)	Вермы— Дорэс- вейми (табл. 7.6)	Франк- лина (табл. 7.6)	Андер- сона— Байера— Батсона (табл. 7.7)
Пропан	-24,82	0,35	0,29	0,62	0,35	0,32
<i>n</i> -Гептан	-44,88	0,02	0,03	0,32	0,01	-0,06
2,2,3-Триметилбу- тан	-48,95	-0,95	-0,35	2,37	-0,56	1,95
<i>транс</i> -2-Бутен	-2,67	0,51	0,31	0	-0,26	-0,01
3,3-Диметил-1-бу- тен	-10,31	20	3,40	4,80	4,25	4,28
2-Метил-1,3-бута- диен	18,10	-0,19	0	7,17	3,67	-1,36
2-Пентин	30,80	...	-0,59	-1,48	-1,29	-0,28
<i>n</i> -Этилтолуол	-0,78	-0,37	0,02	-0,10	2,63	-0,39
2-Метилнафтилин	27,75	-9,24	0,70	-0,60	-0,64	-0,22
<i>cis</i> -1,3-Диметил- цикlopентан	-32,47	2,0	0,04	0,29	-0,20	0,69
2-Бутанол	-69,86	-4,58	0,35	0,67	1,30	-0,79
<i>n</i> -Крезол	-29,97	...	0,20	0,62	2,71	-1,56
Изопропиловый эфир	-76,20	-22	0,50	-8,42	-6,34	27
<i>n</i> -Диоксан	75,30	-2,12	-1,90	-7,14	-1,18	
Метилэтилкетон	-56,97	-0,27	-0,19	0,01	-0,20	-7,40
Этилацетат	-105,86	-1,05	-2,28	...	-0,89	-0,97
Метилметакрилат	-79,3	18	2,22	...	3,85	
Триметиламин	-5,70	0,87	0,14	6,11	...	5,20
Пропионитрил	12,10	...	0,30	9,53	2,35	-3,16
2-Нитробутан	-39,1	...	1,80	-4,43	-4,34	-3,93
3-Пиколин ²⁾	25,37					
1,1-Дифторэтан	-118	...	1	-16
Октафторцикло- бутан	-365,2	...	-3,4			
Бромбензол	25,10	...	2,10	-3,15
Трихлорэтилен	-1,40	-0,30	-1,10	3,75
Бутилметилсуль- фид	-24,42	-0,05	-0,22	-0,27	0,01	-0,32
2-Метил-2-бутан- тиол	-30,36	-5,05	0,76	0,11	1,03	-1,57
Пропилдисульфид	-28,01	1,29	-0,75	-10	-9,25	
3-Метилтиофен	19,79	5,12	0,10	...	17	

¹⁾ Отклонение = расч. — литер., ккал/моль.

²⁾ Ни один из рассмотренных методов не пригоден для гетероциклических азотсодержащих соединений.

а потом одна группа $-\text{CH}_3$ замещается на группу $-\text{OH}$ и образуется *n*-крезол. Таким образом

Бензол, основная группа	19,82
Первое метильное замещение для образования толуола	-7,87
Второе метильное замещение, пара-	-7,66
Замещение группы $-\text{CH}_3$ на $-\text{OH}$	-32,7
	<u>-28,41</u>

Сталл и др. [33] приводят значение $\Delta H_{f,298}^\circ$ для *n*-крезола — 29,97 ккал/моль.

Обсуждение. Из пяти методов расчета $\Delta H_{f,298}^\circ$, рассмотренных в этом разделе, самый точный — метод Бенсона и др. (табл. 7.4). Он является также наиболее универсальным, так как применим ко многим типам органических соединений. Менее точен, но более прост в использовании метод составляющих связей. Другие три метода (Франклина, Вермы—Доресвейми и Андерсона—Байера—Ватсона) отличаются высокой точностью и общностью. В табл. 7.8 приведено сравнение расчетных и литературных значений $\Delta H_{f,298}^\circ$ различных веществ. Во всех случаях рекомендуется применять метод Бенсона и др. (если его можно использовать). Ни один из пяти методов неприменим для гетероциклических соединений, содержащих азот.

Здесь не обсуждаются другие методы расчета теплот образования из-за их узкой специализации, меньшей точности или из-за недостаточной проработанности для инженерного использования. Например, Тэнс [34] предлагает номограмму для вычисления $\Delta H_{f,T}^\circ$ алканов. Для тех же соединений Самаялю и Зволинский [32] рассматривают детализированный метод групповых составляющих, который учитывает во всех деталях структуру молекул. Шотт [30], а также

Байд и др. [7] рассматривают более теоретизированные методы, а Рихани [24] и Ван-Тиггелен [39] предлагают эмпирические методы, которые, однако, менее точны, чем представленные здесь.

7.5. ИДЕАЛЬНОГАЗОВАЯ ЭНТРОПИЯ

Как указывалось в разделе 7.1, S_T° является энтропией вещества в идеально-газовом состоянии при давлении в 1 атм, связанной с энтропией вещества в идеально-упорядоченном твердом состоянии при 0 К. Величина S_T° не является энтропией образования в том же смысле, что ΔH_f° . Полезность S_T° состоит в том, что она применяется для определения стандартной энтропии реакции посредством суммирования значений S° продуктов реакции и исходных веществ, причем каждое слагаемое умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент. Эта методика работоспособна, так как благодаря сохранению атомов в химической реакции, взаимно уничтожаются абсолютные энтропии всех участвующих в ней элементов. Кроме того, полагают, что прекращаются изменения энтропии в реакциях между веществами в идеальноупорядоченном твердом состоянии при 0 К, т. е. выполняется третий закон термодинамики. Подобный подход нельзя использовать для стандартного теплового эффекта химической реакции, который не равен нулю даже при 0 К.

Экспериментально величину S° можно определить по значениям теплоемкостей и теплот фазового перехода при нагревании вещества от 0 К до T . Энтропия S° может быть определена также при использовании соотношений, полученных из статистической механики, если имеется достаточная информация по молекулярной структуре и спектрам. Для ΔH_f° такой подход невозможен. Для определения ΔH_f° при некоторой температуре всегда следует использовать экспериментальные данные по тепловому эффекту химической реакции или теплоте сгорания. Это значение ΔH_f° может быть пересчитано на другие температуры по уравнению (7.12).

Аналогично, если S° известна при некоторой температуре T_1 , то

$$S_T^\circ = S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^T C_p d \ln T \quad (7.5.1)$$

Уравнение (7.5.1) дает равноценное соотношение для расчета стандартной энтропии реакции ΔS_T° , отнесенной к опорной температуре 298 К. При наличии значений идеальногазовой теплоемкости — экспериментальных и рассчитанных по одному из методов, изложенных в разделе 7.3, для определения изменений энтропии в химических реакциях при любой температуре необходимо получить только значения S_{298}° .

В этом разделе предлагаются три метода расчета величины S_{298}° . Как указано выше, зная значения $C_p^{\circ}(T)$, по уравнению (7.1.5) можно найти ΔS_T° . Кроме того, имея значения $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (см. раздел 7.4) и C_p° , с помощью уравнения (7.1.3) можно рассчитать величину ΔH_T° . Затем, используя уравнение (7.1.6), можно вычислить стандартную энергию Гиббса ΔG_T° для реакции, а константа равновесия может быть определена по уравнению

$$\Delta G_T^{\circ} = -RT \ln K \quad (7.5.2)$$

С другой стороны, величина ΔG_T° может быть прямо вычислена. Для решения этой задачи предложено мало методов. Одна достаточно надежная методика представлена в разделе 7.6.

Для того чтобы определить энтропию образования соединения, следует написать реакцию его синтеза, и тогда ΔS_f° будет являться энтропией этой реакции. В этом случае должны быть известны значения S° элементов, составляющих данное соединение. Сталл и др. [33] приводят таблицы значений S° (также как и C_p°) в виде функции температуры для наиболее важных элементов.

Поправки на симметрию. Определяя S_{298}° методами групповых составляющих, обычно нужно делать определенные поправки на симметрию молекулы. В связи с коррекцией возникают некоторые трудности, так как приходится заботиться о том, чтобы тщательно разобраться, как автор определяет симметрию молекулы. Необходимость коррекции обусловлена тем, что, согласно статистической механике, энтропия выражается членом $R \ln W$, где W — число различных конфигураций соединения. Должна быть введена поправка на вращательную составляющую энтропии, поскольку вращением молекулы часто обнаруживаются неразличимые конфигурации, и значение W должно быть соответственно уменьшено, либо, если величина σ является числом симметрий (ниже приведено более точное определение), энтропия вращения должна быть скорректирована посредством вычитания члена $R \ln \sigma$ из вычисляемого значения.

Бенсон [4] определяет σ как «общее число независимых перестановок идентичных атомов (или групп) в молекуле, которое может быть достигнуто посредством простого жесткого вращения всей молекулы». Инверсия не учитывается.

Часто удобно разделить σ на две части: σ_{ext} и σ_{int} . Тогда

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} \sigma_{\text{int}} \quad (7.5.3)$$

Например, у пропана две $-\text{CH}_3$ группы по концам цепи. Каждая имеет ось симметрии третьего порядка. Вращение этих внутренних групп дает $\sigma_{\text{int}} = (3)(3)$, равное числу перестановок. Итак, рассматриваемая молекула имеет единственную ось симметрии второго порядка, поэтому $\sigma_{\text{ext}} = 2$. Тогда $\sigma = (2)(3^2) = 18$. Некоторые дополнительные примеры:

	σ_{ext}	σ_{int}	σ
Бензол	(6) (2)	1	12
Метан	4	3	12
<i>n</i> -Крезол	2	3	6
1,3,5-Триметилбензол	2	3^4	162
1,2,4-Триметилбензол	1	3^3	27
Циклогексан	6	1	6
Метанол	1	3	3
<i>tert</i> -Бутиловый спирт	1	3^4	81
Ацетон	2	3^2	18
Уксусная кислота	1	3	3
Анилин	2	1	2
Триметиламин	3	3^3	81

Бенсон и др. приводят много других примеров в своей обзорной статье [6].

Поправки на изомерию. Если молекула имеет оптические изомеры, т. е. содержит один или более полностью асимметричных атомов углерода (например, в 3-мethylгексане), то число возможных пространственных ориентаций увеличивается и кроме поправок на симметрию к рассчитанному значению энтропии добавляется поправка $+R \ln \eta$, где η — число оптических изомеров. Число возможных оптических изомеров равно 2^m , где m — число асимметричных атомов углерода. Однако в некоторых молекулах, имеющих более одного асимметричного атома углерода, есть плоскости симметрии, которые уменьшают оптическую активность некоторых соединений, например мезоформы винной кислоты.

Бенсон [4] указывает, что в молекулах типа ROOH и R—OO—R связи O—H и O—R образуют почти прямые углы, т. е. эти молекулы существуют в правой и левой формах, и энтропия при этом возрастает на величину $R \ln 2$.

Энтропии связи. Величину S_{298}° легко рассчитать, используя табл. 7.1, в которой приведены поправки на любую симметрию или изомерию.

Пример 7.9. Вычислить по табл. 7.1 энтропию 1,2-диодпропана при 298 К. Это вещество имеет число симметрии, равное 3 (так как $\sigma_{\text{ext}} = 1$, $\sigma_{\text{int}} = 3$), и один асимметричный углеродный атом.

ТАБЛИЦА 7.9. Сравнение расчетных и литературных значений энтропии при 298 К

Соединение	S_{298}° , кал/(моль·К) [33]	Отклонение ¹⁾ при расчете по методу		
		составляю- щих связей (табл. 7.1)	Бенсона и др. (табл. 7.4)	Андерсона — Байера — Ватсона (табл. 7.7)
Пропан	64,51	0,15	-0,01	0,34
<i>n</i> -Гептан	102,27	-0,01	-0,09	-0,70
2,2,3-Триметилбутан	91,61	21	0,18	-3,63
<i>транс</i> -2-Бутен	70,86	-0,20	0,16	1,01
3,3-Диметил-1-бутиен	82,16	0,41	1,20	0,04
2-Метил-1,3-бутадиен	75,44	1,48	-0,21	-0,44
2-Пентин	79,30	. . .	0,16	-0,06
<i>n</i> -Этилтолуол	95,34	-2,28	-0,22	-0,35
2-Метилнафталин	90,83	10	1,22	1,95
<i>cis</i> -1,3-Диметилцикло- пентан	87,67	-26	0,21	0,71
2-Бутанол	85,81	-1,90	0,49	-3,61
<i>n</i> -Крезол	83,09	. . .	1,09	3,74
Изопропиловый эфир	93,27	3,63	4,95	10
<i>n</i> -Диоксан	71,65	-19		
Метилэтилкетон	80,81	0,43	0,26	-3,61
Этилацетат	86,70	0,94	3,23	15
Триметиламин	69,02	-0,05	0,02	
Пропионитрил	68,50	. . .	-0,10	9,53
2-Нитробутан	91,62	. . .	2,53	-10
1,1-Дифторэтан	67,52	-14	-0,22	0,90
Октафторцикlobутан	95,69	-30	1,18	
Бромбензол	77,53	. . .	0,34	1,89
Трихлорэтилен	77,63	0,23	0,13	1,69
Бутилметилсульфид	98,43	-0,19	-0,10	
2-Метил-2-бутантиол	92,48	2,77	-0,06	-4,87
Пропилдисульфид	118,30	-0,44	0,12	
3-Метилтиофен	76,79	. . .	-0,74	

¹⁾ Отклонение = расч. — литер., кал/(моль·К).

Решение.

$$S_{298}^{\circ} = 6(C-H) + 2(C-C) + 2(C-I) - R \ln \sigma + R \ln \eta = (6) (12,90)$$

$$+ (2)(-16,40) + (2)(24,65) - 1,987 \ln 3 + 1,987 \ln 2 = 93,1 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}$$

Литературное значение равно 94,3 кал/(моль · К) [6].

Метод Бенсона. Групповые составляющие приведены в табл. 7.4, а сам метод описан в разделе 7.3, посвященном расчету теплосъемки. Использование метода для определения S_{298}° иллюстрируется примером 7.10, а в табл. 7.9 сравниваются некоторые расчетные и литературные значения S_{298}° .

Пример 7.10. Используя групповые составляющие Бенсона из табл. 7.4, вычислить значение S_{298}° для метилизопропилкетона.

Решение. Для этого вещества $\sigma_{\text{ext}} = 1$, $\sigma_{\text{int}} = 3^3$ и $\eta = 1$. Таким образом

2 [C — (C) (H) ₃] = (2) (30,41)	= 60,82
C — (C) ₂ (H) (CO)	= -12,0
CO — (C) ₂	= 15,01
C — (CO) (H) ₃	= 30,41
Симметрия: $-R \ln \sigma = -R \ln 3^3$	= -6,55
	87,7

Экспериментальное значение равно 88,5 кал/(моль · К) [2].

Метод Андерсона, Байера и Ватсона. Этот аддитивно-групповой метод идентичен тем, которые описаны в разделе 7.4 для расчета ΔH_{298}° . Значения S_{298}° измеряются в кал/(моль · К). Составляющие приведены в табл. 7.7. Никаких поправок на симметрию и изомерию не нужно.

Пример 7.11. Повторить пример 7.10, используя метод Андерсона, Байера и Ватсона для расчета S_{298}° метилизопропилкетона.

Решение. Основная группа, выбранная по табл. 7.7, — это метан.

	S_{298}°
Основная группа, метан	44,50
Первичное метильное замещение при образовании этана	10,35
Вторичное метильное замещение типа $A = 1, B = 1$ при образовании пропана	10,00
Вторичное метильное замещение типа $A = 1, B = 2$ при образовании <i>n</i> -бутана	9,18
Вторичное метильное замещение типа $A = 2, B = 2$ при образовании 2-метилбутана	7,15
Вторичное метильное замещение типа $A = 2, B = 3$ при образовании 2,3-диметилбутана	6,53
Замещение —CH на C=O при образовании изопропилкетона	-2,4
	85,31

Как указано в примере 7.10, литературное значение S_{298}° равно 88,5 кал/(моль · К).

Обсуждение. В табл. 7.9 сравниваются значения S_{298}° , рассчитанные по трем методам, описанным в этом разделе, с литературными данными. Наиболее точным является метод Бенсона и др., групповые составляющие которого приведены в табл. 7.4. За исключением нескольких случаев, отклонение между вычисленными и экспериментальными значениями меньше 0,5 кал/(моль · К). Отклонения, полученные при использовании метода составляющих связей из табл. 7.1, колеблются от малых до очень больших, в то время как метод Андерсона—Байера—Ватсона дает более стабильные результаты: отклонения составляют примерно

1 кал/(моль·К). В этом последнем методе не требуется вводить поправки ни на симметрию, ни на изомерию.

Рихани [25], а также Рихани и Дорэсвейми [27] предлагали другие методы расчета S° . Последний из методов применять не рекомендуется, поскольку в нем поправки на симметрию и изомерию умножаются на температуру, что делает их размерно несогласованными, и, кроме того, им приписан неверный алгебраический знак [31].

7.6. СТАНДАРТНАЯ ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГИББСА

Для прямого расчета ΔG_f° предложено мало методов. В большинстве случаев отдельно определяются ΔH_f° и ΔS_f° (или S°), а потом для расчета изменения энергии Гиббса в реакции используется уравнение (7.1.6). Однако Ван-Кревелен и Чермин [37, 38] предложили для расчета ΔG_f° корреляцию в виде линейной функции температуры [уравнение (7.6.1)]. Константы уравнения A и B являются аддитивными функциями групп, приведенных в табл. 7.10:

$$\Delta G_f^\circ = A + BT \quad (7.6.1)$$

Групповые составляющие констант A и B даны для двух широких диапазонов температуры, так как простого линейного уравнения, применимого во всем температурном интервале от 300 до 1500 К, подобрать не удалось. Поскольку

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad (7.6.2)$$

то появляется желание связать ΔH_f° с A и $-\Delta S_f^\circ$ с B . Но этого делать для индивидуального расчета ΔH_f° и ΔS_f° не рекомендуется.

Применяя этот метод, следует делать поправки на симметрию и изомерию. Поправка на симметрию равна $+R \ln \sigma_{ext}$ (см. раздел 7.5). Эта поправка добавляется к значению параметра B . Поправки на симметрию для σ_{int} уже включены в составляющие, представленные в табл. 7.10.

Поправка на изомерию, равная $-R \ln \eta$, также добавляется к значению B , где η — число оптических изомеров.

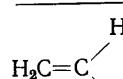
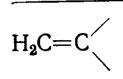
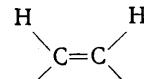
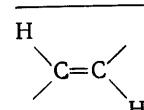
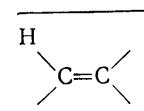
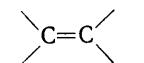
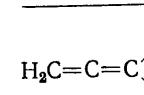
Метод иллюстрируется примером 7.12. Сравнение расчетных и литературных значений дано в табл. 7.11. В общем случае ΔG_f° может быть вычислено с ошибкой не более 5 ккал/моль. С такой ошибкой нетрудно предсказать возможность протекания реакции, но не всегда можно точно рассчитать равновесные концентрации.

Пример 7.12. Рассчитать стандартную энергию образования Гиббса 1,2-диiodпропана при 500 К. Как указано в примере 7.9, $\sigma_{ext} = 1$, $\sigma_{int} = 3$, $\eta = 2$.

Решение. Групповые составляющие, взятые из табл. 7.10:

	A	$B \cdot 10^2$
$-\text{CH}_3$	-10,943	2,215
$-\text{CH}_2$	-5,193	2,430
$-\overset{\mid}{\text{C}}-\text{H}$	-0,705	2,910
2 (-I)	2 (7,80)	2 (0)
$+R \ln \sigma_{ext}$...	0
$-R \ln \eta$...	$-R \ln 2$
	-1,241	7,417

ТАБЛИЦА 7.10. Групповые составляющие для расчета ΔG_f° [37, 38]

Группа	300–600 К		600–1500 К	
	A	B · 10 ²	A	B · 10 ²
<i>Алкановые группы</i>				
CH ₄	—18,948	2,225	—21,250	2,596
—CH ₃	—10,943	2,215	—12,310	2,436
—CH ₂ —	—5,193	2,430	—5,830	2,544
	—0,705	2,910	—0,705	2,910
	1,958	3,735	4,385	3,350
<i>Алкеновые группы</i>				
H ₂ C=CH ₂	11,552	1,545	9,450	1,888
	13,737	1,655	12,465	1,762
	16,467	1,915	16,255	1,966
	17,663	1,965	16,180	2,116
	17,187	1,915	15,815	2,062
	20,217	2,295	19,584	2,354
	25,135	2,573	25,135	2,573
H ₂ C=C=CH ₂	45,250	1,027	43,634	1,311
	49,377	1,035	48,170	1,208

Группа	300—600 К		600—1500 К	
	A	B · 10 ²	A	B · 10 ²
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}$	51,084	1,474	51,084	1,474
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \end{array}$	52,460	1,483	52,460	1,483
<i>Сопряженные алкеновые группы</i>				
$\text{H}_2\text{C}\leftrightarrow$	5,437	0,675	4,500	0,832
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}\leftrightarrow \\ \end{array}$	7,407	1,035	6,980	1,088
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}\leftrightarrow \\ \diagdown \end{array}$	9,152	1,505	10,370	1,308
<i>Алкиновые группы</i>				
$\text{HC}\equiv$	27,048	-0,765	26,700	-0,704
$-\text{C}\equiv$	26,938	-0,525	26,555	-0,550
<i>Ароматические группы</i>				
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \\ \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	3,047	0,615	2,505	0,706
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C} \\ \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	4,675	1,150	5,010	0,988
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \leftrightarrow \text{C} \\ \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	3,513	0,568	3,998	0,485
<i>Кольцевые образования</i>				
Трехчленное кольцо	23,458	-3,045	22,915	-2,966
Четырехчленное кольцо	10,73	-2,65	10,60	-2,50
Пятичленное кольцо	4,275	-2,350	2,665	-2,182
Шестичленное кольцо	-1,128	-1,635	-1,930	-1,504
Пентеновое кольцо	-3,657	-2,395	-3,915	-2,250
Гексеновое кольцо	-9,102	-2,045	-8,810	-2,071
<i>Разветвления в алканах</i>				
Боковая цепь с двумя или более углеродными атомами	1,31	0	1,31	0
Три рядом расположенные группы $-\text{CH}$	2,12	0	2,12	0

Группа	300—600 К		600—1500 К	
	A	B · 10 ²	A	B · 10 ²
Рядом расположенные группы —CH—C—	1,80	0	1,80	0
Две рядом расположенные группы —C—	2,58	0	2,58	0
<i>Разветвления в циклопарафинах</i>				
Разветвления в пяти- членном кольце:				
одно разветвление	—1,04	0	—1,69	0
двойное разветвление				
1,1	—1,85	0	—1,190	—0,160
1,2 (<i>цис</i>)	—0,38	0	—0,38	0
1,2 (<i>транс</i>)	—2,55	0	—0,945	—0,266
1,3 (<i>цис</i>)	—1,20	0	—0,370	—0,166
1,3 (<i>транс</i>)	—2,35	0	—0,800	—0,264
Разветвления в шести- членном кольце:				
одно разветвление	—0,93	0	0,230	—0,192
двойное разветвление				
1,1	0,835	—0,367	1,745	—0,556
1,2 (<i>цис</i>)	—0,19	0	1,470	—0,276
1,2 (<i>транс</i>)	—2,41	0	0,045	—0,398
1,3 (<i>цис</i>)	—2,70	0	—1,647	—0,185
1,3 (<i>транс</i>)	—1,60	0	0,260	—0,290
1,4 (<i>цис</i>)	—1,11	0	—1,11	0
1,4 (<i>транс</i>)	—2,80	0	—0,995	—0,245
Разветвления в аромати- ческих углеводородах:				
двойное разветвление				
1,2	1,02	0	1,02	0
1,3	—0,31	0	—0,31	0
1,4	0,93	0	0,93	0
тройное разветвление				
1,2,3	1,91	0	2,10	0
1,2,4	1,10	0	1,10	0
1,3,5	0	0	0	0
<i>Кислородсодержащие группы</i>				
H ₂ O	—58,076	1,154	—59,138	1,316
—OH	—41,56	1,28	—41,56	1,28
—O—	—15,79	—0,85		
O ↗	—18,37	0,80	—16,07	0,40
H ₂ CO	—29,118	0,653	—30,327	0,854

Группа	300—600 K		600—1500 K	
	A	B · 10 ²	A	B · 10 ²
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}=\text{O} \end{array}$	—29,28	0,77	—30,15	0,83
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	—28,08	0,91	—28,08	0,91
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HC}-\text{OH} \end{array}$	—87,660	2,473	—90,569	2,958
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	—98,39	2,86	—98,83	2,93
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	—92,62	2,61	—92,62	2,61
H ₂ C=C=O	—14,515	0,295	—14,515	0,295
HC=C=O 	—12,86	0,46	—12,86	0,46
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{O} \end{array}$	—9,62	0,72	—9,38	0,73
<i>Азотсодержащие группы</i>				
HCN	31,179	—0,826	30,874	—0,775
—C≡N	30,75	—0,72	30,75	—0,72
—N=C	46,32	—0,89	46,32	—0,89
NH ₃	—11,606	2,556	—12,972	2,784
—NH ₂	2,82	2,71	—6,78	3,98
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$	12,93	3,16	12,93	3,16
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	19,46	3,82	19,46	3,82
$\begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \\ \text{N} \end{array}$	11,32	1,11	12,26	0,96
—NO ₂	—9,0	3,70	—14,19	4,38

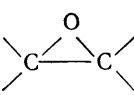
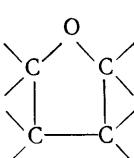
Группа	300—600 К		600—1500 К	
	A	B · 10 ²	A	B · 10 ²
<i>Серусодержащие группы</i>				
H ₂ S	—20,552	1,026	—21,366	1,167
—SH	—10,68	1,07	—10,68	1,07
—S—	—3,32	1,42	—3,32	1,44
	—0,97	0,51	—0,65	0,44
	—30,19	3,39	—30,19	3,39
	—82,58	5,58	—80,69	5,26
<i>Галогенсодержащие группы</i>				
HF	—64,476	—0,145	—64,884	—0,081
—F	—45,10	—0,20		
HCl	—22,100	—0,215	—22,460	—0,156
—Cl	—8,25	0	—8,25	0
HBr	—12,553	—0,234	—13,010	—0,158
—Br	—1,62	—0,26	—1,62	—0,26
HI	—1,330	—0,225	—1,718	—0,176
—I	7,80	0	7,80	0
<i>Кольцевые образования</i>				
	12,86	—0,63	12,86	—0,63
	—5,82	0,25	—3,53	—0,16

ТАБЛИЦА 7.11. Сравнение расчетных и литературных значений стандартной энергии образования Гиббса

Значения даны в ккал/моль; вещества находятся в состоянии идеального газа при 1 атм и 298 К.

Вещество	Литературное значение $\Delta G_{f_{298}}^{\circ}$ [33]	Отклонение ¹⁾ при расчете по методу Ван-Креве- лена и Чер- мина	Вещество	Литературное значение $\Delta G_{f_{298}}^{\circ}$ [33]	Отклонение ¹⁾ при расчете по методу Ван-Креве- лена и Чер- мина
Пропан	—5,61	0,57	Анилин	39,84	4,06
<i>n</i> -Гептан	1,91	—0,04	Этиламин	8,91	0,37
3-Метилгексан	1,10	—0,02	Пиридин	45,46	—5,86
2,4-Диметилпентан	0,74	0,32	Диметиловый эфир	—26,99	—1,09
2,2,3-Триметилбутан	1,02	0,54	Ацетальдегид	—31,86	—0,55
Циклопентан	9,23	—0,37	Ацетон	—36,58	—3,08
Циклогексан	7,59	—0,43	Метилформиат	—71,03	18
Метилцикlopентан	8,55	—0,50	Уксусная кислота	—90,03	4,07
Этилен	16,28	0,69	Этилацетат	—78,25	13
1-Бутен	17,04	—0,67	<i>n</i> -Пропиловый спирт	—38,95	—0,95
2-Бутен (<i>цис</i>)	15,74	—0,50	Изопропиловый спирт	—41,49	—3,19
2-Бутен (<i>транс</i>)	15,05	0,04	Фенол	—7,86	—2,66
1,3-Бутадиен	36,01	0,29	Фосген	—49,42	—7,52
Ацетилен	50,00	2,23			
Метилацетилен	46,47	2,03	Метилхлорид	—15,03	—3,13
Бензол	30,99	—0,26	Метиленхлорид	—16,46	—1,12
Этилбензол	31,21	—0,59	Хлорформ	—16,38	—0,28
<i>o</i> -Ксиол	29,18	—0,71	Тетрахлорметан	—13,92	8,38
<i>m</i> -Ксиол	28,41	—1,27	Этилбромид	—6,29	—1,62
Этилмеркаптан	—1,12	8,58	Дихлордифторметан	—94,3	0,90
Диэтилсульфид	4,25	7,55	Фторбензол	—16,50	—4,80
Тиофен	30,30	—9,80	Хлорбензол	23,70	1,00

¹⁾ Погрешность = (расчетное значение — литературное значение).

Из уравнения (7.6.1)

$$\Delta G_{f,500}^{\circ} = -1,241 + (7,417 \cdot 10^{-2}) (500) = 35,84 \text{ ккал/моль}$$

Сталл [33] приводит значение $\Delta G_f^{\circ} = 26,9$ ккал/моль. При этой температуре $\Delta H_f^{\circ} = -8,06$ и $\Delta S_f^{\circ} = -7,0 \cdot 10^{-2}$. Ясно, что параметры A и $-B$ не отображают эти значения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- C_p° — идеальногазовая теплоемкость, кал/(моль · К)
 $G_f^{\circ}_T$ — стандартная энергия образования Гиббса при температуре T , ккал/моль
 ΔH_c° — теплота сгорания, ккал/моль
 $\Delta H_f^{\circ}_T$ — стандартная теплота образования при температуре T , ккал/моль
 m — число симметричных атомов углерода
 n_i — число групп типа i
 R — универсальная газовая постоянная, равна 1,987 кал/(моль · К)
 S_T° — абсолютная энтропия при T , кал/(моль · К)
 S_f° — стандартная энтропия образования, кал/(моль · К)
 T — температура, К
 W — число различных конфигураций молекулы

Греческие

- η — число оптических изомеров
 v_i — стехиометрический коэффициент (положителен для продуктов реакции, отрицателен для исходных веществ)
 σ — число симметрии; σ_{ext} — для жесткого вращения молекулы; σ_{int} — для вращения подгрупп, входящих в молекулу

ЛИТЕРАТУРА

1. American Petroleum Institute: «Technical Data Book: Petroleum Refining», 2d ed., chap. 7, Washington, D. C., 1971. 2. Anden, R. J. L.: *J. Chem. Soc.*, 1968A: 1894.
3. Anderson, J. W., G. H. Beyer, and K. M. Watson: *Natl. Pet. News Tech. Sec.*, 36: R476 (July 5, 1944). 4. Benson, S. W.: «Thermochemical Kinetics», chap. 2, Wiley, New York, 1968. 5. Benson S. W., and J. H. Buss: *J. Chem. Phys.*, 29, 546 (1958). 6. Benson, S. W., F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, and R. Walsh: *Chem. Rev.*, 69: 279 (1969). 7. Boyd, R. H., S. M. Breitling, and M. Mansfield: *AIChE J.*, 19: 1016 (1973). 8. Chueh, P. L., Shell Development Co.: private communication, 1974. 9. Cox, J. D., and G. Pilcher: «Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds», Academic, London, 1970. 10. Domalski, E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1: 221 (1972).
11. Eigenmann, H. K., D. M. Golden, and S. W. Benson: *J. Phys. Chem.*, 77: 1687 (1973). 12. Franklin, J. L.: *Ind. Eng. Chem.*, 41: 1070 (1949). 13. Franklin, J. L.: *J. Chem. Phys.*, 21: 209 (1953). 14. Glasstone, S.: «Theoretical Chemistry», Van Nostrand, Princeton, N. J., 1944. 15. Handrick, G. R.: *Ind. Eng. Chem.*, 48: 1366 (1956). 16. Hoogen, O. A., K. M. Watson, and R. A. Ragatz: «Chemical Process Principles», 2d ed., pt. II, «Thermodynamics», Wiley, New York, 1959. 17. Huang, P. K., and T. E. Daubert: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 13: 193 (1974). 18. JANAF Thermochemical Tables, 2d ed., NSRDS-NBS 37, June 1971. 19. Janz, G. J.: «Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds», Academic, New York, 1958. 20. Olson, B. A.: M. S. thesis in Chemical Engineering, Rutgers University, New Brunswick, N. J., August 1973.
21. O'Neal, H. E., and S. W. Benson: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 266 (1970). 22. Pasut, C. A., and R. P. Danner: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11: 543 (1972). 23. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971. 24. Rihani, D. N.: *Hydrocarbon Process.*, 47 (3): 137 (1968). 25. Rihani, D. N.: *Hydrocarbon Process.*, 47 (4): 161 (1968). 26. Rihani, D. N., and L. K. Doraiswamy: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4: 17 (1965). 27. Rihani, D. N., and L. K. Doraiswamy: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7: 375 (1968). 28. Seaton, W. H., and E. Freedman: Computer Implementation of a Second Order Additivity Method for the Estimation of Chemical Thermodynamic Data, paper presented at 65th Ann. Meet., AIChE, New York, November 1972. 29. Shaw R.: *J. Phys. Chem.*, 75: 4047 (1971). 30. Shotte, W.: *J. Phys. Chem.*, 72: 2422 (1968).
31. Small, P. A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8: 599 (1969). 32. Somayajulu, G. R., and B. J. Zwolinski: *Trans. Faraday Soc.*, 62: 2327 (1966); *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*

(II) 68: 1971 (1972). 33. Stull, D. R., E. F. Westrum, and G. C. Sinke: «The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds». Wiley, New York, 1969. 34. Tans, A. M. P.: *Hydrocarbon Process.*, 47 (4): 169 (1968). 35. Thinh T.-P., J.-L. Duran, and R. S. Ramalho: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10: 576 (1971). 36. Thinh, T.-P., J.-L. Duran, R. S. Ramalho and S. Kaliaguine: *Hydrocarbon Process.*, 50 (1): 98 (1971). 37. Van Krevelen, D. W., and H. A. G. Chermin: *Chem. Eng. Sci.*, 1: 66 (1951). 38. Van Krevelen, D. W., and H. A. G. Chermin: *Chem. Eng. Sci.*, 1: 238 (1952). 39. Van Tiggen, A.: *Chem. Eng. Sci.*, 20: 529 (1965). 40. Verma, K. K., and L. K. Doraiswamy: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 4: 389 (1965).

41. Wenner, R. R., *Thermochemical Calculations*. McGraw-Hill, New York, 1941.
42. Yuan, S. C., and Y. I. Mok, *Hydrocarbon Process.*, 47 (3): 133 (1968); 47 (7): 153 (1968).

Глава 8

ПАРОГАЗОЖИДКОСТНОЕ РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

8.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В химической промышленности смеси газов и жидкостей часто разделяют на составляющие их компоненты такими диффузионными процессами, как ректификация, абсорбция и экстракция. При проектировании этих процессов разделения необходимо количественно определять парциальные равновесные свойства смесей. Проектные расчеты должны, конечно, базироваться на надежных экспериментальных данных для конкретной смеси в диапазонах температур, давлений и составов, соответствующих реальным промышленным условиям. К сожалению, располагать подобными данными удается крайне редко. Скорее, наоборот, типичными являются те случаи, когда имеются только фрагментарные данные и необходимо сводить и коррелировать эти лимитированные данные для того, чтобы затем с максимальным успехом интерполировать и экстраполировать их. В настоящей главе обсуждаются некоторые предназначенные для этих целей методы. Рассматриваются только растворы неэлектролитов. В основном упор делается на расчет фугитивностей в жидких растворах; фугитивностям в газовых смесях посвящен раздел 5.9.

Научная литература по вопросам парогазожидкостного равновесия, публикуемая вот уже более 100 лет, достигла огромного числа наименований: она насчитывает тысячи статей и свыше 100 книг и монографий. В табл. 8.1 перечислены авторы и названия некоторых книг, которые могут быть использованы для получения необходимых при расчете данных и для более детального ознакомления с рассматриваемыми здесь вопросами. Список, приведенный в табл. 8.1, не является полным; в нем даны лишь те публикации, которые представляются наиболее полезными для инженера-практика, работающего в химической промышленности.

Существует важное различие между расчетом составов равновесных фаз и расчетом типичных волюметрических, энергетических или переносных свойств газов и жидкостей известного состава. В последнем случае нас интересует свойство смеси в целом, в то время как в первом — парциальные свойства индивидуальных компонентов, которые составляют смесь. Например, для расчета падения давления в движущейся по трубе жидкой смеси необходимо знать вязкость и плотность этой смеси, причем для конкретного, интересующего нас состава. Однако если речь идет о составе пара, находящегося в равновесии с жидкой смесью, то знание свойств жидкой смеси этого конкретного состава уже не является весьма существенным; нужно обязательно знать, как некоторые из ее свойств (в особенности энергия Гиббса) зависят от состава. При расчетах фазового равновесия необходимо знать парциальные свойства, а их, как правило, определяют дифференцируя данные по составу. Так как дифференцируются экспериментальные данные, то происходят потери точности, часто очень значительные. Поскольку при расчетах фазового равновесия чаще всего важны парциальные свойства, а не суммарные, то неудивительно, что установление параметров фазового равновесия обычно более трудно и менее точно, чем расчет других свойств, которые необходимы при разработке процессов химической технологии.

ТАБЛИЦА 8.1. Некоторые книги по парожидкостному равновесию

№	Книга	Примечание
1	Термодинамика газов и жидкостей Chao K. C., Greenkorn R. A.: «Thermodynamics of Fluids». Dekker, New York, 1975 (англ.)	Хороший обзорный курс, включающий введение в статистическую термодинамику газов и жидкостей. Представлена также термодинамика поверхностных явлений
2	Данные по равновесию пар—жидкость при нормальных давлениях Hála E., Wichterle J., Polak J., Boublík T.: «Vapor-Liquid Equilibrium Data at Normal Pressures». Pergamon, Oxford, 1968 (англ.)	Собрание экспериментальных данных по бинарным смесям
3	Библиография термодинамических исследований Hicks C. P., Marsh K. N., Williamson A. G., McLure J. A., Goung C. L.: «Bibliography of Thermodynamic Studies», Chemical Society, London, 1975 (англ.)	Приведена литература по равновесию пар—жидкость, теплотам смещения и изменениям объемов при перемешивании для бинарных систем
4	Растворимость неэлектролитов Hildebrand J. H., Scott R. L.: «Solubility of Nonelectrolytes», 3d ed., Reinhold, New York, 1950 (reprinted by Dover, New York, 1964) (англ.)	Классическое произведение в этой области, в котором дается прекрасный обзор физической химии растворов с точки зрения химика. Несмотря на устарелость, книга тем не менее отражает физический взгляд на то, как молекулы «ведут себя» в смесях
5	Регулярные растворы Hildebrand J. H., Scott R. L.: «Regular Solutions», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962 (англ.)	Обновляет материал книги Гильдебранда 1950 г. Предназначена в первую очередь для химиков
6	Регулярные и родственные им растворы Hildebrand J. H., J. M. Prausnitz and R. L. Scott: «Regular and Related Solutions», Van Nostrand Reinhold, New York, 1970 (англ.)	Дальнейшее обновление материала книги Гильдебранда. Предназначена в первую очередь для химиков
7	Справочник по равновесию пар — жидкость Hirata M. S., and Nagahama: «Computer-aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria». Elsevier, Amsterdam, 1975 (англ.)	Подготовленное с помощью ЭВМ собрание экспериментальных данных по бинарным системам. Даные обработаны по уравнению Вильсона, а при повышенных давлениях — по модифицированному уравнению Редлиха — Квонга

№	Книга	Примечание
8	Международная серия данных. Избранные данные по смесям Kehiaian H. V. (Editor-in-Chief), and B. J. Zwolinski (Executive Officer); International Data Series: Selected Data on Mixtures, Thermodynamics Research Center, Chemistry Department, Texas A and M University, College Station, Tex, 77843 (continuing since, 1973) (англ.)	Публикуются данные о разнообразных измеренных термодинамических свойствах бинарных смесей. Эти свойства часто описываются эмпирическими уравнениями
9	Фазовое равновесие в смесях King M. B.: «Phase Equilibrium in Mixtures». Pergamon, Oxford, 1969 (англ.)	Хорошее пособие общего характера, отражающее разнообразную тематику по термодинамике смесей
10	Фазовое равновесие в разработке процессов химической технологии Null H. R.: «Phase Equilibrium in Process Design», Wiley-Interscience, New York, 1970 (англ.)	Монография с большим количеством числовых примеров, ориентированная на инженеров
11	Молекулярная термодинамика парожидкостного равновесия Prausnitz J. M.: «Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969 (англ.)	Учебник для студентов. Сделан упор на применении основ молекулярной физики для инженерных задач
12	Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей Праусниц Дж. и др. «Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей». М., «Химия», 1971	Рассматриваются термодинамические основы для машинного расчета равновесия пар — жидкость. Даны программы для ЭВМ
13	Химическая термодинамика Пригожин И., Дефай Р., «Химическая термодинамика». Новосибирск, «Наука» (Сиб. отд-ние), 1966	Повышенный курс. Содержит много примеров. Рассматриваются принципы молекулярной термодинамики. Несмотря на устаревость, содержит много полезной информации
14	Расчет равновесия жидкость — пар и жидкость — жидкость Renon H., L. Asselineau, G. Cohen, and C. Raimbault: «Calcul sur ordinateur des équilibres liquide—vapeur et liquide — liquide», Editions Technip, Paris, 1971 (франц.)	Рассматриваются термодинамические основы машинных расчетов равновесий пар — жидкость и жидкость — жидкость. Даны программы для ЭВМ
15	Жидкости и жидкие смеси Rowlinson, J. S.: «Liquids and Liquid Mixtures», 2d ed., Butterworth, London, 1969 (англ.)	Рассматривается прикладная статистическая механика

№	Книга	Примечание
16	Жидкостная экстракция Трейбал Р., «Жидкостная экстракция». М., «Химия», 1963	Начальные главы дают хороший обзор классической термодинамики смесей с инженерными приложениями
17	Библиография данных по равновесию пар-жидкость Wichterle I., J. Linek, and E. Hála: «Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography», Elsevier, Amsterdam, 1973 (англ.)	Полное собрание литературных источников, относящихся к данным о бинарных и многокомпонентных смесях. Включает многие ссылки на литературу социалистических стран
18	Равновесие жидкость — жидкость Francis A. W.: «Liquid — Liquid Equilibria», Wiley-Interscience, New York, 1963 (англ.)	Феноменологическое рассмотрение равновесия жидкость — жидкость. Термодинамическое рассмотрение практически отсутствует. Данна обширная библиография
19	Равновесие между жидкостью и паром Хала Э. «Равновесие между жидкостью и паром», М., Изд. иностранной литер., 1962	Отличный обзор, включающий рассмотрение экспериментальных методов

В одной главе невозможно дать полное представление о парогазожидкостном равновесии в многокомпонентных системах. Рекомендовать читателю простые правила получения количественных ответов на его конкретную задачу по фазовому равновесию тоже не представляется возможным. Из-за чрезвычайного разнообразия смесей и условий по температуре, давлению и составу и, наконец, вследствие большого разнообразия в наличии, количестве и качестве используемых экспериментальных данных, читатель сам должен принимать решения, которые, конечно, могут быть проверены только путем эксперимента.

Таким образом, эта глава качественно отличается от других глав книги. Она не дает конкретных рекомендаций, как определять те или иные свойства, и представляет собой только введение в руководство по применению некоторых (далеко не всех) средств и методов, которые могут быть полезными для разработки эффективной стратегии расчета конкретных параметров фазового равновесия при проектировании технологических процессов.

8.2. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СООТНОШЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ ПАР — ЖИДКОСТЬ¹⁾

Рассмотрим жидкую смесь, которая при температуре T и давлении P находится в равновесии со смесью паров при тех же температуре и давлении. Интересующие нас величины — это температура, давление и составы обеих фаз. Если заданы некоторые из этих величин, то задача состоит в расчете остальных.

¹⁾ Для более детального рассмотрения вопроса см., например, [56], [66] и [81].

Для каждого компонента i смеси условие термодинамического равновесия даётся выражением

$$f_i^V = f_i^L \quad (8.2.1)$$

где f — фугитивность; индекс V — означает пар, индекс L — жидкость.

Фундаментальной задачей является установление связи этих фугитивностей с составами смесей, поскольку при разработке процессов химической технологии интересуются именно такими составами. В последующем изложении мы будем пренебречь влиянием поверхностных сил, гравитацией, электрическими или магнитными силами, а также другими специальными условиями, которые редко имеют место в химической промышленности.

Фугитивность компонента в смеси зависит от температуры, давления и состава смеси. В принципе, могут использоваться любые единицы измерения состава. Тем не менее для паровой фазы состав почти всегда выражают в мольных долях y . Для связи f_i^V с температурой, давлением и мольной долей удобно ввести коэффициент фугитивности Φ_i

$$\Phi_i = \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (8.2.2)$$

который может быть рассчитан из данных $P - V - T - y$, обычно описываемых уравнением состояния (см. раздел 5.9). Для смеси идеальных газов $\Phi_i = 1$.

Величина Φ_i зависит от температуры и давления, а в многокомпонентной смеси еще и от всех мольных долей паровой фазы, а не только от y_i . Коэффициент фугитивности по определению нормализуется таким образом, что в то время как $P \rightarrow 0$, значение $\Phi_i \rightarrow 1$ для всех i . Поэтому при низких давлениях хорошим приближением является $\Phi_i = 1$. Но вот какое давление считать за «низкое», это уже зависит от состава и температуры смеси. Для типичной смеси неполярных (или слабо полярных) веществ при температуре, близкой к нормальной точке кипения наименее летучего компонента (или выше нее), «низким» считается давление меньше нескольких атмосфер. Однако для смесей, содержащих сильно ассоциирующую карбоксильную кислоту, например для смеси уксусная кислота — вода при 25 °C, коэффициенты фугитивности могут существенно отличаться от единицы при давлениях, много меньших чем 1 атм¹⁾. Для смесей, содержащих один компонент с очень низкой летучестью другой с высокой, например декан — метан при 25 °C, коэффициент фугитивности лёгкого компонента может быть близким к единице при давлениях вплоть до 10 или 20 атм, тогда как при том же давлении коэффициент фугитивности тяжелого компонента будет много больше единицы. Подробный анализ этого вопроса дан в гл. 5 работы [66].

Коэффициент фугитивности компонента i в жидкой фазе соотносится с составом этой фазы через коэффициент активности γ_i . В принципе, может быть использована любая шкала состава; выбор той или иной из них — это вопрос удобства. Для некоторых водных растворов применяют единицы моляльности (число молей растворяемого вещества на 1000 г воды) и молярности (число молей растворяемого вещества на 1 л раствора); для растворов полимеров полезной единицей измерения состава является объемная доля, о чём вкратце сообщается в разделе 8.14. Тем не менее для типичных растворов, содержащих неэлектролиты нормальной молекулярной массы (включая воду), наиболее удобной мерой концентрации является мольная доля x . Коэффициент активности γ_i связан с x_i и с фугитивностью компонента в стандартном состоянии f_i° соотношением

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i f_i^\circ} \quad (8.2.3)$$

где a_i — активность компонента i . Стандартная фугитивность f_i° — это фугитивность компонента i при температуре системы, т. е. смеси, и при некоторых произ-

¹⁾ Полезная корреляция для коэффициентов фугитивности при низких давлениях для смесей, включающих карбоксильные кислоты, дана Дж. Хейденом и Дж. О'Коннеллом (*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 14: 3, 1975).

вольно выбранных давления и составе. Выбор давления и состава стандартного состояния обусловлен только соображениями удобства, однако важно иметь в виду, что численные значения γ_i и a_i не имеют смысла до тех пор, пока ясно не определено значение f_i^0 .

Несмотря на наличие некоторых важных исключений, коэффициенты активности для большинства типичных растворов незелектролитов рассчитываются от стандартного состояния, в котором для каждого компонента i величина f_i^0 есть фугитивность чистой жидкости i при давлении и температуре системы, т. е. произвольно выбранным давлением является общее давление P , а произвольно выбранный состав — это $x_i = 1$. Часто стандартную фугитивность относят к гипотетическому состоянию, поскольку вполне может случиться, что компонент i физически не может существовать как чистая жидкость при давлении и температуре системы. К счастью, для многих обычных смесей можно рассчитать стандартную фугитивность, применяя не очень далекую экстраполяцию по давлению, и, так как свойства жидкой фазы, удаленной от критической области, не очень чувствительны к давлению (кроме как при высоких давлениях), такие экстраполяции не вносят особой неопределенности. Для некоторых смесей, особенно для содержащих сверхкритические компоненты, бывают необходимы экстраполяции по температуре, и в тех случаях, когда экстраполяции проводятся, могут возникнуть большие неопределенностии. К этой проблеме мы еще вернемся в разделе 8.12.

Когда стандартная фугитивность есть фугитивность чистой жидкости при температуре и давлении системы, в пределе получаем, что $\gamma_i \rightarrow 1$, если $x_i \rightarrow 1$.

8.3. ФУГИТИВНОСТЬ ЧИСТОЙ ЖИДКОСТИ

Для расчета фугитивности чистой жидкости при определенных температуре и давлении необходимо знать первичные термодинамические свойства: давление насыщенных паров, которое зависит только от температуры, и плотность жидкости, которая зависит в первую очередь от температуры и в меньшей степени от давления. За исключением тех случаев, когда P велико, именно давление насыщенных паров является более важным из двух указанных свойств. Кроме того, необходимы волюметрические данные (уравнение состояния) для чистого пара i при температуре системы, хотя пока давление паров остается невысоким это требование имеет меньшее значение, часто им можно даже пренебречь.

Фугитивность чистой жидкости i при температуре T и давлении P дается соотношением

$$f_i^L(T, P, x_i = 1) = P_{\text{VP}_i}(T) \Phi_i^s \exp \int_{P_{\text{VP}_i}}^P \frac{V_i^L(T, P)}{RT} dP \quad (8.3.1)$$

где P_{VP} — давление паров (см. главу 6); верхний индекс s обозначает насыщение.

Коэффициенты фугитивности Φ_i^s рассчитываются из волюметрических данных для паровой фазы (см. раздел 5.9); для типичных неассоциированных жидкостей при температурах значительно ниже критической значение Φ_i^s близко к единице.

Мольный объем жидкости V_i^L — это отношение молекулярной массы к плотности, когда плотность выражается в соответствующих единицах массы на единицу объема¹⁾. При температуре, значительно превышающей критическую, жидкость почти несжимаема. В этом случае влияние давления на жидкофазную фугитивность невелико, если только давление не очень высоко или температура не очень низка. Экспоненциальный член в уравнении (8.3.1) называется поправкой Пойнтинга.

Для иллюстрации уравнения (8.3.1) в табл. 8.2 даны значения фугитивности жидкой воды. Поскольку Φ^s для чистой жидкости всегда ниже единицы, то фугитивность при насыщении всегда меньше давления паров. Однако при давлениях,

¹⁾ О волюметрических свойствах жидкостей см. раздел 3.15.

ТАБЛИЦА 8.2. Фугитивность жидкой воды

Температура, °F	P_{vp} , фунт-сила/ дюйм ²	Фугитивность, фунт-сила/дюйм ²		
		насыщение	600	5000
100	0,9422	0,949	0,978	1,21
300	67,01	64,0	65,3	77,2
500	680,8	569	568 ¹⁾	663
600	1543	1159	1119 ¹⁾	1314

¹⁾ Гипотетические значения, так как $P < P_{vp}$.

значительно превышающих давление насыщения, произведение Φ^s на поправку Пойнтига вполне может превысить единицу, и тогда фугитивность будет больше давления паров.

При 500 и 600 °F давление паров превышает 600 фунт-сила/дюйм², т. е. чистая жидккая вода не может существовать при этих температурах и давлении 600 фунт-сила/дюйм². Тем не менее фугитивность может быть рассчитана с помощью недалекой экстраполяции: в поправке Пойнтига мы пренебрегаем влиянием давления на мольный объем жидкости.

Из табл. 8.2 следует, что давление паров является определяющей величиной в уравнении (8.3.1). Если отсутствуют экспериментальные данные, то давление паров определяется методами, рассмотренными в гл. 6. Помимо этого, для неполярных (или слабо полярных) жидкостей отношение фугитивности к давлению может быть рассчитано по обобщенным (составленным при использовании принципа соответственных состояний) таблицам для жидкостей (см. раздел 5.4).

8.4. УПРОЩЕНИЯ В УРАВНЕНИИ РАВНОВЕСИЯ ПАР — ЖИДКОСТЬ

Уравнение (8.2.1) — это строгое фундаментальное соотношение для равновесия пар—жидкость. Уравнения (8.2.2), (8.2.3) и (8.3.1) тоже можно считать строгими, без каких-либо упрощений, кроме тех, которые упомянуты в следующем за уравнением (8.2.1) абзаце. Подстановка выражений (8.2.2), (8.2.3) и (8.3.1) в уравнение (8.2.1) дает

$$\gamma_i P = \gamma_i x_i P_{vp} F_i \quad (8.4.1)$$

где

$$F_i = \frac{\Phi_i^s}{\Phi_i} \exp \int_{P_{vp}}^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (8.4.2)$$

За редким исключением поправка F_i близка к единице, когда общее давление P достаточно низкое. Однако даже при умеренных давлениях можно принять $F_i = 1$, если нужны приближенные результаты или, как это часто случается, экспериментальная информация отрывочна и приводит к большим неопределенностям в нахождении γ .

Если в дополнение к принятому $F_i = 1$ допускается, что $\gamma_i = 1$, то уравнение (8.4.1) превращается в соотношение, известное как закон Рауля.

Входящая в уравнение (8.4.1) величина γ_i зависит от температуры, состава и давления. Однако в условиях, далеких от принятых критических, и только при невысоких значениях давления его влияние на γ_i незначительно [см. уравнение (8.12.1)].

8.5. КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ДЮГЕМА И ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Для типичных смесей закон Рауля представляет собой не более чем грубую аппроксимацию; только если компоненты жидкой смеси похожи, например *n*-бутан и изобутан, можно допустить, что величина γ_i действительно близка к единице для всех компонентов при любых составах. Поэтому коэффициент активности играет ключевую роль в расчетах равновесия пар—жидкость.

Классическая термодинамика мало что может сообщить нам о коэффициенте активности; как всегда, она не дает нужной нам экспериментальной величины, а только соотносит ее с другой экспериментальной величиной. Так, термодинамика связывает влияние давления на коэффициент активности с парциальным мольным объемом, а влияние температуры на коэффициент активности — с парциальной мольной энталпийей. Эти соотношения рассматриваются в любом учебнике термодинамики (см. например, гл. 6 в [66]). Они мало полезны, потому что очень редко встречаются хорошие данные по парциальным мольным объемам и по парциальным мольным энталпиям.

Тем не менее есть одно термодинамическое соотношение, дающее возможность коррелировать и обобщать ограниченные экспериментальные данные, — это уравнение Гиббса—Дюгема. Оно не может служить радикальным средством во всех случаях, но если уж имеются какие-либо экспериментальные результаты, то позволяет использовать их эффективно. По уравнению Гиббса—Дюгема, коэффициенты активности индивидуальных компонентов не являются независимыми один от другого и связаны между собой. Для бинарной смеси уравнение Гиббса—Дюгема имеет вид

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (8.5.1)^1$$

Возможны следующие важные случаи применения уравнения (8.5.1).

1. Если имеются экспериментальные данные по γ_1 в форме зависимости от x_1 , то можно проинтегрировать уравнение (8.5.1) и сосчитать γ_2 как функцию x_2 . Это значит, что данные по коэффициентам активности одного компонента бинарной смеси могут быть использованы для предсказания значений коэффициентов активности другого компонента.

2. Когда имеются полные экспериментальные данные как для γ_1 , так и для γ_2 в форме функции состава, можно проверить их на термодинамическую совместимость, определив, описывается ли они уравнением (8.5.1). Если данные обнаруживают несогласуемость с уравнением (8.5.1), то следует считать их ненадежными.

3. Если имеются ограниченные данные по γ_1 и γ_2 , можно проинтегрировать уравнение Гиббса—Дюгема и получить термодинамически достоверные уравнения, которые соотносят γ_1 и γ_2 с x .

Эти уравнения включают в себя настраиваемые параметры, которые затем могут быть определены по ограниченным данным. Именно этот случай применения уравнения Гиббса—Дюгема наиболее интересен для инженеров-химиков. Однако единой интегральной формы уравнения Гиббса—Дюгема не существует. Возможны многие формы. Для того чтобы получить конкретное соотношение между γ и x , нужно разработать модель, которая была бы совместимой с уравнением Гиббса—Дюгема.

С практической точки зрения полезность уравнения Гиббса—Дюгема лучше всего может быть реализована посредством концепции избыточной энергии Гиббса,

¹⁾ Следует заметить, что производные берутся при постоянной температуре T и постоянном давлении P . Однако, в бинарной двухфазной системе невозможно изменять x , сохраняя постоянными как P , так и T . При обычных давлениях коэффициент активности γ мало зависит от P , поэтому часто уравнение (8.5.1) можно использовать для изотермических данных, пренебрегая влиянием изменения давления. Этот аспект достаточно полно рассмотрен в литературе, — см., например, гл. 6 и приложение IV в [66].

т. е. превышения наблюдаемого уровня энергии Гиббса для смеси по отношению к величине, характерной для идеального раствора при тех же значениях температуры, давления и состава. По определению, идеальный раствор — это такой раствор, для которого все $\gamma_i = 1$. Полная избыточная энергия Гиббса G^E для бинарного раствора, содержащего n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2, определяется соотношением

$$G^E = RT (n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2) \quad (8.5.2)$$

Уравнение (8.5.2) определяет G^E как функцию двух величин: γ_1 и γ_2 . Применяя уравнение Гиббса—Дюгема, можно связать индивидуальные коэффициенты активности γ_1 или γ_2 с величиной G^E :

$$RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2} \quad (8.5.3)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1} \quad (8.5.4)$$

Уравнения (8.5.2)—(8.5.4) полезны в том смысле, что позволяют интерполировать и экстраполировать по координате состава ограниченные данные. Для того чтобы осуществить эти действия, необходимо, во-первых, выбрать определенную математическую модель для G^E , которая имела бы вид функции состава. Во-вторых, необходимо по ограниченным данным найти фиксированные значения констант такой модели. В-третьих, надо рассчитать коэффициенты активности для любого желаемого состава путем дифференцирования в соответствии с уравнениями (8.5.3) и (8.5.4).

Для иллюстрации изложенного выше, рассмотрим простую бинарную смесь. Предположим, что необходимо определить коэффициенты активности для бинарной смеси во всем диапазоне составов при фиксированной температуре T . Однако часто экспериментальные данные имеются только для одного состава, например, $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$. Исходя из этого единственного значения, рассчитываем $\gamma_1 (x_1 = \frac{1}{2})$ и $\gamma_2 (x_2 = \frac{1}{2})$. Для упрощения предположим, что поведение молекул симметрично, т. е. $\gamma_1 (x_1 = \frac{1}{2}) = \gamma_2 (x_2 = \frac{1}{2})$.

Необходимо принять модель, связывающую G^E с составом в соответствии с условиями, что при фиксированном составе величина G^E пропорциональна $n_1 + n_2$ и что $G^E = 0$, если $x_1 = 0$ и $x_2 = 0$. Из всех возможных моделей наиболее простой будет следующая:

$$G^E = (n_1 + n_2) g^E = (n_1 + n_2) A x_1 x_2 \quad (8.5.5)$$

Здесь g^E — избыточная энергия Гиббса, приходящаяся на 1 моль смеси; A — константа, зависящая от температуры. Мольная доля x может быть достаточно просто связана с числом молей n соотношениями

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (8.5.6)$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (8.5.7)$$

Константу A находим путем подстановки соотношения (8.5.5) в уравнение (8.5.2) при использовании значений γ_1 и γ_2 , определенных экспериментально при равных составах:

$$A = \frac{RT}{(\frac{1}{2})(\frac{1}{2})} \left[\frac{1}{2} \ln \gamma_1 \left(x_1 = \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \ln \gamma_2 \left(x_2 = \frac{1}{2} \right) \right] \quad (8.5.8)$$

Дифференцируя уравнение (8.5.5) согласно выражениям (8.5.3) и (8.5.4) имеем:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (8.5.9)$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (8.5.10)$$

Используя эти соотношения, можно теперь рассчитать коэффициенты активности γ_1 и γ_2 при любом значении x даже, если экспериментальные данные получены только для одной точки, а именно: $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$.

Этот упрощенный пример наглядно показывает, как концепция избыточных функций совместно с уравнением Гиббса—Дюгема может быть использована для интерполяции или экстраполяции экспериментальных данных, связанных с составом. К сожалению, уравнение Гиббса—Дюгема ничем не может быть полезно в отношении интерполяции или экстраполяции экспериментальных данных, связанных с температурой и давлением.

Уравнения (8.5.2)—(8.5.4) указывают на тесную связь коэффициентов активности с избыточной энергией Гиббса G^E . Предлагались многочисленные модели уравнения, связывающие g^E (в расчете на 1 моль смеси) и состав. Некоторые из них представлены в табл. 8.3. Все эти выражения включают в себя настраиваемые параметры, которые по крайней мере в принципе, зависят от температуры. В некоторых случаях этой зависимостью можно пренебречь, особенно, если температурный интервал невелик. На практике число настраиваемых констант в расчете на бинарное взаимодействие обычно равно двум или трем; чем больше число констант, тем лучшим будет представление экспериментальных данных, однако в то же время следует считаться с тем, что потребуется большее количество надежных экспериментальных данных для определения констант. Чтобы получить константы для бинарной смеси при определенной температуре числом более трех, необходимо иметь подробные и исключительно точные экспериментальные данные¹⁾.

Для умеренно неидеальных бинарных смесей хорошие результаты дают все уравнения, содержащие два (или более) параметра бинарного взаимодействия; в таких случаях нет смысла разбирать преимущества той или иной модели. Следует только отметить, что старые модели (Маргулеса, Ван-Лаара) математически проще, чем более современные (Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК). Двухчленное (однопараметрическое) уравнение Маргулеса применимо только для простых смесей, в которых компоненты похожи по химической природе и размеру молекул.

Для сильно неидеальных бинарных смесей, например растворов спиртов в углеводородах, полезным может оказаться использование уравнения Вильсона, поскольку, в отличие от уравнения НРТЛ, оно содержит только два настраиваемых параметра и, кроме того, математически проще, чем уравнение ЮНИКВАК. Для представления данных по таким смесям применение трехчленных уравнений Маргулеса и Ван-Лаара будет, возможно, значительно менее успешным, особенно в области разбавления по отношению к спирту, где выигрывает именно уравнение Вильсона.

Четырехчленное (трехпараметрическое) уравнение Маргулеса не имеет существенных преимуществ по сравнению с уравнением НРТЛ.

Во многих статьях показано использование разложения g^E , предложенного Редлихом и Кистером [см. уравнение (8.9.20)]. С математической точки зрения это разложение идентично уравнению Маргулеса.

Уравнение Вильсона неприменимо в случае смесей, для которых характерен скачок смешиваемости, так как оно неспособно предсказать расслоение даже ка-

¹⁾ Модели, приведенные в табл. 8.3, неприменимы к растворам электролитов. Такие растворы не рассматриваются в этой главе. Термодинамические свойства растворов, содержащих сильные электролиты, описаны Р. А. Робинсоном и Р. Г. Стоксом в книге «Растворы электролитов» (R. A. Robinson, R. H. Stokes, «Electrolyte Solutions», 2d. ed., Butterworth, London, 1959; reprinted 1965), а также в гл. 22—26 книги [49]. Для использования в инженерных целях можно рекомендовать работы Бромли [16], Мейсснера и др. [54]. При рассмотрении вопросов, связанных с разбавленными водными растворами летучих электролитов, может оказаться полезной работа Эдвардса и др. [24].

чественно. Тем не менее оно может оказаться полезным даже для смесей с неполной смешиваемостью, но при этом рассматривается только гомогенная область жидкой фазы.

В противоположность уравнению Вильсона, уравнения НРТЛ и ЮНИКВАК применимы как для описания равновесия пар — жидкость, так и для равновесия жидкость—жидкость¹. Понятно, что данные о взаимной растворимости (см. раздел 8.10) могут быть использованы для определения параметров моделей НРТЛ или ЮНИКВАК, но отнюдь не для определения параметров модели Вильсона. Модель ЮНИКВАК математически более сложна, чем НРТЛ, однако она обладает рядом преимуществ: 1) включает только два (а не три) настраиваемых параметра; 2) параметры ЮНИКВАК проявляют меньшую зависимость от температуры, поскольку модель имеет более глубокое теоретическое обоснование; 3) модель применима для растворов, которые могут содержать как малые так и большие молекулы, в том числе полимерные, поскольку первичной переменной состава в этой модели служит поверхностная доля (а не мольная).

Упрощения: однопараметрические модели. Часто бывает, что экспериментальные данные для какой-либо бинарной системы настолько фрагментарны, что просто невозможно выделить два (или три) значимых параметра бинарного взаимодействия. В этих случаях стремится использовать двухчленное (однопараметрическое) уравнение Маргулеса. Такое решение нельзя считать удовлетворительным, поскольку коэффициенты активности в реальной бинарной смеси редко бывают симметричными по отношению к мольной доле. В большинстве случаев лучшие результаты достигаются при использовании моделей Ван-Лаара, Вильсона, НРТЛ или ЮНИКВАК с уменьшением числа настраиваемых параметров за счет разумных физических допущений.

При переводе уравнения Ван-Лаара в однопараметрическую форму отношение A/B часто может быть заменено отношением мольных объемов $A/B = V_1^L/V_2^L$. Это упрощение не годится, однако, для бинарных смесей, содержащих один (или два) полярных компонента.

Перед тем как перейти к упрощению уравнения Вильсона, следует отметить, что

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (8.5.11)$$

где V_i^L — мольный объем чистой жидкости i ; λ_{ij} — энергетический параметр, характеризующий взаимодействие молекулы i с молекулой j .

Уравнение Вильсона может быть переведено в однопараметрическую форму, если предположить, что $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ ²⁾ и

$$\lambda_{ii} = -\beta(\Delta H_{v_i} - RT) \quad (8.5.12)$$

где β — коэффициент пропорциональности; ΔH_{v_i} — теплота парообразования чистого i -го компонента при температуре T .

Похожее уравнение может быть записано для λ_{jj} . Когда β фиксировано, единственным настраиваемым параметром бинарного взаимодействия является λ_{jj} .

Тассиос [86] принимает $\beta = 1$, но по теоретическим соображениям более разумно ввести приближение $\beta = 2/z$, где z — координационное число (обычно z составляет величину порядка 10). Это приближение, использованное Вонгом и

¹⁾ Вильсон [92] разработал трехпараметрическую форму своего уравнения, которая применима и для равновесия жидкость — жидкость. Молекулярное истолкование третьего параметра дано Реноном и Праусничем [76]. Трехпараметрическое уравнение Вильсона не получило широкого признания в первую очередь потому, что не может быть простым образом распространено на многокомпонентные системы.

²⁾ Такое упрощающее допущение о равенстве перекрестных параметров $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ (или $g_{ij} = g_{ji}$ либо $u_{ij} = u_{ji}$) является эмпирическим. Для некоторых моделей это может привести к теоретическим несурразностям.

ТАБЛИЦА 8.3. Некоторые уравнения модели избыточной энергии Гиббса и соответствующие им выражения для коэффициентов активности в бинарных системах¹⁾

Наименование	g^E	Параметры бинарного взаимодействия	$\ln \gamma_1; \ln \gamma_2$
Двухчленное Маргулеса ²⁾	$g^E = Ax_1x_2$	A	$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2$ $RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2$
Трехчленное Маргулеса ²⁾	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2)]$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_1^2 + 4Bx_1^3$
Ван-Лаара	$g^E = \frac{Ax_1x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	A, B	$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2}\right)^{-2}$ $RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1}\right)^{-2}$
Вильсона	$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \times$ $\times \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$ $\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \times$ $\times \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right)$
Четырехчленное Маргулеса ²⁾	$g^E = x_1x_2[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$	A, B, C	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 -$ $- 4(B + 4C)x_2^3 + 12Cx_2^4$ $RT \ln \gamma_2 = (A - 3B + 5C)x_1^2 +$ $+ 4(B - 4C)x_1^3 + 12Cx_1^4$

$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$ <p style="text-align: center;">где</p> $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}; \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}; \quad \ln G_{21} = -\alpha_{21} \tau_{21}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21},$ <p style="text-align: center;">α_{12}⁴⁾</p>	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$ <hr/> $\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$
--	--	--

<p>ЮНИКВАК⁵⁾</p> $g^E = g^E(\text{комбинаторная}) + g^E(\text{энергетическая})$ $\frac{g^E(\text{комбинаторная})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right)$ $\frac{g^E(\text{энергетическая})}{RT} = -q_1 x_1 \ln [\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln [\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$ $\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}; \quad \theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$ $\ln \tau_{21} = -\frac{\Delta u_{21}}{RT}; \quad \ln \tau_{12} = -\frac{\Delta u_{12}}{RT}$	$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$ ⁶⁾	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_1} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_i \times \left(l_i - \frac{r}{r_j} l_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j \tau_{ji}) + \theta_j q_i \left(\frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$ <p style="text-align: center;">где $i = 1, j = 2$ или $i = 2, j = 1$</p> $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ $l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$
---	--	---

r и q — параметры чистых компонентов,
координационное число $z = 10$

¹⁾ Уравнения Маргулеса, Ван-Лаара, Вильсона и НРТЛ рассматриваются в работе [66], а ЮНИКВАК — в [3].

²⁾ «Двухчленное» означает, что разложение g^E есть полином второй степени по мольной доле, «трехчленное» — третьей степени, «четырехчленное» — четвертой степени.

³⁾ НРТЛ = NRTL (Non-Random Two Liquids, т. е. «неслучайное двухжидкостное»).

⁴⁾ $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}; \Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$.

⁵⁾ ЮНИКВАК = UNIQUAC (UNiversal QUAsi Chemical, т. е. универсальное квазихимическое). Параметры рассчитываются по уравнению (8.10.42).

⁶⁾ $\Delta u_{12} = u_{12} - u_{21}; \Delta u_{21} = u_{21} - u_{12}$.

Эккертом [96], а также Шрайбером и Эккертом [77], дают хорошие результаты для широкого круга бинарных смесей. Хиранума и Хонма [40] добились некоторого успеха, связывая λ_{ij} с энергетическими вкладами межмолекулярных сил и сил диполь-дипольного взаимодействия.

Ладурелли и др. [48] было принято, что $\beta = 2/z$ для компонента 2, который имеет меньший мольный объем, в то время как для компонента 1, имеющего больший мольный объем, $\beta = (2/z) (V_2^L/V_1^L)$. Такое предположение основывается на том, что большая молекула имеет большую площадь взаимодействия. Параметры λ_{ii} , λ_{jj} и λ_{ij} рассматриваются как энергии взаимодействия, приходящиеся не на молекулу, а на сегмент. В этом конкретном случае единичный сегмент соответствует одной молекуле компонента 2.

Используя подобную аргументацию, Бруин и Праусниц [17] показали, что в модели НРТЛ можно уменьшить число настраиваемых параметров бинарного взаимодействия, если принять обоснованное предположение относительно α_{12} и заменить в уравнении (8.5.12) параметр НРТЛ g_{ii} на параметр Вильсона λ_{ii} . Бруин предлагает несколько корреляций для g_{ij} , в основном для водных систем.

Наконец, Абрамс и Праусниц [3] показали, что уравнение ЮНИКВАК может быть упрощено, если предположить, что

$$u_{11} = -\Delta U_1/q_1; \quad u_{22} = -\Delta U_2/q_2 \quad (8.5.13)$$

и что

$$u_{12} = u_{21} = (u_{11}u_{22})^{1/2} (1 - c_{12}) \quad (8.5.14)^1)$$

где энергия ΔU_i при температурах, удаленных от критической, хорошо описывается соотношением $\Delta U_i \approx \Delta H_{v_i} - RT$. Единственным настраиваемым бинарным параметром является c_{12} , значение которого положительно для смесей неполярных жидкостей и сильно отличается от единицы. Однако для некоторых смесей, содержащих полярные компоненты, параметр c_{12} имеет значение порядка 0,5 и может становиться отрицательным (например, для смеси ацетон—хлороформ), поскольку молекулы, отличающиеся друг от друга, проявляют большие силы притяжения, чем подобные молекулы.

Для смесей неполярных жидкостей однопараметрические формы моделей Ван-Лаара, Вильсона, НРТЛ, ЮНИКВАК часто дают практически такие же хорошие результаты, что и соответствующие уравнения с двумя или даже тремя параметрами. Тем не менее, если один (или оба) компонента полярны, значительно лучшие результаты могут быть достигнуты при использовании двух параметров, определенных по достаточному количеству хороших экспериментальных данных.

8.6. РАСЧЕТ БИНАРНОГО РАВНОВЕСИЯ ПАР — ЖИДКОСТЬ

Сначала рассмотрим изотермический случай. Надо построить две диаграммы: $y - x$ и $P - x$ при некоторой постоянной температуре T . Поскольку давление невелико, предположим, что можно использовать уравнение (8.4.1) с $F_i = 1$. Процедура построения включает следующие этапы.

1. Находят давления паров чистых жидкостей P_{VP_1} и P_{VP_2} при T .

2. Предполагается, что имеется несколько экспериментальных точек для смеси при температуре T . Пронзительно, только для ясности выражений, полагают, что таких точек пять, т. е. пяти значениям x соответствуют пять экспериментальных равновесных значений y и P . Для каждой точки следует рассчитать γ_1 и γ_2 по уравнениям

$$\gamma_1 = \frac{y_1 P}{x_1 P_{VP_1}} \quad (8.6.1)$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 P}{x_2 P_{VP_2}} \quad (8.6.2)$$

¹⁾ См. второе примечание на стр. 273.

3. Для каждой точки рассчитывают избыточную мольную энергию Гиббса g^E :

$$g^E = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (8.6.3)$$

4. Выбирают одно из уравнений для g^E , приведенных в табл. 8.3. Подбирают константы этого уравнения таким образом, чтобы минимизировать расхождение между значениями g^E , рассчитанным по уравнению и определенным по экспериментальным данным на шаге 3.

5. Используя уравнения (8.5.3) и (8.5.4), находят γ_1 и γ_2 при произвольно выбранных значениях x_1 в диапазоне от $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$.

6. Для каждого выбранного значения x_1 находят соответствующие значения y_1 и P путем решения уравнений (8.6.1) и (8.6.2), используя соотношения массового баланса $x_2 = 1 - x_1$ и $y_2 = 1 - y_1$. По полученным результатам строят диаграммы $y - x$ и $P - x$.

Простая процедура, описанная выше, — это рациональный термодинамически обоснованный способ интерполяции и экстраполяции данных по координате состава. Наиболее важен этап 4. Необходимо доказательство того, что полученные в уравнении для g^E константы будут лучшими, т. е. наиболее представительными. Чтобы это было действительно так, необходимо решить, какие весовые коэффициенты присвоить каждой из пяти отдельных экспериментальных точек. Некоторые из этих точек могут быть более надежны, чем другие. При определении констант наиболее информативными являются точки, соответствующие концам шкалы состава, т. е. y_1 при малых x_1 и y_2 при малых x_2 . К сожалению, получение именно этих экспериментальных данных на практике представляет наибольшие трудности. Часто так уж случается, что данные, потенциально наиболее ценные, оказываются в то же время наименее точными.

Теперь рассмотрим более сложный изобарический случай. Надо построить две диаграммы: $y - x$ и $T - x$ при некотором постоянном давлении P . Полагая, что давление невелико, опять используем уравнение (8.4.1) с $F_i = 1$. Процедура построения этих диаграмм включает следующие этапы.

1. Находят давления паров чистых компонентов P_{vp_1} и P_{vp_2} . Странят графики зависимости (или находят аналитические выражения) P_{vp_1} и P_{vp_2} от температуры для диапазона, в котором $P_{vp_1} \approx P$ и $P_{vp_2} \approx P$. (См. гл. 6).

2. Полагают, что имеется несколько экспериментальных точек для смеси при давлении P или при каком-либо другом давлении, не сильно отличающемся от P , или, возможно, при некоторой постоянной температуре, при которой общее давление достаточно близко к P . Как и в предыдущем случае, для определенности выражений произвольно назначают число экспериментальных точек равным пяти. Когда говорят об экспериментальной точке, то считают, как и ранее, что для некоторого значения x_1 имеются соответствующие равновесные экспериментальные значения y_1 , T и полного давления.

Рассчитывают коэффициенты активности γ_1 и γ_2 по уравнениям (8.6.1) и (8.6.2) для каждой из пяти точек. Давления параметров P_{vp_1} и P_{vp_2} в каждой точке определяются для экспериментально найденного значения температуры. В этих уравнениях в качестве P используется экспериментально полученное полное давление. Измеренное полное давление совершенно не обязательно будет тем давлением, для которого строятся диаграммы.

3. Рассчитывают по уравнению (8.6.3) избыточную мольную энергию Гиббса для каждой из пяти точек.

4. Выбирают одно из уравнений для g^E по табл. 8.3. Как и на этапе 4 предыдущего (изотермического) случая, находят константы уравнения, которые дают минимальные расхождения между рассчитываемыми значениями g^E и полученными на этапе 3. Если используемые в уравнении (8.6.3) экспериментальные данные можно считать скорее изобарическими, нежели изотермическими, то имеет смысл выбрать выражение для g^E , которое включает температуру в явном виде. Такой выбор может, однако, усложнить расчеты на этапе 6.

5. Дифференцированием по уравнениям (8.5.3) и (8.5.4) находят γ_1 и γ_2 как функции x^1 .

6. Выбирают ряд произвольных значений x_1 в диапазоне от $x_1 = 0$ до $x_1 = 1$. Для каждого x_1 решают методом последовательных приближений систему из двух уравнений фазового равновесия [уравнения (8.6.1) и (8.6.2)] относительно y_1 и T . В этих уравнениях используется значение полного давления P , для которого строятся диаграммы равновесия.

Совместное решение уравнений (8.6.1) и (8.6.2) требует использования метода последовательных приближений потому, что при данном x неизвестны как y , так и T , а P_{vP_1} и P_{vP_2} представляют собой сильно нелинейные функции T . В дополнение к этому коэффициенты активности γ_1 и γ_2 могут также изменяться с температурой, как и с x , в зависимости от того, какое уравнение было выбрано на этапе 4. При совместном решении двух уравнений равновесия, наиболее правильно будет задаваться разумным значением температуры для каждого выбранного значения x_1 . Используя такое допущение по температуре, следует рассчитать y_1 и y_2 по уравнениям (8.6.1) и (8.6.2). После этого проверяется выполнение условия $y_1 + y_2 = 1$. При невыполнении следует повторить расчет с другим значением температуры. Таким способом для фиксированного P и для каждого выбранного значения x следует находить соответствующие равновесные значения y и T .

Для повышения эффективности расчетов изотермического или изобарического фазового равновесия пар — жидкость следует использовать ЭВМ. При необходимости можно включить в расчет поправку F_1 [уравнение (8.4.1)]. В таком случае расчеты будут несколько более сложными в деталях, но не в принципе. Известны опубликованные программы таких расчетов для ЭВМ [68].

Когда рассчитывают равновесие описанным выше способом, точность любого расчета зависит в первую очередь от того, насколько верно уравнение для g^E описывает поведение смеси в конкретных условиях температуры, давления и состава, для которых проводится расчет. Точность описания часто зависит не столько от алгебраической формы уравнения для g^E , сколько от надежности его констант. В свою очередь эта надежность зависит от количества и качества экспериментальных данных, использованных для определения констант.

Несмотря на то, что некоторые уравнения для g^E , приводимые в табл. 8.3, имеют более глубокое теоретическое толкование, чем другие, все они одинаково эмпирического происхождения. Как показывает опыт, более новые уравнения для g^E (Вильсона, НРТЛ и ЮНИКВАК) существенно надежнее старых в том смысле, что за счет использования двух или трех настраиваемых параметров они могут точно описать даже сильно неидеальное поведение смесей.

Наиболее старое из уравнений для g^E — уравнение Маргулеса — представляет собой ряд по степеням мольной доли. При использовании степенных рядов всегда можно повысить точность представления данных путем включения членов более высокого порядка, причем каждый член домножается на эмпирически определяемый коэффициент. (Уравнение Ван-Лаара, как показано Волем [95], представляет собой также степенной ряд по эффективным объемным долям, но и на практике этот ряд всегда усекается после квадратичного члена). Однако включение членов высшего порядка в выражения для g^E является опасным, поскольку последующее дифференцирование с целью нахождения γ_1 и γ_2 может приводить к появлению случайных максимумов или минимумов. Включение членов высших порядков в механизм обработки бинарных данных часто приводит также к серьезным трудностям при использовании этих данных в расчетах многокомпонентного фазового равновесия.

Желательно использовать уравнение для g^E , которое основано на сравнительно простой модели и которое содержит только два (или, в крайнем случае, три) настраиваемых параметра бинарного взаимодействия. Затем, чтобы найти

1) Здесь в расчеты вносится некоторая ошибка, потому что уравнения (8.5.3) и (8.5.4) основаны на изобаро-изотермическом уравнении Гиббса — Дюгема. В большинстве практических расчетов эта ошибка не является серьезной. См. гл. 6 и приложение IV в [66].

«лучшие» параметры бинарного взаимодействия, используются экспериментальные данные. Поскольку экспериментальные данные всегда имеют ограниченную точность, часто случается, что они могут быть с одинаковым успехом представлены несколькими наборами параметров бинарного взаимодействия в пределах погрешности эксперимента [3]. Только в редких случаях, когда экспериментальных данных много и они отличаются высокой точностью, в некоторой степени оправдано использование более чем трех настраиваемых параметров.

8.7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ

Учет влияния температуры на величину мольной избыточной энергии Гиббса g^E является очень сложной задачей. Ее решение связано с определением s^E — мольной избыточной энтропии смешения, о которой обычно мало что известно. На практике часто используют одно из двух приближений.

I. Атермические растворы. Это приближение устанавливает $g^E = -Ts^E$, т. е. допускается, что компоненты смешиваются при постоянной температуре без изменения энталпии ($h^E = 0$). Такое допущение приводит к заключению, что при постоянном составе величина $\ln \gamma_i$ не зависит от T или, иными словами, величина g^E/RT не зависит от температуры.

II. Регулярные растворы. Это приближение устанавливает $g^E = h^E$ или, что равносильно, $s^E = 0$. Такое допущение имеет следствием то, что при постоянном составе величина $\ln \gamma_i$ изменяется обратно пропорционально температуре или, иными словами, величина g^E не зависит от температуры.

Ни одно из этих приближений не представляет особой ценности, хотя второе часто все же лучше первого. Хорошие экспериментальные данные, отражающие влияние температуры на коэффициенты активности, встречаются редко. Если такие данные все же имеются, то получается, что для диапазона умеренных температур они могут быть описаны эмпирическим выражением вида

$$(\ln \gamma_i) \text{ (при постоянном составе)} = c + \frac{d}{T} \quad (8.7.1)$$

где c и d — эмпирические константы, зависящие от состава.

В большинстве случаев константа d имеет положительное значение. Очевидно, что если $d = 0$, то уравнение (8.7.1) отражает первое допущение, а если $c = 0$, то второе. К сожалению, в большинстве случаев c и d/T имеют сравнимые значения.

Термодинамика связывает влияние температуры на коэффициент активности γ_i с парциальной мольной энталпийей h_i° :

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right]_{x, P} = \frac{h_i - h_i^\circ}{R} \quad (8.7.2)$$

где h_i° — энталпия i -й жидкости в стандартном состоянии, в качестве которого обычно принимается состояние чистой жидкости при температуре и давлении системы. Хотя и очень редко, но встречаются экспериментальные данные по $h_i - h_i^\circ$, и, если они есть, их можно использовать для получения информации об изменении коэффициента активности с температурой. Тем не менее, даже если такие данные имеются, уравнение (8.7.2) нужно использовать с осторожностью, потому что величина $h_i - h_i^\circ$ в свою очередь также зависит от температуры и при этом иногда очень сильно.

Некоторые из уравнений для g^E , приведенные в табл. 8.3, содержат T в явном виде. Однако из этого вовсе не следует, что константы таких уравнений не зависят от температуры. Приводимая явная температурная зависимость — всего лишь приближение. Это приближение обычно (но не всегда) лучше рассмотренных выше, однако ни в коем случае такие уравнения для g^E не являются точными.

К счастью, основное влияние температуры на равновесие пар—жидкость оказывается через давление паров чистых компонентов или, более точно, через фугитивности чистых компонентов в жидким состоянии [уравнение (8.3.1)]. Поэтому коэффициенты активности зависят как от температуры, так и от состава, и температурную зависимость коэффициентов активности можно считать слабо выраженной по сравнению с зависимостью давлений паров чистых жидкостей от температуры. Для типовой смеси подъем температуры на 10°C приводит к возрастанию давлений паров чистых жидкостей в 1,5—2 раза, а изменение коэффициентов активности составит скорей несколько процентов, т. е. величину, которая часто меньше погрешности эксперимента. Таким образом, если не происходит сильного изменения температуры, часто при расчетах равновесия пар—жидкость можно пренебречь влиянием температуры на g^E . Однако при расчетах равновесия жидкость—жидкость (т. е. для случая, когда давления паров вообще не играют никакой роли) влияние температуры на g^E , хотя и весьма малое, может серьезно повлиять на величину параметров равновесия. Изменения коэффициентов активности, даже небольшие, могут оказывать сильное влияние на равновесие жидкость—жидкость в многокомпонентных смесях (см. раздел 8.13).

8.8. БИНАРНОЕ РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ: ПРИМЕРЫ

В качестве введение в изложение общих идей рассмотрим два довольно простых метода обработки и пересчета данных по равновесию пар — жидкость. Далее последует введение в описание более точных, но и математически более сложных процедур.

Пример 8.1. По результатам экспериментального исследования равновесия пар—жидкость для бинарной системы метанол (1)—1,2-дихлорэтан (2) в пяти точках при температуре 50°C рассчитать данные для диаграммы $P—y—x$ при 50°C и предсказать данные для диаграммы $P—y—x$ при 60°C .

Экспериментальные данные при 50°C [90]

$100x_1$	$100y_1$	P , мм рт. ст.	$100x_1$	$100y_1$	P , мм рт. ст.
30	59,1	483,8	70	65,7	501,4
40	60,2	493,2	90	81,4	469,7
50	61,2	499,9			

Решение. Для интерполяции, которая отвечала бы требованиям термодинамической совместимости, необходимо выбрать алгебраическое выражение для мольной избыточной энергии Гиббса. Для простоты возьмем уравнение Ван-Лаара (см. табл. 8.3). Для расчета констант A' и B' в уравнении Ван-Лаара необходимо представить это уравнение в линейном виде¹⁾:

$$\frac{x_1 x_2}{g^E/RT} = D + C(2x_1 - 1). \quad (8.8.1)$$

где $A' = (D - C)^{-1}$; $B' = (D + C)^{-1}$.

Константы D и C определяются из графика зависимости $x_1 x_2 (g^E/RT)^{-1}$ от x_1 . Точка пересечения кривой с осью ординат при $x_1 = 0$ дает $D - C$, а при $x_1 = 1$ соответственно $D + C$.

Мольная избыточная энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (8.8.2)$$

¹⁾ По табл. 8.3 $A' = A/RT$ и $B' = B/RT$.

ТАБЛИЦА 8.4. Экспериментальные значения коэффициентов активности, соответствующие линеаризованной зависимости Ван-Лаара, для системы метанол (1) — 1,2-дихлорэтан (2) при 50 °C

x_1	γ_1	γ_2	$\frac{x_1 x_2}{gE/RT}$	x_1	γ_1	γ_2	$\frac{x_1 x_2}{gE/RT}$
0,3	2,29	1,21	0,550	0,7	1,12	2,46	0,601
0,4	1,78	1,40	0,555	0,9	1,02	3,75	0,604
0,5	1,47	1,66	0,560				

Для пяти имеющихся экспериментальных точек коэффициенты активности γ_1 и γ_2 определяются по уравнению (8.4.1) с $F_i = 1$ и данным о давлениях паров i чистых компонентов.

В табл. 8.4 приведены значения $x_1 x_2 (gE/RT)^{-1}$, которые необходимы для определения констант Ван-Лаара. На рис. 8.1 показан график линеаризованного уравнения Ван-Лаара. Представленные результаты получены при использовании констант Антуана для давлений паров (см. приложение А).

По рис. 8.1 можно определить постоянные Ван-Лаара:

$$A' = 1,94; \quad B' = 1,61; \quad A'/B' = 1,20$$

Теперь можно рассчитать γ_1 и γ_2 для любой мольной доли:

$$\ln \gamma_1 = 1,94 \left(1 + 1,20 \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2} \quad (8.8.3)$$

$$\ln \gamma_2 = 1,61 \left(1 + \frac{x_2}{1,20 x_1} \right)^{-2} \quad (8.8.4)$$

Используя уравнения (8.8.3) и (8.8.4) и данные о давлениях паров чистых компонентов, можно найти y_1 , y_2 и полное давление P . Здесь два неизвестных: y_1 (или y_2) и P . Для их определения необходимо решить совместно два уравнения фазового равновесия:

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_{VP1}}{P} \quad (8.8.5)$$

$$1 - y_1 = \frac{x_2 \gamma_2 P_{VP2}}{P} \quad (8.8.6)$$

Результаты расчета при 50 °C приведены в табл. 8.5

Рассчитывая равновесие пар — жидкость при 60 °C, допустим, что влияние температуры на коэффициенты активности соответствует приближению II в разделе 8.7:

$$\frac{\ln \gamma_i (60^\circ C)}{\ln \gamma_i (50^\circ C)} = \frac{273 + 50}{273 + 60} \quad (8.8.7)$$

Давления паров чистых компонентов при 60° С рассчитываются по уравнению Антуана. Два уравнения фазового равновесия [уравнения (8.8.5) и 8.8.6)] опять решаются совместно для получения y и P как функции x . Результаты расчета для 60 °C представлены в табл. 8.5 и на рис. 8.2.

Рис. 8.1. Определение постоянных Ван-Лаара для системы метанол (1) — 1,2-дихлорэтан (2) при 50 °C.

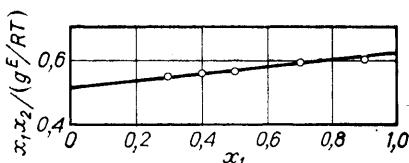


ТАБЛИЦА 8.5. Расчетные значения параметров равновесия пар — жидкость в системе метанол (1) — 1,2-дихлорэтан (2) при 50 и 60 °С

100x ₁	γ ₁		γ ₂		100y ₁		P, мм рт. ст.		100Δy		ΔP, мм рт. ст.	
	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C	50 °C	60 °C
5	5,56	5,28	1,01	1,01	34,1	33,9	339,6	494,2				
10	4,53	4,33	1,02	1,02	46,9	46,8	402,8	587,3	-0,9	0,4	-1,4	1,1
20	3,15	3,04	1,09	1,09	56,4	56,5	465,9	682,7	0,2	0,9	8,3	15,4
40	1,82	1,79	1,37	1,36	61,3	62,1	495,1	732,2	1,1	2,2	1,9	19,8
60	1,28	1,27	1,95	1,91	63,8	65,0	502,0	743,6	1,3	1,8	-1,3	17,2
80	1,06	1,06	3,01	2,91	71,6	73,1	493,9	736,2	0,5	1,2	1,1	26,1
90	1,01	1,01	3,85	3,70	80,9	82,1	468,7	702,7	-0,5	-0,1	-1,0	22,7
									$\sum 1,7 \quad 6,4 \quad 7,6 \quad 102,3$			
$\Delta y = y_{\text{расч}} - y_{\text{эксп}}; \Delta P = P_{\text{расч}} - P_{\text{эксп}}$												

Расчетные значения y находятся в хорошем соответствии с экспериментом [90], а вот расчетные давления, однако, слишком велики. Следовательно, уравнение (8.8.7) мало пригодно для аппроксимации данных по этой системе.

Необходимо отметить, что если бы для аппроксимации использовалось приближение I из раздела 8.7, то расчетные значения давлений были бы еще более завышены.

Пример 8.2. По данным для пяти экспериментальных точек фазового равновесия пар—жидкость для бинарной системы *n*-пропанол (1) — вода (2) при 760 мм рт. ст. рассчитать данные для построения диаграммы $T-y-x$ для той же системы при 1000 мм рт. ст.

Экспериментальные данные при 760 мм рт. ст. [55]

100x ₁	100y ₁	T, °C	100x ₁	100y ₁	T, °C
7,5	37,5	89,05	71,2	56,0	89,20
17,9	38,8	87,95	85,0	68,5	91,70
48,2	43,8	87,80			

Решение. Как и в примере 8.1, для представления экспериментальных данных выберем уравнение Ван-Лаара. Поскольку температура невелика, пренебрегаем ее влиянием на постоянные Ван-Лаара.

Линеаризуем уравнение Ван-Лаара также в соответствии с выражением (8.8.1). Для определения постоянных A' и B' в уравнении Ван-Лаара в дополнение к имеющимся данным необходимо знать давления паров чистых компонентов.

Коэффициенты активности рассчитываются по уравнениям (8.4.1) с $F_i = 1$, а выражение g^E/RT определяя-

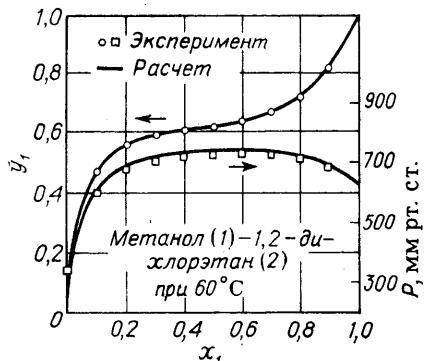


Рис. 8.2. Расчетные и экспериментальные значения составов паровой фазы и полных давлений.

ТАБЛИЦА 8.6. Экспериментальные значения коэффициентов активности, соответствующие линеаризованной зависимости Ван-Лаара, для системы *n*-пропанол (1) — вода (2) при 760 мм рт. ст.

$00x_1$	$T, ^\circ\text{C}$	γ_1	γ_2	$\frac{x_1 x_2}{g^E / R T}$
7,50	89,05	6,84	1,01	0,446
17,9	87,95	3,10	1,17	0,448
48,2	87,80	1,31	1,71	0,615
71,2	89,20	1,07	2,28	0,720
85,0	91,70	0,99	2,85	0,848

ется из уравнения (8.8.2). Константы Антуана берутся из приложения А.

Результаты расчета приведены в табл. 8.6. График, соответствующий линеаризованной форме уравнения Ван-Лаара, представлен на рис. 8.3.

По точкам пересечения на рис. 8.3 получаем:

$$A' = 2,60; B' = 1,13; A'/B' = 2,30 \quad (8.8.8)$$

Коэффициенты активности γ_1 и γ_2 рассчитываются по уравнению Ван-Лаара:

$$\ln \gamma_1 = 2,60 \left(1 + 2,30 \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2} \quad (8.8.9)$$

$$\ln \gamma_2 = 1,13 \left(1 + \frac{x_2}{2,30 x_1} \right)^{-2} \quad (8.8.10)$$

Чтобы получить данные для построения диаграммы равновесия пар—жидкость при 1000 мм рт. ст., нужно решить совместно два уравнения равновесия:

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 P_{VP1}(T)}{1000} \quad (8.8.11)$$

$$1 - y_1 = y_2 = \frac{\gamma_2 x_2 P_{VP2}(T)}{1000} \quad (8.8.12)$$

В этом расчете полагаем, что γ_1 и γ_2 зависят только от x (как это следует из уравнения Ван-Лаара) и не зависят от температуры. Однако P_{VP1} и P_{VP2} сильно зависят от температуры.

Неизвестными в уравнениях равновесия являются y_1 и T . Чтобы решить эту систему уравнений, надо использовать также соотношения Антуана для чистых компонентов.

Расчетные зависимости содержат температуру в неявном виде. Решение системы уравнений равновесия осуществляется методом последовательных приближений.

Хотя итеративные расчеты легче проводить на ЭВМ, в этом примере можно быстро получить результат вручную. Разделив одно из уравнений равновесия на другое, найдем:

$$y_1 = \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \frac{x_2}{x_1} \frac{P_{VP2}}{P_{VP1}} \right)^{-1} \quad (8.8.13)$$

Несмотря на то, что P_{VP2} и P_{VP1} сильно зависят от температуры, их отно-

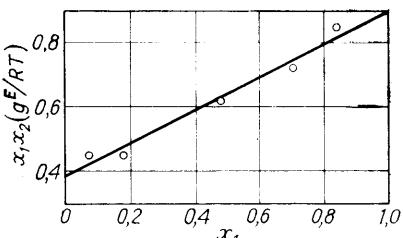


Рис. 8.3. Определение постоянных Ван-Лаара для системы *n*-пропанол (1) — вода (2) при 760 мм рт. ст.

ТАБЛИЦА 8.7. Расчетные значения параметров равновесия пар — жидкость в системе *n*-пропанол (1) — вода (2) при 1000 мм рт. ст.

$100x_1$	γ_1	γ_2	$T, ^\circ\text{C}$	$100y_1$
5	7,92	1,01	98,4	31,6
10	5,20	1,05	96,0	37,9
20	2,85	1,16	95,3	40,5
40	1,50	1,51	95,0	42,2
50	1,27	1,73	95,2	44,9
60	1,14	1,98	95,5	48,8
80	1,02	2,51	98,2	64,6
90	1,01	2,79	100,6	78,5

шение $P_{\text{vp}2}/P_{\text{vp}1}$ является уже гораздо более слабой функцией температуры.

Далее для данного x , следует найти отношение γ_2/γ_1 по уравнениям Ван-Лаара. Тогда по уравнению (8.8.13) можно получить первое значение y_1 . Затем находим $P_{\text{vp}1}$ из соотношения

$$P_{\text{vp}1} = \frac{1000y_1}{x_1\gamma_1} \quad (8.8.14)$$

После этого из уравнения Антуана определяется первое значение T для компонента 1. Используя его, находим отношение $P_{\text{vp}2}/P_{\text{vp}1}$ и, снова используя уравнение (8.8.13), определяем второе значение y_1 . Это значение y_1 затем используется в соотношении Антуана для нахождения второго значения T . Процедура повторяется до тех пор, пока значение T практически перестанет изменяться.

Естественно, уравнение (8.8.14) для компонента 1 может быть заменено на аналогичное уравнение для компонента 2. Какое из них следует использовать? В принципе, могут быть использованы оба, но для компонентов сравнимой летучести сходимость кажется несколько более быстрой, если уравнение (8.8.14) используется для диапазона $x_1 > 0,5$, а аналогичное уравнение для компонента 2 — в диапазоне $x_1 < 0,5$. Однако если один из компонентов значительно более летуч, чем второй, то пользуются уравнением для первого компонента.

Табл. 8.7 содержит результаты расчета для 1000 мм рт. ст. К сожалению, нет экспериментальных данных при этом давлении, которые могли бы быть использованы для сравнения.

Два простых примера, приведенных выше, иллюстрируют основные этапы расчета равновесия пар—жидкость по ограниченным экспериментальным данным. Чтобы придать этим примерам иллюстративность, они намеренно упрощены. Для получения более точных результатов следовало бы некоторые части расчета провести более сложными способами. Например, стоит включить поправки на неидеальность паровой фазы, а также, возможно, поправку Пойнтинга, т. е. снять упрощающее допущение $F_i = 1$ в уравнении (8.4.1). При весьма умеренных давлениях, о которых шла речь в примерах, такие изменения, возможно, мало бы повлияли на результат. Более существенно было бы заменить уравнение Ван-Лаара на лучшее, например на уравнение Вильсона или уравнение ЮНИКАК. Вычислительная процедура осталась бы той же, но детали ее осложнились бы. Из-за алгебраической простоты уравнение Ван-Лаара легко линеаризовать, и поэтому постоянные Ван-Лаара могут быть найдены с помощью простой графической процедуры¹⁾. Уравнения типа ЮНИКАК или Вильсона линеаризовать нелегко, поэтому на практике для определения констант этих уравнений по экспериментальным данным нужно использовать ЭВМ.

1) Трехчленное уравнение Маргулеса также легко линеаризуется. Это показал Ван-Несс в своей книге «Классическая термодинамика растворов неэлектролитов» (H. C. Van Ness, «Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions» p. 129, Pergamon, New York, 1964).

В примерах 8.1 и 8.2 делались не только упрощения термодинамических соотношений, но и не проводилась количественная оценка влияния погрешности эксперимента на результаты расчета.

Детальное обсуждение появившихся ныне крайне софицированных статистических методов оптимального определения параметров уравнений по экспериментальным данным о равновесии пар—жидкость выходит за рамки настоящей главы. Тем не менее, несколько слов об этом могут оказаться полезными для читателей, которые хотели бы получить максимально возможную точность при обработке данных.

Очень эффективный метод обработки данных описан Фабри и Реноном [25], которые основали свой анализ на принципе максимального правдоподобия, принимая во внимание возможные погрешности эксперимента для всех экспериментально определяемых величин.

Похожая методика Абрамса и Праусница [3], основанная на использовании численного метода Бритта и Люке [15], определяет рассчитываемое давление (функцию связи) как

$$P^c = \exp \left(x_1 \ln \frac{\gamma_1 x_1 f_{\text{чист. } 1}^L}{y_1 \Phi_1} + x_2 \ln \frac{\gamma_2 x_2 f_{\text{чист. } 2}^L}{y_2 \Phi_2} \right) \quad (8.8.15)$$

где $f_{\text{чист. } i}^L$ берется при температуре и давлении системы. Наиболее вероятными значениями параметров (появляющимися в функции, выбранной для описания g^E) будут те, которые минимизируют функцию I :

$$I = \sum_i \frac{(x_i^0 - x_i^M)^2}{\sigma_{x_i}^2} + \frac{(y_i^0 - y_i^M)^2}{\sigma_{y_i}^2} + \frac{(P_i^0 - P_i^M)^2}{\sigma_{P_i}^2} + \frac{(T_i^0 - T_i^M)^2}{\sigma_{T_i}^2} \quad (8.8.16)$$

Верхний индекс M характеризует измеряемое значение, а верхний индекс 0 относится к истинному значению переменной; σ^2 — дисперсии измеряемых величин, т. е. показатели возможной экспериментальной неопределенности. Они могут изменяться от одной точки к другой, но не обязательно.

Используя экспериментальные данные $P-T-x-y$ и уравнение ЮНИКВАК с рассчитанными значениями параметров $u_{12}-u_{22}$ и $u_{21}-u_{11}$, Абрамс и Праусниц определяют значения x_i^0, y_i^0, T_i^0 и P_i^0 , причем последнее рассчитывают по уравнению (8.8.15). Затем оценивают I , предварительно установив $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_P^2$ и σ_T^2 на основе критического рассмотрения качества данных. Далее, изменяя значения параметров ЮНИКВАК, рассчитывают новое значение I и т. д. и с помощью соответствующей программы для ЭВМ находят параметры, которые минимизируют I . Сходимость считается достигнутой, если от одной итерации к другой относительное изменение I меньше 10^{-5} . В конце расчетного процесса дисперсия подгонки σ_F^2 определяется выражением

$$\sigma_F^2 = \frac{I}{D - L} \quad (8.8.17)$$

где D — число экспериментальных точек; L — число настраиваемых параметров.

Поскольку все экспериментальные данные характеризуются некоторой экспериментальной неопределенностью и поскольку любое уравнение для g^E представляет собой только некую аппроксимацию экспериментальных результатов, то, следовательно, параметры, полученные в результате обработки данных, не являются уникальными, т. е. существует много наборов параметров, которые могут одинаково хорошо представлять экспериментальные данные в пределах неопределенности эксперимента. Рис. 8.4 иллюстрирует это отсутствие уникальности. На нем показаны результаты обработки и приведения данных для бинарной смеси этанол (1)—вода (2) при 70 °C. Обрабатывались экспериментальные данные Мертла [55] по методике ЮНИКВАК с дисперсиями

$$\sigma_x = 10^{-3}; \sigma_y = 10^{-2}; \sigma_P = 0,5 \text{ мм рт. ст.}; \sigma_T = 0,1 \text{ К}$$

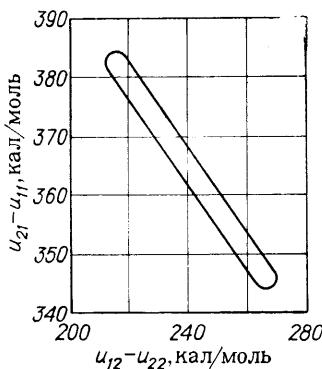


Рис. 8.4. Эллипс 99 %-го доверительного интервала для параметров ЮНИКВАК в системе этанол (1) — вода (2) при 70 °С.

Для этой бинарной системы качество описания очень высоко: $\sigma_F^2 = 5 \cdot 10^{-4}$.

Эллипс на рис. 8.4 ясно показывает, что пока параметр $u_{12} - u_{11}$ строго коррелируется с параметром $u_{21} - u_{22}$, существуют многие наборы этих параметров, которые могут представлять экспериментальные данные одинаково хорошо. Использованные при обработке экспериментальные данные совсем необязательно связаны с единственным комплектом «лучших» параметров. Реалистическая обработка данных может определить лишь область параметров¹⁾.

Рис. 8.4 имеет отношение к уравнению ЮНИКВАК, но похожие результаты получаются и при использовании других уравнений для g^E . По экспериментальным данным может быть определена только область приемлемых параметров. Эта область для двухпараметрических уравнений представляет собой часть плоскости, для трехпараметрических уравнений — некий объем. Если уравнение для g^E хорошо описывает поведение смеси, то область приемлемых параметров при увеличении количества и качества экспериментальных данных начинает суживаться. Однако, принимая во внимание ограниченные возможности как теории, так и эксперимента, вряд ли стоит ожидать, что эта область может сузиться до единичной точки.

Как отмечалось многими авторами, а особенно Эбботтом и Ван-Нессом [2], ошибки эксперимента в определении состава пары y обычно всегда больше, чем при измерении давления P , температуры T и состава жидкой фазы x . Отсюда появляется возможность создания сравнительно простой методики, по которой обрабатываются только данные $P - x - T$. Информация по y , если даже она имеется, не используется²⁾. Главное в этой методике — минимизировать расхождения между расчетными и экспериментальными результатами по давлению.

Давление рассчитывается как

$$P_{\text{расч}} = y_1 P + y_2 P = \gamma_1 x_1 P_{\text{VP}_1} F_1 + \gamma_2 x_2 P_{\text{VP}_2} F_2 \quad (8.8.18)$$

где F_i определяется по уравнению (8.4.2).

Таким образом, теперь выбраны термодинамически совместимые уравнения для представления γ_1 и γ_2 в виде функций от x (и, возможно, от T). Некоторые из них представлены в табл. 8.3. Уравнения содержат некоторое число настраиваемых параметров бинарного взаимодействия. Эти параметры находятся с помощью ЭВМ путем минимизации отклонений расчетных значений давления от экспериментальных.

В случае низких давлений можно предположить, что $F_1 = F_2 = 1$. Однако при более высоких давлениях поправки F_1 и F_2 становятся функциями давления,

¹⁾ Вместо расширенной формы (8.8.15) иногда предпочтительнее бывает использовать два расширения — первое по уравнению (8.8.15) и второе

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1^0 / \Phi_1}{x_1 \gamma_1^0 / \Phi_1 + x_2 \gamma_2^0 / \Phi_2}$$

или соответствующее уравнению для y_2 .

²⁾ Обычно этот метод называется методом Баркера.

температуры и составов паров y_1 и y_2 . Эти составы рассчитываются по формулам

$$\left. \begin{aligned} y_1 &= \frac{\gamma_1 x_1 P_{VP_1} F_1(P, T, y)}{P} \\ y_2 &= \frac{\gamma_2 x_2 P_{VP_2} F_2(P, T, y)}{P} \end{aligned} \right\} \quad (8.8.19)^1)$$

Итак, схема обработки и приведения экспериментальных данных является итеративной. Для начала необходимо взять какое-либо приближенное значение y для каждого x . После первой итерации новый комплект расчетных значений y находится по уравнению (8.8.19). Сходимость достигается, если в результате итерационного процесса рассчитанные значения y отличаются от определенных на предыдущей итерации на пренебрежимо малую величину, при условии минимизации отклонений давления.

8.9. РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Уравнения для расчета равновесия пар—жидкость в многокомпонентных системах, в принципе, те же, что и для бинарных систем. Для системы, содержащей N компонентов, нужно совместно решить N уравнений (8.4.1) — по одному на каждый компонент. Необходимо знать значения давлений насыщенных паров каждого компонента как чистой жидкости при интересующей нас температуре. Если все значения давлений паров малы, то и полное давление невелико. В таком случае поправку F_i [уравнение (8.4.2)] можно считать равной единице.

Коэффициенты активности γ_i находятся из выражения для избыточной энергии Гиббса, обсуждаемой в разделе 8.5. Для смеси N компонентов избыточная энергия Гиббса определяется как

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \gamma_i \quad (8.9.1)$$

где n_i — число молей i -го компонента.

Мольная избыточная энергия Гиббса g^E соотносится с G^E простым образом:

$$g^E = \frac{G^E}{n_T} \quad (8.9.2)$$

где n_T — общее число молей, равное $\sum_{i=1}^N n_i$.

Индивидуальные коэффициенты активности могут быть получены из G^E , если записать уравнение Гиббса—Дюгема для многокомпонентной системы при постоянных температуре и давлении. Это уравнение имеет вид

$$\sum_{i=1}^N n_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (8.9.3)$$

Коэффициенты активности γ_i находятся из обобщенной формы уравнения (8.5.3):

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (8.9.4)$$

¹⁾ Если для расчета коэффициентов фугитивности в паровой фазе используется правило фугитивности Льюиса, то поправки F_1 и F_2 зависят от давления и температуры, но не зависят от y . Использование правила Льюиса приводит к математическим упрощениям, но, так как само по себе это правило мало пригодно, при наличии ЭВМ нет необходимости в его использовании.

где n_i указывает на то, что все эти количества молей (кроме n_i) при дифференцировании сохраняются постоянными.

Ключевой проблемой в расчете многокомпонентного фазового равновесия является отыскание выражения для g^E , которое являлось бы хорошей аппроксимацией свойств смеси. С этой целью уравнения для g^E бинарных смесей, перечисленные в табл. 8.3, могут быть распространены и на многокомпонентные системы. Некоторые из этих уравнений применительно к многокомпонентным системам представлены в табл. 8.8.

Концепция избыточной энергии Гиббса особенно полезна для многокомпонентных систем, потому что во многих случаях может быть сделан обеспечивающий хорошую точность переход от бинарных систем к многокомпонентным, в результате которого в конечном выражении для g^E содержатся только параметры бинарного взаимодействия. Когда это имеет место, достигается большая экономия по проведению эксперимента, так как требуются данные не для самой многокомпонентной смеси, а только по ее бинарным составляющим. Например, коэффициенты активности в тройной смеси (состоящей из компонентов 1, 2, 3) с хорошей точностью часто могут быть рассчитаны только по экспериментальным данным для трех бинарных смесей, состоящих из компонентов 1 и 2, 1 и 3, 2 и 3.

Многие физические модели для g^E бинарных систем учитывают только попарные межмолекулярные взаимодействия, т. е. столкновение двух (но не более) молекул. Радиусы молекулярного взаимодействия в неэлектролитах невелики, поэтому часто оказывается допустимым рассматривать взаимодействия только между ближайшими молекулами, а затем суммировать все эти попарные взаимодействия. Полезным следствием таких упрощающих допущений является то, что при переходе к тройным (или высшим) системам требуется информация только о бинарных, т. е. двухчленных взаимодействиях: констант, характеризующих тройные (или высшие) взаимодействия, не появляется. Однако не для всех физических моделей используются указанные упрощения; часто требуются дополнительные допущения, если конечное выражение для g^E должно содержать только те постоянные, которые рассчитываются по бинарным данным.

Для иллюстрации на простейшем примере рассмотрим двухчленное соотношение Маргулеса для g^E (см. табл. 8.3). Для бинарной смеси это соотношение дается уравнениями (8.5.9) и (8.5.10). Обобщение его на систему, содержащую N компонентов, приводит к выражению

$$g^E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N A_{ij} x_i x_j \quad (8.9.5)$$

где множитель $1/2$ необходим для устранения повторного учета молекулярных пар. Коэффициент A_{ij} рассчитывается по данным для пар ij . [При суммировании по уравнению (8.9.5) $A_{ii} = A_{jj} = 0$ и $A_{ij} = A_{ji}$.]

Для тройной системы уравнение (8.9.5) принимает вид:

$$g^E = A_{12}x_1 x_2 + A_{13}x_1 x_3 + A_{23}x_2 x_3 \quad (8.9.6)$$

Коэффициенты активности получаются дифференцированием уравнения (8.9.6.) соответственно выражению (8.9.4) при учете того, что $x_i = n_i/n_T$, где n_T — общее число молекул. После дифференцирования для компонента k получаем:

$$RT \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij} \right) x_i x_j \quad (8.9.7)$$

Для тройной системы уравнение (8.9.7) принимает вид:

$$RT \ln \gamma_1 = A_{12}x_2^2 + A_{13}x_3^2 + (A_{12} + A_{13} - A_{23}) x_2 x_3 \quad (8.9.8)$$

$$RT \ln \gamma_2 = A_{12}x_1^2 + A_{23}x_3^2 + (A_{12} + A_{23} - A_{13}) x_1 x_3 \quad (8.9.9)$$

$$RT \ln \gamma_3 = A_{13}x_1^2 + A_{23}x_2^2 + (A_{13} + A_{23} - A_{12}) x_1 x_2 \quad (8.9.10)$$

ТАБЛИЦА 8.8. Три выражения для мольной избыточной энергии Гиббса и коэффициентов активности многокомпонентных систем, использующие только свойства чистых компонентов и параметры бинарных взаимодействий

Автор, название	Мольная избыточная энергия Гиббса	Коэффициенты активности i -го компонента
Вильсон	$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i^N x_i \ln \left(\sum_i^N x_j \Lambda_{ji} \right)$	$\ln \gamma_i = - \ln \left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij} \right) +$ $+ 1 - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_i \Lambda_{kj}}$
НРТЛ	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k}$	$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} +$ $+ \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \times$ $\times \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right)$
ЮНИКВАК ¹⁾	$\frac{g^E}{RT} = \sum_i^N x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} +$ $+ \frac{z}{2} \sum_i^N q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} -$ $- \sum_i^N q_i x_i \ln \left(\sum_i^N \theta_j \tau_{ji} \right)$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} +$ $+ l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j^N x_j l_j - q_i \times$ $\times \ln \left(\sum_j^N \theta_j \tau_{ji} \right) + q_i - q_i \times$ $\times \sum_j^N \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k^N \theta_k \tau_{kj}}$ где $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k^N r_k x_k}$; $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k^N q_k x_k}$

¹⁾ Параметры q и r рассчитываются по уравнению (8.10.42).

Все постоянные в этих уравнениях могут быть получены по бинарным данным; данных о тройственных взаимодействиях не требуется.

Уравнения (8.9.8)–(8.9.10) основаны на использовании простейшей модели для g^E . Эта модель адекватна только для смесей, которые можно считать идеальными, т. е. когда молекулы компонентов смеси похожи друг на друга по размеру и химической природе. Примером может служить смесь бензол—циклогексан—толуол. Для большинства смесей, с которыми приходится иметь дело в химической технологии, требуются более сложные модели g^E .

Сначала необходимо выбрать модель для g^E . Затем, в зависимости от выбранной модели, можно по бинарным данным рассчитать некоторые (или все) постоянные этой модели. Во вторую очередь дифференцированием [по уравнению (8.9.4)] определяются индивидуальные коэффициенты активности.

Поскольку мы располагаем выражением для коэффициентов активности как функции состава жидкой фазы и температуры, можно рассчитать параметры фазового равновесия пар—жидкость, решая совместно все уравнения равновесия. Для каждого i -го компонента в смеси

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{vp,i} F_i \quad (8.9.11)$$

где F_i определяется выражением (8.4.2).

Уравнения равновесия в высшей степени нелинейны, поэтому совместное их решение может быть осуществлено только итеративными методами. Наиболее эффективно такие методы могут быть реализованы на ЭВМ.

Пример 8.3. Простой пример, показывающий, как бинарные данные могут быть использованы для расчета равновесия в тройной системе, приведен в работе Стила, Поллинга и Мэнли [84], которые исследовали систему 1-бутен (1) — изобутан (2) — 1,3-бутадиен (3) в интервале 40–160 °F.

Решение. Стил и др. измеряли в изотермическом режиме полные давления как функции состава жидкой фазы в трех бинарных системах. Давления паров всех трех чистых компонентов рассчитывались в зависимости от температуры по уравнению Антуана

$$\ln P_{vp} = a + b(c + t)^{-1} \quad (8.9.12)$$

где P_{vp} выражено в фунт-сила/дюйм², а t — в °F. Значения констант a , b и c чистых компонентов приведены в табл. 8.9.

Для каждой бинарной системы общее давление P определяется выражением

$$P = \sum_{i=1}^2 y_i P = \sum_{i=1}^2 x_i \gamma_i P_{vp,i} \exp\left(\left(V_i^L - B_{ii}\right)\left(P - P_{vp,i}\right)\right) / RT \quad (8.9.13)$$

где γ_i — коэффициент активности i -го компонента в жидкой смеси; V_i^L — мольный объем чистой i -й жидкости; B_{ii} — второй вириальный коэффициент чистого i -го пара. Используются значения γ_i , V_i^L , B_{ii} при температуре системы T .

Уравнение (8.9.13) предполагает, что отклонения паровой фазы от идеальности описываются (в терминах объема) вириальным уравнением, усеченным после второго члена (см. раздел 3.11). Итак, поскольку все компоненты химически

ТАБЛИЦА 8.9. Константы уравнения Антуана для 1-бутена (1), изобутана (2) и 1,3-бутадиена (3) при температурах 40–160 °F
[уравнение (8.9.12)] [84]

Компонент	a	$-b$	c
(1)	12,0502	4067,25	413,786
(2)	12,1465	4170,45	430,786
(3)	12,1118	4126,44	414,039

ТАБЛИЦА 8.10. Параметры чистых компонентов: 1-бутена (1), изобутана (2) и 1,3-бутадиена (3) [84]

Темпера- тура, °F	$10^4 (V_i^L - B_{ii})/RT$, (фунт-сила/дюйм ²) ⁻¹			Темпера- тура, °F	$10^4 (V_i^L - B_{ii})/RT$, (фунт-сила/дюйм ²) ⁻¹		
	(1)	(2)	(3)		(1)	(2)	(3)
40	24,22	26,63	23,39	130	16,79	17,25	16,08
70	22,78	22,78	21,96	160	14,65	15,25	14,02
100	19,51	19,87	19,03				

подобны и разница в размерах молекул невелика, авторы работы [84] использовали правило Льюиса для фугитивности, по которому $B_{ij} = 0,5(B_{ii} + B_{jj})$. Для каждого чистого компонента значение $(V_i^L - B_{ii})/RT$ представлено в табл. 8.10.

Для представления мольной избыточной энергии Гиббса бинарной жидкой смеси использовалось однопараметрическое (двухчленное) уравнение Маргулеса

$$\frac{g_{ij}^E}{RT} = A'_{ij}x_i x_j \quad (8.9.14)$$

По уравнению (8.9.14)

$$\ln \gamma_i = A'_{ij} x_j^2; \quad \ln \gamma_j = A'_{ij} x_i^2 \quad (8.9.15)$$

Уравнение (8.9.15) при обработке данных по полному давлению бинарных смесей записывается для каждой температуры с целью получения постоянных Маргулеса A'_{ij} . Постоянные Маргулеса для трех исследованных смесей приведены в табл. 8.11.

Для расчета фазового равновесия в тройной системе Стил и др. предположили, что мольная избыточная энергия Гиббса определяется как

$$\frac{g^E}{RT} = A'_{12}x_1 x_2 + A'_{13}x_1 x_3 + A'_{23}x_2 x_3 \quad (8.9.16)$$

Коэффициенты активности γ_1 , γ_2 и γ_3 находятся затем дифференцированием [см. уравнения (8.9.8)–(8.9.10) при учете, что $A'_{ij} = A_{ij}/RT$].

Параметры фазового равновесия пар–жидкость можно определить, записывая для каждого компонента

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{VP,i} F_i \quad (8.9.17)$$

где в совмещении с предыдущими допущениями

$$F_i = \exp \frac{(V_i^L - B_{ii})(P - P_{VP,i})}{RT} \quad (8.9.18)$$

ТАБЛИЦА 8.11. Постоянные Маргулеса A'_{ij} для трех бинарных смесей, образованных 1-бутеном (1), изобутаном (2) и 1,3-бутадиеном (3) [84]

Темпе- ратура, °F	$10^3 A'_{12}$	$10^3 A'_{13}$	$10^3 A'_{23}$	Темпе- ратура, °F	$10^3 A'_{12}$	$10^3 A'_{13}$	$10^3 A'_{23}$
40	73,6	77,2	281	130	45,5	47,6	172
70	60,6	64,4	237	160	40,7	42,4	147
100	52,1	54,8	201				

Стил и его коллеги находят, что рассчитанные данные по равновесию пар—жидкость тройной системы находятся в отличном соответствии с их экспериментальными данными.

Пример 8.4. Есть простая методика расчета многокомпонентного равновесия пар—жидкость, согласно которой предполагается, что для многокомпонентной смеси

$$g^E = \sum_{\substack{\text{(по всем} \\ \text{парам)}}} g_i^E \quad (8.9.19)$$

Решение. Для иллюстрации справедливости уравнения (8.9.19) рассмотрим смесь трех компонентов: ацетонитрила, бензола и четыреххлористого углерода, которую исследовали Кларк и Миссен при 45°C [21].

Три комплекта данных по бинарным смесям коррелировали с помощью разложения Редлиха—Кистера, которое эквивалентно уравнению Маргулеса:

$$g_{ij}^E = x_i x_j [A + B(x_i - x_j) + C(x_i - x_j)^2 + D(x_i - x_j)^3] \quad (8.9.20)$$

Все константы приведены в табл. 8.12.

ТАБЛИЦА 8.12. Константы Редлиха—Кистера для трех бинарных смесей, образованных ацетонитрилом (1), бензolem (2) и четыреххлористым углеродом (3) при 45°C [см. уравнение (8.9.20)] [21]

Бинарная система		Константы, кал/моль			
<i>i</i>	<i>j</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
1	2	643,3	-8,1	70	0
2	3	75,9	-0,85	0	0
3	1	1134,3	118,9	162,2	99,5

Если уравнение (8.9.20) для каждой бинарной смеси подставляется в уравнение (8.9.19), то получается избыточная энергия Гиббса для тройной смеси. Кларк и Миссен сравнили значения избыточных энергий Гиббса, рассчитанных таким образом, с полученными по экспериментальным данным для тройной системы согласно выражению

$$g^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + x_3 \ln \gamma_3) \quad (8.9.21)$$

Рассчитанные и экспериментальные значения избыточной энергии Гиббса находятся в хорошем соответствии. Результаты представлены в табл. 8.13. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов для более чем 60 составов показало, что среднее отклонение (не принимая во внимание знака) было равно только 4 кал/моль. Поскольку неопределенность экспериментальных значений из-за погрешности опыта составляла величину порядка 3 кал/моль, Кларк и Миссен сочли, что уравнение (8.9.19) является превосходным приближением для описания поведения этой тройной системы.

ТАБЛИЦА 8.13. Рассчитанные и наблюдаемые значения мольных избыточных энергий Гиббса для системы ацетонитрил (1)—бензол (2)—четыреххлористый углерод (3) при 45°C (21)

Расчеты по уравнению (8.9.19)

Составы g^E , кал/моль				Составы g^E , кал/моль			
x_1	x_2	расчет	эксперимент	x_2	x_1	расчет	эксперимент
0,156	0,767	99	103	0,673	0,244	170	164
0,422	0,128	255	254	0,169	0,179	165	173
0,553	0,328	193	185	0,289	0,506	170	169

Хороших экспериментальных исследований тройных систем не так уж много, поэтому трудно судить, до какого предела можно распространить позитивное заключение Кларка и Миссена на другие системы. Представляется вероятным, что для смесей типичных органических жидкостей уравнение (8.9.19) обычно дает надежные результаты, хотя и наблюдались некоторые отклонения особенно для систем с выраженной водородной связью. Во многих случаях ошибки, привносимые уравнением (8.9.19), имеют тот же порядок, что и ошибки эксперимента по бинарным системам.

Пример 8.5. Несмотря на то, что допущение аддитивности [уравнение (8.9.10)] часто является хорошей аппроксимацией, для сильно неидеальных смесей могут иметь место значительные расхождения между результатами расчетов и экспериментальными данными по равновесию в многокомпонентных смесях. Однако такие расхождения существенны только тогда, когда они превышают неопределенность экспериментальных данных. Для обнаружения существенных отклонений необходимы данные высокой точности, а такие данные встречаются редко, особенно для тройных систем; для четырехкомпонентных систем и систем более высоких порядков их практически не существует. Для иллюстрации этого положения рассмотрим тройную систему хлороформ—этанол—гептан при 50 °C, исследованную Эбботтом и др. [1]. Сначала были получены очень точные данные для трех бинарных систем. Эти данные обработали по методу Баркера также, как это делали Эбботт и Ван-Несс [2] и другие исследователи [66]. Существенной чертой этого метода является то, что в нем используются только данные $P - x$ (при постоянной температуре) и не используются данные по составу пара y .

Решение. Для представления бинарных данных Эбботт и др. выбрали пятичленное уравнение Маргулеса и модифицированное уравнение Маргулеса¹⁾:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A'_{21} x_1 + A'_{12} x_2 - (\lambda_{21} x_1 + \lambda_{12} x_2) x_1 x_2] \quad (8.9.22)$$

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(A'_{21} x_1 + A'_{12} x_2 - \frac{\alpha_{12} \alpha_{21} x_1 x_2}{\alpha_{12} x_1 + \alpha_{21} x_2 + \eta x_1 x_2} \right) \quad (8.9.23)$$

Если в уравнении (8.9.22) $\lambda_{21} = \lambda_{12} = D$, а в уравнении (8.9.23) $\alpha_{12} = \alpha_{21} = D$ и $\eta = 0$, то оба они сводятся к выражению

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 (A'_{12} x_1 + A'_{21} x_2 - D x_1 x_2) \quad (8.9.24)$$

которое эквивалентно четырехчленному уравнению Маргулеса, представленному в табл. 8.3.

Если к тому же принять $D = 0$, то уравнения (8.9.22) и (8.9.23) сводятся к трехчленному уравнению Маргулеса.

Для двух бинарных систем хлороформ—гептан и хлороформ—этанол экспериментальные данные обрабатывались по уравнению (8.9.22), а для пары этанол—гептан использовалось уравнение (8.9.23). Значения параметров, полученные Эбботтом и др., помещены в табл. 8.14. Использование этих значений при расчете полных давлений для каждой бинарной смеси дает прекрасное совпадение с экспериментом.

Для тройной системы Эбботт и его коллеги выражали избыточную энергию Гиббса в виде

$$\frac{g^E_{123}}{RT} = \frac{g^E_{12}}{RT} + \frac{g^E_{13}}{RT} + \frac{g^E_{23}}{RT} + (C_0 - C_1 x_1 - C_2 x_2 - C_3 x_3) x_1 x_2 x_3 \quad (8.9.25)$$

где C_0 , C_1 , и C_3 тройные константы, а g^E_{ij} дается уравнением (8.9.22) или (8.9.23) для пар ij . Уравнение (8.9.25) хорошо описывало данные по тройным взаимодействиям в пределах ошибки эксперимента (среднеквадратичное отклонение $\Delta P = 0,89$ мм рт. ст.).

¹⁾ Величины α и λ в этих выражениях не следует путать с одноименными в уравнениях НРТЛ и Вильсона.

ТАБЛИЦА 8.14. Параметры бинарных взаимодействий в уравнениях (8.9.22), (8.9.23) и среднеквадратичные отклонения ΔP полного давления для системы хлороформ—этанол—н-гептан при 50° С [1]

	Хлороформ (1)— этанол (2)	Хлороформ (1)— гептан (2)	Этанол (1)— гептан (2)
A'_{12}	0,4713	0,3507	3,4301
A'_{21}	1,6043	0,5262	2,4440
α'_{12}		0,1505	11,1950
α'_{21}		0,1505	2,3806
η		0	9,1369
λ'_{12}	-0,3651		
λ'_{21}	0,5855		
ΔP , мм рт. ст.	0,56	0,54	0,34

Эбботт и др. рассмотрели два упрощения:

упрощение *a*: $C_0 = C_1 = C_2 = C_3 = 0$

упрощение *b*: $C_1 = C_2 = C_3 = 0; C_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A'_{ij}$

где величины A'_{ij} — параметры бинарного взаимодействия, представленные в табл. 8.14.

Упрощение *b* впервые предложено Волем в 1953 г. [94] на основе полуэмпирического подхода.

При сравнении расчетных значений полных давлений для тройных систем с экспериментальными были получены отклонения, превышающие погрешность эксперимента:

Упрощение	ΔP , мм рт. ст.
<i>a</i>	38,8
<i>b</i>	3,3

Сравнение показывает, что аппроксимация Воля (упрощение *b*) приводит к существенно лучшим результатам, чем предположение об аддитивности для g^E (упрощение *a*). Однако делать далеко идущие выводы на основании данных для одной системы еще нельзя. Эбботт и др. провели подобные исследования с другой тройной системой (ацетон—хлороформ—метанол) и нашли, что для этой системы упрощение *a* дает существенно лучшие результаты, чем упрощение *b*, хотя и в этом случае оба упрощения приводят к ошибкам расчета, превышающим погрешность эксперимента.

Хотя результаты Эбботта и др. и показывают пределы применимости расчета фазового равновесия пар—жидкость в тройных смесях неэлектролитов только по бинарным данным, эти ограничения часто не являются серьезными для инженерной работы. На практике часто случается так, что погрешности эксперимента по бинарным системам столь же велики, что и ошибки, которые появляются при расчете многокомпонентного равновесия по моделям для g^E , параметры которых определяются при использовании только бинарных данных.

Если уравнение (8.9.19) представляет собой особо простую аппроксимацию, то уравнение ЮНИКВАК и уравнение Вильсона могут быть распространены на многокомпонентные смеси не только без использования такой аппроксимации, но и без привлечения параметров тройных (или высших) взаимодействий. Опыт показывает, что равновесие пар—жидкость в многокомпонентных смесях может быть рассчитано с достаточной для инженерной практики точностью по уравнениям Вильсона, НРТЛ или ЮНИКВАК, но для этого необходимо иметь навык определения параметров бинарного взаимодействия.

8.10. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АКТИВНОСТИ

Как уже указывалось в разделах 8.5 и 8.6, коэффициенты активности в бинарных жидкостях смесях часто можно рассчитать по небольшому количеству экспериментальных данных о парожидкостном равновесии такой смеси при использовании какой-либо эмпирической (или полуматемпирической) избыточной функции, типа показанных в табл. 8.3. Эти избыточные функции дают термодинамически согласованный метод интерполяции или экстраполяции ограниченных бинарных экспериментальных данных для смеси и для распространения информации по бинарным смесям на многокомпонентные. Часто, однако, бывает, что данных по смеси мало или они вообще отсутствуют, что приводит к необходимости рассчитывать коэффициенты активности с помощью какой-либо подходящей корреляции. К сожалению, таких корреляций разработано немного. Развитие теории жидкостных смесей находится все еще на ранней стадии, и, если достигнут некоторый прогресс в описании поведения смесей, содержащих небольшие сферические неполярные молекулы, например аргон — ксенон, то для смесей, состоящих из молекул больших размеров, особенно из полярных или проявляющих водородные связи, теория развита недостаточно. Поэтому немногие имеющиеся корреляции в основном являются эмпирическими. Это означает, что расчеты коэффициентов активности можно проводить только для смесей, похожих на те, данные по которым использовались при разработке корреляции. Следует подчеркнуть, что даже при таких ограничениях точность расчета, за малым исключением, вряд ли будет высокой, поскольку в расчетах для конкретной бинарной системы не используются, по крайней мере, некоторые надежные данные для той или иной системы, которая наиболее близка к первой. В последующих разделах сделан обзор нескольких полезных для инженерных применений корреляций коэффициентов активности.

Теория регулярных растворов. Следуя идеям, впервые выдвинутым Ван-дер-Ваальсом, Ван-Лаар, Гильдебранд и Скэтчард, работая независимо друг от друга [39], показали, что для бинарных смесей неполярных молекул коэффициенты активности γ_1 и γ_2 могут быть выражены следующим образом:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1^L \Phi_2^2 (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \quad (8.10.1)$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_2^L \Phi_1^2 (c_{11} + c_{22} - 2c_{12}) \quad (8.10.2)$$

Здесь V_{ij}^L — мольный объем чистой i -й жидкости при температуре T ; R — универсальная газовая постоянная; Φ_1 и Φ_2 — объемные доли, определяемые как

$$\Phi_1 = \frac{x_1 V_1^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} \quad (8.10.3)$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2 V_2^L}{x_1 V_1^L + x_2 V_2^L} \quad (8.10.4)$$

а x обозначает мольную долю.

Для чистой жидкости плотность энергии сцепления c_{ii} определяется в виде

$$c_{ii} = \frac{\Delta U_i}{V_i^L} \quad (8.10.5)$$

где ΔU_i — энергия, необходимая для того, чтобы изотермически перевести жидкость i из состояния насыщения в состояние идеального газа. При температурах значительно ниже критических

$$\Delta U_i \approx \Delta H_{v_i} - RT \quad (8.10.6)$$

где ΔH_{v_i} — мольная теплота парообразования чистой i -й жидкости при температуре T .

Плотность энергии сцепления c_{12} характеризует силы взаимодействия между молекулами компонентов 1 и 2. Это ключевая величина в уравнениях (8.10.1) и (8.10.2). Формально c_{12} можно связать с c_{11} и c_{22} :

$$c_{12} = (c_{11}c_{22})^{1/2} (1 - l_{12}) \quad (8.10.7)$$

где l_{12} — параметр бинарного взаимодействия, отрицательный или положительный, но всегда очень небольшой по величине по сравнению с единицей.

Уравнения (8.10.1) и (8.10.2) можно представить в виде

$$RT \ln \gamma_1 = V_1^L \Phi_2^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \quad (8.10.8)$$

$$RT \ln \gamma_2 = V_2^L \Phi_1^2 [(\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12}\delta_1\delta_2] \quad (8.10.9)$$

где δ_i — параметр растворимости определяемый соотношением

$$\delta_i = (c_{ii})^{1/2} = (\Delta U_i / V_i^L)^{1/2} \quad (8.10.10)$$

В качестве приближения Гильдебранд и Скэтчард предположили, что $l_{12} = 0$. В этом случае уравнения (8.10.8) и (8.10.9) не будут содержать параметров бинарного взаимодействия, а коэффициенты активности γ_1 и γ_2 могут рассчитываться при использовании только данных для чистых компонентов.

Несмотря на то, что δ_1 и δ_2 зависят от температуры, теория регуляярных растворов полагает избыточную энтропию равной нулю. Отсюда следует, что при постоянном составе

$$RT \ln \gamma_i = \text{const} \quad (8.10.11)$$

Поэтому правые части уравнений (8.10.8) и (8.10.9) могут быть вычислены при любой температуре, для которой удобно рассчитывать все свойства. Во многих случаях такой температурой является 25 °C. Некоторые типичные значения параметров растворимости и мольные объемы жидкости представлены в табл. 8.15. На рис. 8.5—8.7 приведены результаты расчета параметров равновесия пар—жидкость (при допущении $l_{12} = 0$). Для типичных неполярных смесей расчетные результаты находятся в хорошем соответствии с экспериментом.

Уравнения модели регуляярных растворов могут быть легко распространены на многокомпонентные смеси. Для компонента k

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L \sum_i \sum_j \left(A_{ik} - \frac{1}{2} A_{ij} \right) \Phi_i \Phi_j \quad (8.10.12)$$

где

$$A_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2l_{ij}\delta_i\delta_j \quad (8.10.13)$$

Если все параметры бинарного взаимодействия l_{ij} предполагаются равными нулю, то уравнение (8.10.12) упрощается до вида

$$RT \ln \gamma_k = V_k^L (\delta_k - \bar{\delta})^2 \quad (8.10.14)$$

где

$$\bar{\delta} = \sum_i \Phi_i \delta_i \quad (8.10.15)$$

В выражении (8.10.15) суммирование осуществляется по всем компонентам включая k .

Удивляет простота уравнения (8.10.14). Согласно этому уравнению, в много-компонентной смеси коэффициенты активности всех компонентов при любом составе и любой температуре могут быть рассчитаны при использовании только параметров растворимости и мольных объемов чистых компонентов в жидким состоянии. Для смесей углеводородов уравнение (8.10.14) часто является хорошим приближением.

Несмотря на то, что параметр бинарного взаимодействия l_{12} для неполярных смесей обычно гораздо меньше единицы, его значение может быть существенным, особенно, если разница между δ_1 и δ_2 мала. Для иллюстрации, примем $T = 300\text{K}$, $V_1^L = 100 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\delta_1 = 7,0$ и $\delta_2 = 7,5$ (кал/см³)^{0,5}. При бесконечном разбавлении

ТАБЛИЦА 8.15. Мольные объемы жидкости и параметры растворимости некоторых неполярных веществ¹⁾

Вещество	V^L , см ³ /моль	δ , (кал/см ⁸) ^{1/2}
<i>Сжиженные газы при 90 К</i>		
Азот	38,1	5,3
Окись углерода	37,1	5,7
Аргон	29,0	6,8
Кислород	28,0	7,2
Метан	35,3	7,4
Четырехфтористый углерод	46,0	8,3
Этан	45,7	9,5
<i>Жидкие растворители при 25 °C</i>		
Перфтор- <i>n</i> -гептан	226	6,0
Неопентан	122	6,2
Изопентан	117	6,8
<i>n</i> -Пентан	116	7,1
<i>n</i> -Гексан	132	7,3
1-Гексен	126	7,3
<i>n</i> -Октан	164	7,5
<i>n</i> -Гексадекан	294	8,0
Циклогексан	109	8,2
Четыреххлористый углерод	197	8,6
Этилбензол	123	8,8
Толуол	107	8,9
Бензол	89	9,2
Стирол	116	9,3
Тетрахлорэтилен	103	9,3
Сероуглерод	61	10,0
Бром	51	11,5

1) Более полные таблицы приводятся в [53] и [35].

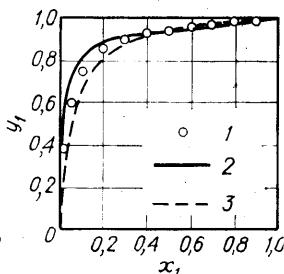
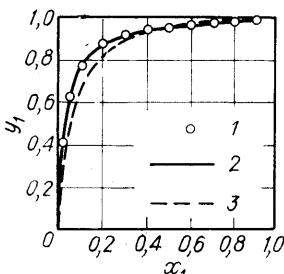
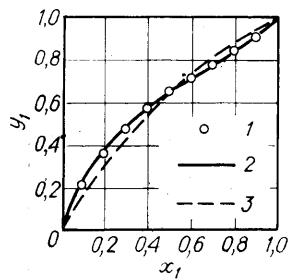


Рис. 8.5. Равновесие пар — жидкость в системе C_6H_6 (1) — C_7H_{16} (2) при 70 °C [66]: 1 — эксперимент; 2 — при использовании параметров растворимости; 3 — по закону Рауля.

Рис. 8.6. Равновесие пар — жидкость в системе CO (1) — CH_4 (2) при 90,7 К [66]: 1 — эксперимент; 2 — при использовании параметров растворимости; 3 — по закону Рауля.

Рис. 8.7. Равновесие пар — жидкость в системе неопентан (1) — четыреххлористый углерод (2) при 0 °C [66]:

1 — эксперимент; 2 — при использовании параметров растворимости; 3 — по закону Рауля.

лении ($\Phi_2 = 1$) находим по уравнению (8.10.8), что $\gamma_1^\infty = 1,04$, если $l_{12}^* = 0$. Однако если $l_{12} = 0,01$, получаем $\gamma_1^\infty = 1,24$, а если $l_{12} = 0,03$, то $\gamma_1^\infty = 1,77$. Эти результаты показывают, что значения рассчитываемых коэффициентов активности часто чувствительны к малым изменениям l_{12} и часто расчетные результаты могут быть значительно улучшены, если имеется хотя бы одна экспериментальная точка для определения l_{12} .

Попытки создать корреляции l_{12} особых успехов не имели. При исследовании бинарных криогенных смесей Базуа и Праусниц [6] не смогли найти удовлетворительной зависимости l_{12} от свойств чистых компонентов, однако Ченг с Цандером [20], а также Престон и Праусниц [71] обнаружили приближенные связи этих величин. Во многих типовых случаях значение l_{12} положительно и сильно возрастает при увеличении разницы в размере и химической природе молекул компонентов. Например, для смесей двуокиси углерода с парафинами при низких температурах Престон нашел, что $l_{12} = -0,02$ (метан), $l_{12} = +0,08$ (этан), $l_{12} = +0,08$ (propane), $l_{12} = +0,09$ (бутан).

Поскольку l_{12} является по существу эмпирическим параметром, то он зависит от температуры. Тем не менее для типичных неполярных смесей в широком интервале температур эта зависимость выражена очень слабо.

Для смесей ароматических и насыщенных углеводородов Функ и Праусниц [30] установили систематическое изменение l_{12} в зависимости от структуры насыщенного компонента (см. рис. 8.8). В этом случае может быть найдена хорошая корреляция, так как имеется сравнительно много экспериментальных данных и круг веществ ограничен по своей химической природе. На рис. 8.9 показано влияние величины l_{12} на расчетные значения относительной летучести в одной типичной из рассмотренных Функом и Праусницием бинарных систем.

Наша неспособность установить корреляцию l_{12} для различного рода смесей обусловлена недостаточным пониманием сил межмолекулярного взаимодействия,

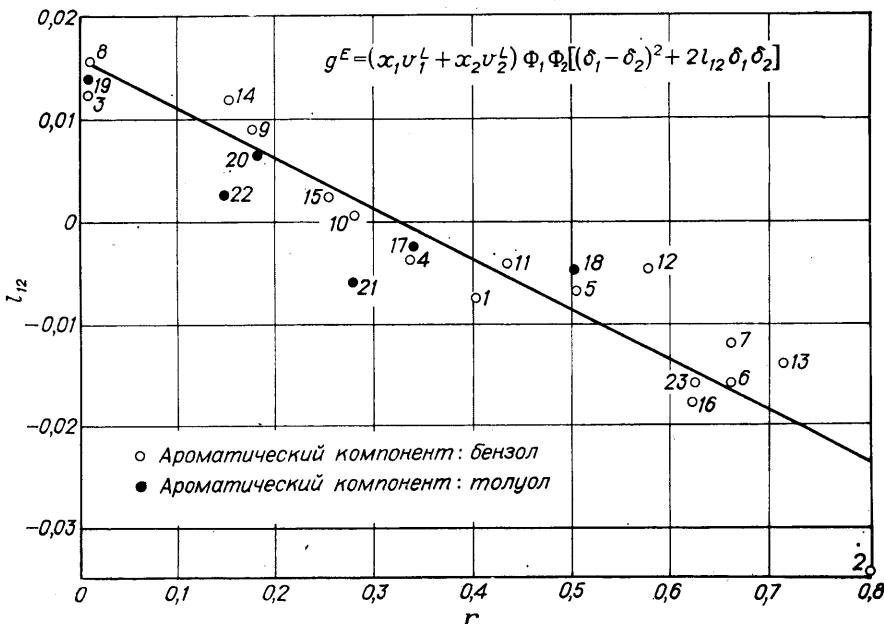


Рис. 8.8. Корреляция избыточной энергии Гиббса для смесей ароматических и насыщенных углеводородов при 50°C . Номера соответствуют списку бинарных систем в табл. 1 работы [30], из которой заимствованы данные.

$r = \frac{\text{число групп } \text{CH}_3 \text{ в насыщенном компоненте}}{\text{общее число углеродных атомов в насыщенном компоненте}}$

Рис. 8.9. Сравнение экспериментальных значений относительной летучести со значениями, рассчитанными по теории Скэтчарда — Гильдебранда, для системы 2,2-диметилбутан (1) — бензол (2) [30].

особенно при небольших расстояниях между молекулами.

Некоторые исследователи пытались распространить теорию регулярных растворов на смеси, содержащие полярные компоненты, но поскольку рассматривался ограниченный класс компонентов, то такое распространение имеет только полукалический характер. При расширении теории регулярных растворов полагали, что плотность энергии сцепления может быть разделена на отдельные составляющие от неполярных (дисперсных) и полярных сил:

$$\left(\frac{\Delta U}{V^L}\right)_{\text{общ}} = \left(\frac{\Delta U}{V^L}\right)' + \left(\frac{\Delta U}{V^L}\right)'' \quad (8.10.16)$$

Уравнения (8.10.1) и (8.10.2) используются со следующими подстановками:

$$c_{11} = \tau_1^2 + \lambda_1^2 \quad (8.10.17)$$

$$c_{22} = \tau_2^2 + \lambda_2^2 \quad (8.10.18)$$

$$c_{12} = \lambda_1 \lambda_2 + \tau_1 \tau_2 + \psi_{12} \quad (8.10.19)$$

где λ_i — неполярный параметр растворимости [$\lambda_i^2 = (\Delta U_i/V_i^L)_{\text{неполярн}}$]; τ_i — полярный параметр растворимости [$\tau_i^2 = (\Delta U_i/V_i^L)_{\text{полярн}}$].

Как показали Ваймер и Праусниц [91] на примере своей корреляции коэффициентов активности при бесконечном разбавлении углеводородов в непроявляющих водородные связи полярных растворителях, пренебрегать параметром бинарного взаимодействия ψ_{12} нельзя.

Дальнейшее расширение сферы применимости уравнения Скэтчарда — Гильдебранда с целью охвата компонентов с водородными связями мало обосновано теоретически, поскольку допущения теории регулярных растворов будут ошибочны для смесей, содержащих такие компоненты. Тем не менее некоторых полукалических успехов в этом отношении добились Хансен и др. [35], а также авторы работ [18], которые занимались разработкой критериев выбора растворителей для красок и других покрытий. Нулль и Палмер [60] также использовали модифицированные параметры растворимости для разработки эмпирической корреляции коэффициентов активности.

Коэффициенты активности при бесконечном разбавлении. Экспериментальные значения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении особенно полезны в случае расчета параметров, используемых при определении избыточной энергии Гиббса (см. табл. 8.3). Предположим, что имеются данные по коэффициентам активности γ_1^∞ и γ_2^∞ для бинарной смеси при бесконечном разбавлении. Они могут быть использованы для расчета двух настраиваемых констант в любом выражении для g^E . Например, рассмотрим уравнение Ван-Лаара:

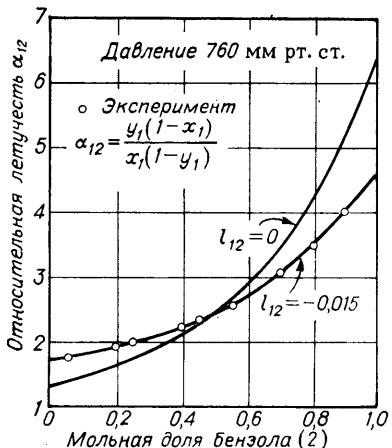
$$g^E = Ax_1x_2 \left(x_1 \frac{A}{B} + x_2 \right)^{-1} \quad (8.10.20)$$

Как указывалось в разделе 8.5, оно дает

$$RT \ln \gamma_1 = A \left(1 + \frac{A}{B} \frac{x_1}{x_2} \right)^{-2} \quad (8.10.21)$$

и

$$RT \ln \gamma_2 = B \left(1 + \frac{B}{A} \frac{x_2}{x_1} \right)^{-2} \quad (8.10.22)$$



В пределе, когда $x_1 \rightarrow 0$ или $x_2 \rightarrow 0$, уравнения (8.10.21) и (8.10.22) принимают вид:

$$RT \ln \gamma_1^\infty = A \quad (8.10.23)$$

и

$$RT \ln \gamma_2^\infty = B \quad (8.10.24)$$

Расчет параметров по данным γ^∞ особенно прост для уравнения Ван-Лааара, но, в принципе, подобные расчеты могут быть выполнены при использовании любого двухпараметрического уравнения для избыточной энергии Гиббса. Если используется трехпараметрическое уравнение, например НРТЛ, то для определения третьего параметра α_{12} должен использоваться какой-либо независимый метод.

В последние годы разработаны относительно простые экспериментальные методы быстрого определения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении. Они основаны на использовании газожидкостной хроматографии и эбулиометрии [23, 45, 60, 96, 98, 99].

Шрайбер и Эккерт [77] показали, что если имеются надежные значения γ_1^∞ и γ_2^∞ , полученные с использованием какой-либо корреляции или прямым экспериментом, то можно предсказать фазовое равновесие пар—жидкость во всем диапазоне составов. Для полностью смешивающихся жидкостей особенно полезно уравнение Вильсона. Параметры Λ_{12} и Λ_{21} находятся совместным решением уравнений

$$\ln \gamma_1^\infty = - \ln \Lambda_{12} - \Lambda_{21} + 1 \quad (8.10.25)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = - \ln \Lambda_{21} - \Lambda_{12} + 1 \quad (8.10.26)$$

В табл. 8.16 представлены типичные результаты, полученные Шрайбером и Эккертом.

Средняя ошибка в определении значений состава пара, полученная при использовании только данных γ^∞ , лишь немногим больше величины ошибки, полученной при использовании данных по γ для всего диапазона составов. Шрайбер и Эккерт показали также, что хорошие результаты часто можно получить, если использовать либо γ_1^∞ , либо γ_2^∞ (а не обе эти величины). Когда имеются данные только по γ^∞ , разумно использовать однопараметрическое уравнение Вильсона, о чем уже говорилось выше [см. уравнение (8.5.12)].

Широкая корреляция для данных по γ^∞ в бинарных системах разработана Пьеротти, Дилом и Дерром [65]. Она может использоваться для предсказания γ^∞ воды, углеводородов и типичных органических компонентов, например сложных эфиров, альдегидов, спиртов, кетонов, нитрилов, в диапазоне температур 25–100°C. Соответствующие уравнения и таблицы собраны Трейбалом [89] и с не-

ТАБЛИЦА 8.16. Качество описания бинарных данных уравнением Вильсона при использовании предельных коэффициентов активности [77]

Система и γ^∞	Средняя абсолютная погрешность расчета $y \cdot 10^3$		
	$T, ^\circ\text{C}$	все точки	только γ_1^∞ и γ_2^∞
Ацетон (1,65) — бензол (1,52)	45	2	4
Четыреххлористый углерод (5,66) — ацетонитрил (9,30)	45	7	11
Этанол (18,1) — <i>n</i> -гексан (9,05)	69–79	10	12
Хлороформ (2,00) — метанол (9,40)	50	10	28
Ацетон (8,75) — вода (3,60)	100	10	15

которыми изменениями воспроизведены в табл. 8.17 и 8.18. Точность корреляции существенно меняется от одной системы к другой; если величина γ^∞ не отличается на один или несколько порядков от единицы, то среднее отклонение значений γ^∞ составляет около 8 %.

Использование табл. 8.17 иллюстрируется примером, который очень напоминает пример, приведенный Трейбалом.

Пример 8.6. Определить коэффициенты активности при бесконечном разбавлении для бинарной системы этанол — вода при 100 °C.

Решение. Найдем сначала γ^∞ для этанола. Индекс 1 относится к этанолу, индекс 2 — к воде. По табл. 8.17 $\alpha = -0,420$, $\epsilon = 0,517$, $\zeta = 0,230$, $\theta = 0$, а $N_1 = 2$. По уравнению (a), помещенному в конце табл. 8.17, имеем:

$$\lg \gamma^\infty = -0,420 + (0,517)(2) + 0,230/2 = 0,769 \\ \gamma^\infty (\text{этанол}) = 5,875.$$

Далее, для воды, опять пользуемся табл. 8.17. Теперь индекс 1 относится к воде, а 2 — к этанолу. Имеем:

$$\alpha = 0,617; \quad \epsilon = \zeta = 0; \quad \theta = -0,280; \quad N_2 = 2$$

$$\lg \gamma^\infty = 0,617 - 0,280/2 = 0,477 \quad \gamma^\infty (\text{вода}) = 3,0.$$

Эти расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными Джонса и др. [43].

Азеотропные данные. Многие бинарные системы являются азеотропными, т. е. такими, у которых состав жидкой смеси одинаков с составом равновесного пара. Если известны азеотропные условия (температура, давление, состав), то коэффициенты активности находятся легко. Эти коэффициенты могут быть затем использованы для расчета двух параметров по какому-либо произвольно выбранному из табл. 8.3 выражению для избыточной энергии Гиббса. Обширные данные по азеотропным смесям собраны в [41].

Для бинарного азеотропа $x_1 = y_1$ и $x_2 = y_2$. Уравнение (8.4.1) при $F_i = 1$ принимает вид:

$$\gamma_1 = \frac{P}{P_{vp_1}} \quad \text{и} \quad \gamma_2 = \frac{P}{P_{vp_2}} \quad (8.10.27)$$

Зная общее давление P и давления паров чистых компонентов P_{vp_1} и P_{vp_2} , можно определить γ_1 и γ_2 . Используя эти значения коэффициентов активности и состав азеотропа x_1 и x_2 , можно определить параметры A и B совместным решением двух уравнений вида

$$RT \ln \gamma_1 = f_1(x_2, A, B) \quad (8.10.28)$$

$$RT \ln \gamma_2 = f_2(x_1, A, B) \quad (8.10.29)$$

для которых должно соблюдаться условие $x_1 = 1 - x_2$. Функции f_1 и f_2 представляют собой термодинамически совместимые уравнения, форма которых зависит от выбора выражения для избыточной энергии Гиббса. Совместное решение уравнений (8.10.28) и (8.10.29), в принципе, несложно, хотя необходимые алгебраические преобразования могут потребовать некоторого труда, особенно если f_1 и f_2 имеют сложную форму.

Пример 8.7. Проиллюстрируем сказанное выше небольшим примером, похожим на приведенный Трейбалом в работе [89], для системы этилацетат (1) — этанол (2). Эта система образует азеотроп при 60 мм рт. ст., 71,8 °C и $x_2 = 0,462$.

Решение. Для заданных условий используем уравнение (8.10.27):

$$\gamma_1 = 760/631 = 1,204; \quad \gamma_2 = 760/581 = 1,307$$

где 631 и 581 — значения давлений паров чистых компонентов, выраженные в мм рт. ст., при температуре 71,8 °C.

ТАБЛИЦА 8.17. Константы корреляции коэффициентов активности при бесконечном разбавлении для гомологических рядов растворимых веществ и растворителей [65]

Растворимое (1)	Растворитель (2)	Темпера- тура, °C	α	ϵ	ξ	η	θ	Урав- нение
Углеводороды нормального строения								
Кислоты	Вода	25	-1,00	0,622	0,490	...	0	(a)
		50	-0,80	0,590	0,290	...	0	(a)
		100	-0,620	0,517	0,140	...	0	(a)
Первичные спирты	Вода	25	-0,995	0,622	0,558	...	0	(a)
		60	-0,755	0,583	0,460	...	0	(a)
		100	-0,420	0,517	0,230	...	0	(a)
Вторичные спирты	Вода	25	-1,220	0,622	0,170	0	...	(b)
		60	-1,023	0,583	0,252	0	...	(b)
		100	-0,870	0,517	0,400	0	...	(b)
Третичные спирты	Вода	25	-1,740	0,622	0,170	(c)
		60	-1,477	0,583	0,252	(c)
		100	-1,291	0,517	0,400	(c)
Спирты, общий случай	Вода	25	-0,525	0,622	0,475	0	...	(d)
		60	-0,33	0,583	0,39	0	...	(d)
		100	-0,15	0,517	0,34	0	...	(d)
Аллиловые спирты	Вода	25	-1,180	0,622	0,558	...	0	(a)
		60	-0,929	0,583	0,460	...	0	(a)
		100	-0,650	0,517	0,230	...	0	(a)
Альдегиды	Вода	25	-0,780	0,622	0,320	...	0	(a)
		60	-0,400	0,583	0,210	...	0	(a)
		100	-0,03	0,517	0	...	0	(a)
Алкеновые альдегиды	Вода	25	-0,720	0,622	0,320	...	0	(a)
		60	-0,540	0,583	0,210	...	0	(a)
		100	-0,298	0,517	0	...	0	(a)

Кетоны	Вода	25	-1,475	0,622	0,500	0	...	(b)
		60	-1,040	0,583	0,330	0	...	(b)
		100	-0,621	0,517	0,200	0	...	(b)
Ацетали	Вода	25	-2,556	0,622	0,486	(e)
		60	-2,184	0,583	0,451	(e)
		100	-1,780	0,517	0,426	(e)
Простые эфиры	Вода	20	-0,770	0,640	0,195	0	...	(e)
Нитрилы	Вода	25	-0,587	0,622	0,760	...	0	(a)
		60	-0,368	0,583	0,413	...	0	(a)
		100	-0,095	0,517	0	...	0	(a)
Алкеновые нитрилы	Вода	25	-0,520	0,622	0,760	...	0	(a)
		60	-0,323	0,583	0,413	...	0	(a)
		100	-0,074	0,517	0	...	0	(a)
Сложные эфиры	Вода	20	-0,930	0,640	0,260	0	...	(b)
Форматы	Вода	20	-0,585	0,640	0,260	...	0	(a)
Моноалкилхлориды	Вода	20	1,265	0,640	0,073	...	0	(a)
Парафины	Вода	16	0,688	0,642	0	...	0	(a)
Алкилпроизводные бензола	Вода	25	3,554	0,622	-0,466	(f)
Спирты	Парафины	25	1,960	0	0,475	-0,00049	...	(d)
		60	1,460	0	0,390	-0,00057	...	(d)
		100	1,070	0	0,340	-0,00061	...	(d)
Кетоны	Парафины	25	0,0877	0	0,757	-0,00049	...	(b)
		60	0,016	0	0,680	-0,00057	...	(b)
		100	-0,067	0	0,605	-0,00061	...	(b)

Другие растворимые вещества

Вода	Спирты нормаль- ного строения	25	0,760	0	0	...	-0,630	(a)
		60	0,680	0	0	...	-0,440	(a)
		100	0,617	0	0	...	-0,280	(a)

Растворимое (1)	Растворитель (2)	Темпера- тура, °C	α	ε	ξ	η	θ	Урав- нение
Вода	Вторичные спирты	80	1,208	0	0	...	-0,690	(c)
Вода	Кетоны нормаль- ного строения	25	1,857	0	0	...	-1,019	(c)
		60	1,493	0	0	...	-0,73	(c)
		100	1,231	0	0	...	-0,557	(c)
Кетоны	Спирты нормаль- ного строения	25	-0,088	0,176	0,50	-0,00049	-0,630	(g)
		60	-0,035	0,138	0,33	-0,00057	-0,440	(g)
		100	-0,035	0,112	0,20	-0,00061	-0,280	(g)
Альдегиды	Спирты нормаль- ного строения	25	-0,701	0,176	0,320	-0,00049	-0,630	(h)
		60	-0,239	0,138	0,210	-0,00057	-0,440	(h)
Сложные эфиры	Спирты нормаль- ного строения	25	0,212	0,176	0,260	-0,00049	-0,630	(g)
		60	0,055	0,138	0,240	-0,00057	-0,440	(g)
		100	0	0,112	0,220	-0,00061	-0,280	(g)
Ацетали	Спирты нормаль- ного строения	60	-1,10	0,138	0,451	-0,00057	-0,440	(i)
Парафины	Кетоны	25	...	0,1821	...	-0,00049	0,402	(j)
		60	...	0,1145	...	-0,00057	0,402	(j)
		90	...	0,0746	...	-0,00061	0,402	(j)

$$(a) \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \frac{\zeta}{N'_1} + \frac{\theta}{N''_2}$$

$$(b) \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \zeta \left(\frac{1}{N'_1} + \frac{1}{N''_1} \right) + \eta (N_1 - N_2)^2$$

$$(c) \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \zeta \left(\frac{1}{N'_1} + \frac{1}{N''_1} + \frac{1}{N'''_1} \right) + \theta \left(\frac{1}{N'_2} + \frac{1}{N''_2} \right)$$

$$(d) \quad \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \zeta \left(\frac{1}{N'_1} + \frac{1}{N''_1} + \frac{1}{N'''_1} - 3 \right) + \eta (N_1 - N_2)^2$$

$$(e) \quad \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \zeta \left(\frac{1}{N'_1} + \frac{1}{N''_1} + \frac{2}{N'''_1} \right)$$

$$(f) \quad \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon N_1 + \zeta \left(\frac{1}{N_1} - 4 \right)$$

$$(g) \quad \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon \frac{N_1}{N_2} + \zeta \left(\frac{1}{N'_1} + \frac{1}{N''_1} \right) + \eta (N_1 - N_2) \cdot \frac{\theta}{N_2}$$

$$(h) \quad \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon \frac{N_1}{N_2} + \frac{\zeta}{N_1} + \eta (N_1 - N_2)^2 + \frac{\theta}{N_2}$$

$$(i) \quad \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \varepsilon \frac{N_1}{N_2} + \zeta \left(\frac{1}{N'_1} + \frac{1}{N''_1} + \frac{2}{N'''_1} \right) + \eta (N_1 - N_2) \cdot \frac{\theta}{N_2}$$

$$(j) \quad \lg \gamma_1^\infty = \varepsilon \frac{N_1}{N_2} + \eta (N_1 - N_2)^2 + \theta \left(\frac{1}{N'_2} + \frac{1}{N''_2} \right)$$

где N_1, N_2 — общее число углеродных атомов в молекулах 1 и 2, соотв.
 N', N'', N''' — число углеродных атомов в соответствующих ветвях разветв.
таким образом, для третичного бутилового спирта

$$N' = N'' = N''' = 2$$

ТАБЛИЦА 8.18. Константы корреляции коэффициентов активности при бесконечном разбавлении для гомологических рядов углеводородов в специфических растворителях [65]

25	Алкилпр- изводные цикло- гексана	(a)	-0,260	0,18	0,70	1,26	1,20	1,06	...	1,675
50			-0,220	...	0,650	1,120	1,040	1,01	1,46	1,61
70			-0,195	0,131	0,581	1,020	0,935	0,972	...	1,550
90			-0,180	0,09	0,480	0,930	0,843	0,925	1,25	1,505
25	Алкилпр- изводные бензола	(a)	-0,466	0,328	0,277	0,67	0,694	1,011	...	1,08
50			-0,390	0,243	...	0,55	0,580	0,938	0,80	1,00
70			-0,362	0,225	0,240	0,45	0,500	0,900	...	0,96
90			-0,350	0,202	0,239	0,44	0,420	0,862	0,74	0,935
25	Алкилпр- изводные на фталина	(a)	-0,10	0,53	0,169	0,46	0,595	1,06	...	1,00
50			0,14	0,53	0,141	0,40	0,54	1,03	0,75	1,00
70			-0,173	0,53	0,215	0,39	0,497	1,02	...	0,991
90			-0,204	0,53	0,232	...	0,445	...	0,83	1,01
25	Алкилпр- изводные тетралина	(a)	0,28	0,244	0,179	0,652	0,378	1,43
50			0,24	0,528	0,364	...	1,00	1,38
70			0,21	0,220	0,217	0,447	0,371	1,33
90			0,19	0,373	0,348	...	0,893	1,28
25	Алкилпр- изводные декалина	(a)	-0,43	...	0,871	1,54	1,411	2,46
50			-0,368	1,367	1,285	...	1,906	2,25
70			-0,355	0,356	0,80	1,253	1,161	2,07
90			-0,320	1,166	1,078	...	1,68	2,06

	Растворитель (1)	Уравнение	ζ	Значение α							
25	Неалкилированные	(b)	1,176 ¹⁾ 1,845 ²⁾	-1,072	-0,7305	-0,230	-0,383	-0,485	-0,406	-0,377	-0,154
70	ароматические, нафтеновые и непредельные ароматические углеводороды		0,846 ¹⁾ 1,362 ²⁾	-0,886	-0,625	-0,080	-0,226	-0,212	-0,186	-0,0775	-0,0174
130			0,544 ¹⁾ 0,846 ²⁾	-0,6305	-0,504	+0,020	-0,197	+0,47	+0,095	+0,181	+0,229

Уравнения

$$(a) \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \epsilon N_p + \frac{\zeta}{N_p + 2} + \eta (N_1 + N_2)^2$$

$$(b) \lg \gamma_1^\infty = \alpha + \theta N_a + \kappa N_n + \xi \left(\frac{1}{r} - 1 \right)$$

где N_1 , N_2 — общее число углеродных атомов в молекулах 1 и 2, соответственно;

N_p — число углеродных атомов парафинового происхождения в растворителе;

N_a — число ароматических углеродных атомов, включая $=\text{C}-$, $=\text{CH}-$, углеродные атомы в узлах нафтенов и нафтеновые углеродные атомы в α -положении по отношению к ароматическому ядру;

N_n — число нафтеновых углеродных атомов, не включенных в N_a ;

r — число колец.

Примеры:

Бутилдекалин: $N_p = 4$; $N_a = 2$; $N_n = 8$; $N_1 = 14$; $r = 2$.

Бутилтетраглини: $N_p = 4$; $N_a = 8$; $N_n = 2$; $N_1 = 14$; $r = 2$.

¹ Конденсированные, типа нафтилина

² С последовательным расположением, типа дифенила

Для функций f_1 и f_2 выбираем уравнения Ван-Лаара, приведенные в табл. 8.3. После алгебраических преобразований получаем выражения для A и B в явном виде:

$$\frac{A}{RT} = \ln 1,204 \left(1 + \frac{0,462 \ln 1,307}{0,538 \ln 1,204} \right)^2 = 0,93$$

$$\frac{B}{RT} = \ln 1,307 \left(1 + \frac{0,538 \ln 1,204}{0,462 \ln 1,307} \right)^2 = 0,87$$

Соответственно $A/B = 1,07$.

Для температуры $71,8^{\circ}\text{C}$ коэффициенты активности определяются как

$$\ln \gamma_1 = \frac{0,93}{(1 + 1,07x_1/x_2)^2}$$

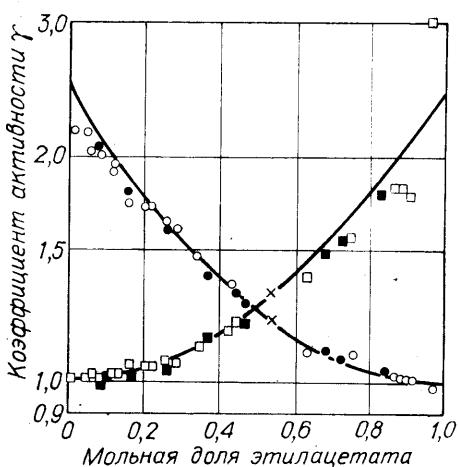
$$\ln \gamma_2 = \frac{0,87}{(1 + x_2/1,07x_1)^2}$$

Результаты расчета коэффициентов активности представлены в виде графика на рис. 8.10 вместе с экспериментальными данными Фернаса и Лейтона [31], а также Грисвolda, Чу и Винзауера [33]. Поскольку экспериментальные данные являются изобарическими, то температура непостоянна. Однако в этом примере сделано допущение о независимости коэффициентов активности от температуры.

Рис. 8.10 иллюстрирует хорошее общее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями коэффициентов активности. Обычно неплохое совпадение расчетных и экспериментальных результатов достигается, если азеотропные данные достаточно точны, компоненты бинарной системы не слишком сложны, а азеотропные составы находятся ближе к середине диапазона $0,25 < x_1$ (или x_2) $< 0,75$. Если азеотроп по составу находится в одной или другой области разбавленных растворов, то такие азеотропные данные представляют гораздо меньшую ценность для расчета коэффициентов активности по всему диапазону составов. Это негативное заключение проистекает из предельного соотношения $\gamma_1 \rightarrow 1$ при $x_1 \rightarrow 1$. Таким образом, если есть азеотроп, в котором $x_2 \ll 1$, то экспериментальное значение γ_1 малоинформативно, так как значение γ_1 будет обязательно близко к единице. Для такой смеси лишь γ_2 дает существенную информацию, и поэтому нельзя рассчитывать на то, что окажется возможным получить два значимых настраиваемых параметра на основании только одного существенного данного. Однако если состав азеотропа близок к единице, можно, тем не менее, использовать азеотропные данные для определения одного коэффициента активности, а именно γ_2 (когда $x_2 \ll 1$), и потом по этому значению γ_2 определять единственный настраиваемый параметр для любого из однопараметрических уравнений мольной избыточной энергии Гиббса, о которых шла речь в разделе 8.5.

Взаимная растворимость жидкостей. Когда две жидкости смешиваются только частично, тогда экспериментальные данные по их взаимным растворимостям могут быть использованы для определения коэффициентов активности

Рис. 8.10. Коэффициенты активности в системе этилацетат – этанол. Результаты расчета по азеотропным данным при 760 мм. рт. ст. (отмечены \times) представлены сплошными линиями. Точки относятся к экспериментальным данным [31, 33]. Рисунок заимствован из работы [89].



во всем диапазоне составов гомогенных областей. Предположим, что растворимость (мольная доля) компонента 1 в компоненте 2 равняется $x_1^{s'}$, а компонента 2 в компоненте 1 соответственно $x_2^{s''}$. Индекс s означает насыщение, а штрихами обозначены две жидкие фазы. Если $x_1^{s'}$ и $x_2^{s''}$ известны при некоторой температуре T , то можно определить коэффициенты активности для обоих компонентов в гомогенных областях $0 \leq x_1' \leq x_1^{s'}$ и $0 \leq x_2'' \leq x_2^{s''}$.

Для определения коэффициентов активности необходимо выбрать какое-либо термодинамически совместимое аналитическое выражение, которое связывает коэффициенты активности γ_1 и γ_2 с мольной долей x (см. раздел 8.5). Такое выражение содержит одну или более констант, характеризующих бинарную систему. Эти константы обычно зависят от температуры, хотя ее влияние часто невелико. Две такие константы можно определить из уравнений равновесия жидкость—жидкость, которые имеют вид:

$$(\gamma_1 x_1)^{s'} = (\gamma_1 x_1)^{s''}; \quad (\gamma_2 x_2)^{s'} = (\gamma_2 x_2)^{s''} \quad (8.10.30)$$

Предположим, что было выбрано двухкомпонентное выражение для мольной избыточной энергии Гиббса g^E . Тогда (см. раздел 8.5)

$$RT \ln \gamma_1 = f_1(x_2, A, B); \quad RT \ln \gamma_2 = f_2(x_1, A, B) \quad (8.10.31)$$

где f_1 , f_2 — известные функции; A , B — неизвестные константы.

Константы A и B могут быть найдены совместным решением уравнений (8.10.30) и (8.10.31) с использованием экспериментальных значений $x_1^{s'}$ и $x_2^{s''}$, а также уравнений материального баланса

$$x_2^{s'} = 1 - x_1^{s'} \text{ и } x_1^{s''} = 1 - x_2^{s''} \quad (8.10.32)$$

Расчет, в принципе, прост, хотя алгебраические преобразования могут потребовать некоторого труда (это зависит от сложности функций f_1 и f_2).

Для иллюстрации в табл. 8.19 представлены результаты, полученные Брайенном [14] для пяти бинарных водных систем. Индекс 2 относится к воде. Для расчетов использовались уравнения Ван-Лаара и трехчленное (двухпараметрическое) уравнение Маргулеса (см. табл. 8.3). В табл. 8.19 даны расчетные значения коэффициентов активности при бесконечном разбавлении, которые находятся в простой связи с константами A и B [см. уравнения (8.10.23) и (8.10.24)].

ТАБЛИЦА 8.19. Предельные коэффициенты активности, рассчитанные по значениям взаимных растворимостей в пяти бинарных водных системах [14]

Компонент (1)	Тем- пе- ра- тура, °C	Пределы растворимостей		$\lg \gamma_1^\infty$		$\lg \gamma_2^\infty$	
		x_1''	x_2'	по уравнению Ван-Лаара	по уравнению Маргулеса	по уравнению Ван-Лаара	по уравнению Маргулеса
Анилин	100	0,01475	0,372	1,8337	1,5996	0,6076	-0,4514
Изобутиловый спирт	90	0,0213	0,5975	1,6531	0,6193	0,4020	-3,0478
1-Бутанол	90	0,0207	0,636	1,6477	0,2446	0,3672	-4,1104
Фенол	43,4	0,02105	0,7325	1,6028	-0,1408	0,2872	-8,2901
Окись пропилена	36,3	0,166	0,375	1,1103	1,0743	0,7763	0,7046

Расчеты Брайена показывают, что результаты чувствительны к выбору выражения для мольной избыточной энергии Гиббса. Брайен при сравнении результатов расчета с экспериментальными данными по равновесию пар—жидкость нашел, что уравнение Маргулеса дает плохие результаты, а уравнение Ван-Лаара—приемлемые, хотя и невысокой точности.

Расчеты подобного рода могут быть проведены и по трехпараметрическому уравнению для g^E , однако в этом случае третий параметр должен определяться независимо. Для таких расчетов по уравнению НРТЛ Ренон и Праусниц [75] разработали специальную номограмму.

Вообще говоря, данные по взаимной растворимости позволяют находить только приближенные значения коэффициентов активности, хотя, конечно, лучше такие расчеты, чем никаких. Их результаты чувствительны не только к выбору выражения для g^E , но даже и к малым ошибкам эксперимента по определению взаимной растворимости.

Методы групповых составляющих. При разработке корреляций термодинамических свойств часто бывает удобным рассматривать молекулу как агрегат функциональных групп, тогда некоторые термодинамические свойства чистых газов и жидкостей, например теплопроводность или критический объем, могут быть рассчитаны путем суммирования групповых составляющих. Лангмюр очень давно предложил распространить эту концепцию на смеси. Было сделано несколько попыток создать методы расчета теплот смешения и коэффициентов активности по групповым составляющим. Упомянем только два метода (оба для коэффициентов активности), которые дают приемлемые результаты даже для сильно неидеальных смесей, причем когда данных почти или вовсе нет. Эти методы, носящие название АСОГ и ЮНИФАК¹⁾, в принципе похожи, но отличаются в деталях.

В основе любого метода расчета по групповым составляющим лежит идея, заключающаяся в том, что, хотя химическая технология имеет дело с тысячами химических соединений, тем не менее число функциональных групп, из которых состоят эти соединения, значительно меньше. Поэтому, если предположить, что физическое свойство газа или жидкости есть сумма вкладов функциональных групп молекулы, можно получить метод корреляции свойств большого количества газов и жидкостей через значительно меньшее число параметров, характеризующих вклады отдельных групп.

Любой метод групповых составляющих обязательно является приближенным, поскольку вклад данной группы в одной молекуле совсем не обязательно будет таким же в другой молекуле. Основой методов групповых составляющих является предположение об аддитивности: вклад одной группы в молекуле предполагается независимым от любого из вкладов других групп молекулы. Данное положение справедливо только в том случае, если на роль любой группы в молекуле не влияет природа других групп этой молекулы.

Например, мы не ожидаем, что вклад карбонильной группы в кетоне (скажем, в ацетоне) будет таким же, как и вклад карбонильной группы в органической кислоте (например, в уксусной). С другой стороны, опыт показывает, что вклад карбонильной группы, например, в ацетоне близок (если не идентичен) вкладу карбонильной группы в другом кетоне, скажем, в бутаноне-2.

Точность корреляции повышается с конкретизацией различий групп. Например, при рассмотрении алифатических спиртов в первом приближении не делается различия между гидроксильными группами, находящимися в различных позициях (первичных или вторичных), однако для второго приближения установить эти различия желательно. В пределе, делая все больше и больше таких различий, мы открываем лучшую «группу» — саму молекулу. В этом случае теряются преимущества метода групповых составляющих. Для пользы дела должен быть достигнут компромисс. Число различных групп должно оставаться небольшим, однако достаточным, чтобы учитывать существенные влияния молекулярной структуры на физические свойства.

Распространение концепции групповых составляющих на смеси чрезвычайно обаятельно, поскольку число чистых газов и жидкостей, используе-

¹⁾ АСОГ = ASOG. (Analytical Solution of Groups, т. е. аналитический раствор групп), ЮНИФАК = UNIFAC.

мых в химической промышленности, уже очень велико, число же различных смесей больше на несколько порядков. Тысячи, возможно миллионы жидких смесей, представляющих интерес для химической промышленности, могут быть составлены вероятно из 20, 50 или максимум из 100 функциональных групп.

Метод АСОГ. Метод расчета коэффициентов активности по групповым составляющим АСОГ был разработан Дерром и Дилом [22], а также Вильсоном [92] на основе более ранней работы Редлиха, Дерра, Пьеротти и Пападопулоса [74]. Введение в этот метод дано в работе Палмера [63].

Коэффициент активности i -го компонента в смеси γ_i складывается из конфигурационной (энтропийной) составляющей, обусловленной различиями в размере молекул, и составляющей, характеризующей групповое взаимодействие, которая обусловлена различиями в силах межмолекулярного взаимодействия:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G \quad (8.10.33)$$

где индекс S обозначает размер, а индекс G — группу.

Коэффициент активности γ_i^S зависит только от числа размерных групп, например CH_2 , CO , OH , в различных молекулах, из которых состоит смесь. По теории Флори — Хаггинса для атермических смесей молекул неодинаковых размеров

$$\ln \gamma_i^S = 1 - R_i + \ln R_i \quad (8.10.34)$$

где

$$R_i = \frac{s_i}{\sum_j s_j x_j} \quad (8.10.35)$$

где x_j — мольная доля компонента j в смеси; s_j — число размерных групп в молекуле j .

Параметр s_j не зависит от температуры. Суммирование осуществляется по всем компонентам, включая компонент i .

Для расчета γ_i^G необходимо знать все групповые мольные доли X_k (индекс k относится к определенной группе в молекуле j):

$$X_k = \frac{\sum_j x_j v_{kj}}{\sum_j x_j \sum_k v_{kj}} \quad (8.10.36)$$

где v_{kj} — число взаимодействующих групп k в молекуле j .

Коэффициент активности γ_i^G определяется выражением

$$\ln \gamma_i^G = \sum_k v_{ki} \ln \Gamma_k - \sum_k v_{ki} \ln \Gamma_k^* \quad (8.10.37)$$

где Γ_k — коэффициент активности группы k в смеси; Γ_k^* — коэффициент активности группы k в стандартном состоянии. Это стандартное состояние зависит от молекулы i .

Коэффициент активности Γ_k дается уравнением Вильсона:

$$\ln \Gamma_k = -\ln \sum_l X_l A_{kl} + \left(1 - \sum_l \frac{X_l A_{lk}}{\sum_m X_m A_{lm}} \right) \quad (8.10.38)$$

где суммирование распространяется на все группы, присутствующие в смеси.

Уравнение (8.10.38) используется также для определения Γ_k^* компонента i , однако в таком случае оно применяется для «смеси» групп, из которых состоит чистый компонент i . Например, если i -й компонент — вода, гексан¹⁾ или бен-

¹⁾ Здесь предполагается, что в отношении групповых взаимодействий не делается различий между группами CH_2 и CH_3 .

зол, то имеется только один вид групп и $\ln \Gamma_k^*$ равен нулю. Однако если i -й компонент — метанол, то $\ln \Gamma_k^*$ имеет конечное значение как для гидроксильной, так и для метильной группы.

Параметры A_{kl} и A_{lk} ($A_{kl} \neq A_{lk}$) — это параметры групповых взаимодействий, которые зависят от температуры. Их значения получаются в результате обработки данных по равновесию пар—жидкость. Значительный список таких параметров приведен в работе Дерра и Диля [22]. Важным моментом является то, что при фиксированной температуре эти параметры зависят только от природы групп и, предположительно, не зависят от природы молекулы. Поэтому групповые параметры, полученные из имеющихся экспериментальных данных для одних смесей, могут быть использованы для расчета коэффициентов активности в других смесях, которые не содержат тех же молекул, но содержат те же самые группы.

Предположим, например, что мы хотим рассчитать коэффициенты активности в бинарной системе дигидрилкетон — нитробензол. Для того чтобы это сделать, необходимо знать параметры групповых взаимодействий для метильных, фенильных, кето- и нитрильных групп. Эти параметры могут быть получены по данным для других бинарных смесей, которые содержат такие группы, например ацетон—бензол, нитропропан—толуол и метилэтилкетон—нитроэтан.

Метод ЮНИФАК. Основная идея модели «раствора групп» заключается в использовании существующих данных по фазовому равновесию для расчета фазового равновесия систем, по которым нет экспериментальных данных. В основной концепции метод ЮНИФАК следует методу АСОГ, в котором коэффициенты активности в смесях связаны со взаимодействиями между структурными группами. Для этой концепции характерны два положения.

1. Производится обработка экспериментально определенных значений коэффициентов активности для получения параметров, характеризующих взаимодействия между парами структурных групп в неэлектролитических системах.

2. Эти параметры используются для расчета коэффициентов активности в других системах, которые экспериментально не исследовались, но содержат те же самые функциональные группы.

Молекулярный коэффициент активности разделяется на две части. Одна часть характеризует вклад, обусловленный различиями в размере молекул, а другая отражает вклад, обусловленный молекулярными взаимодействиями. В методе АСОГ первая часть определяется при использовании произвольно выбранного уравнения Флори—Хагганса для атермических систем. Вторая часть определяется по уравнению Вильсона в приложении к функциональным группам. Подход становится значительно более строгим при соединении концепции «раствора групп» с уравнением ЮНИКВАК (см. табл. 8.3). Во-первых модель ЮНИКВАК уже содержит комбинаторную часть, учитывающую различия в размерах и форме молекул в смеси, и остаточную часть, отражающую энергетические взаимодействия. Во-вторых, размеры функциональных групп и площади поверхностей взаимодействия рассчитываются по данным о молекулярной структуре чистых компонентов, которые определяются независимо.

Уравнение ЮНИКВАК хорошо представляет равновесие как пар—жидкость, так и жидкость—жидкость в многокомпонентных системах, содержащих разнообразные неэлектролиты, например углеводороды, кетоны, сложные эфиры, воду, амины, спирты, нитрилы и т. д. Применительно к многокомпонентной смеси уравнение ЮНИКВАК для коэффициента активности (молекулярного) компонента i имеет вид:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (8.10.39)$$

(комбинаторный) (остаточный)

где

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (8.10.40)$$

ТАБЛИЦА 8.20. Групповые параметры объема и площади ¹⁾

Номер группы	Номер под-группы	Группа или под-группа	Наименование	R_k	Q_k	Примеры разбивки на группы
1	1A	CH_3 CH_3	Алканская группа Конечная группа углеводородной цепи	0,9011	0,848	Этан: 2CH_3
	1B	CH_3	Средняя группа углеводородной цепи	0,6744	0,540	α -Бутан: 2CH_3 , 2CH_2
	1C	CH	Средняя группа углеводородной цепи	0,4469	0,228	Изобутан: 3CH_3 , 1CH
2		$\text{C}=\text{C}$	Олефиновая группа (только α -олефин)	1,3454	1,176	α -Бутен: $1\text{C}=\text{C}$, 1CH_2 , 1CH_3
3		ACh	Ароматическая углеводородная группа	0,5313	0,400	Бензол: 6ACh
4		ACCH_3	Ароматическая углерод-алканная группа			
	4A	ACCH_2	Общий случай	1,0396	0,660	Этилбензол: 5ACh , 1ACCH_2 , 1CH_3
	4B	ACCH_3	Толуольная группа	1,2663	0,968	Толуол: 5ACh , 1ACCH_3
5		COH	Спиртовая группа, включает ближайшую CH_2			
5A		COH	Общий случай	1,2044	1,124	Этанол: 1CH_3 , 1COH
5B		MCOH	Метанол	1,4311	1,432	Метанол: 1MCOH
5C		CHOH	Вторичный спирт	0,9769	0,812	Изопропанол: 2CH_3 , 1CHOH
6		H_2O	Вода	0,9200	1,400	Вода: $1\text{H}_2\text{O}$
7		ACOH	Ароматическая углерод-спиртовая группа	0,8952	0,680	Фенол: 5ACh , 1ACOH
8		CO	Карбонильная группа	0,7713	0,640	Ацетон: 2CH_3 , 1CO

9	CHO	Альдегидная группа	0,9980	0,948	Пропионовый альдегид: 1CH ₃ , 1CH ₂ , 1CHO
10	COO	Эфирная группа (сложные эфиры)	1,0020	0,880	Метилацетат: 2CH ₃ , 1COO
11	O	Эфирная группа (простые эфиры)	0,2439	0,240	Диэтиловый эфир: 2CH ₃ , 2CH ₂ , 1O
12	CNH ₂	Первичная аминная группа, включает ближайшую CH ₂			
12A	CNH ₂	Общий случай	1,3692	1,236	н-Пропиламин: 1CH ₃ , 1CH ₂ , 1CN
12B	MCNH ₂	Метиламин	1,5959	1,544	Метиламин: 1MCNH ₃
13	NH	Вторичная аминная группа	0,5326	0,396	Диэтиламин: 2CH ₃ , 2CH ₂ , 1NH
14	ACNH ₂	Ароматическая углерод-аминная группа	1,0600	0,816	Анилин: 5ACH, 1ACNH ₂
15	CCN	Нитрильная группа, включает ближайшую CH ₂			
15A	MCCN	Ацетонитрил	1,8701	1,724	Ацетонитрил: 1MCCN
15B	CCN	Общий случай	1,6434	1,416	Пропионитрил: 1CCN, 1CH ₃
16	Cl	Хлоридная группа			
16A	Cl-1	Cl в соединении с последним атомом углерода	0,7660	0,720	1,2-Дихлорэтан: 2CH ₂ , 2Cl-1
16B	Cl-2	Cl в соединении со средним атомом углерода	0,8069	0,728	1,2,3-Трихлорпропан: 2CH ₂ , 1CH, 2Cl-1, 1Cl-2
17	CHCl ₂	Дихлоридная группа, только конечная	2,0672	1,684	1,1-Дихлорэтан: 1CH ₃ , 1CHCl ₂
18	ACCl	Ароматическая углерод-хлоридная группа	1,1562	0,844	Хлорбензол: 5ACH, 1ACCl

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_i \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (8.10.41)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1); \quad z = 1$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_1}{\sum_j q_j x_j}; \quad \Phi_i = \frac{r_i x_1}{\sum_j r_j x_j}; \quad \tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{il}}{RT} \right)$$

В этих уравнениях x_i — мольная доля компонента i . В уравнениях (8.10.40) и (8.10.41) суммирование идет по всем компонентам, включая компонент i . Величина θ_i — доля площади, а Φ_i — сегментная доля, которая похожа на объемную долю. Параметры чистых компонентов r_i и q_i характеризуют, соответственно, молекулярные вандерваальсовские объемы и площади поверхности молекул.

В модели ЮНИКАК два настраиваемых бинарных параметра τ_{ij} и τ_{ji} , входящих в уравнение (8.10.41), должны рассчитываться по экспериментальным данным по фазовому равновесию. Для систем, содержащих три и более компонентов, не требуется параметров, характеризующих тройные или более множественные взаимодействия.

В методе ЮНИФАК [28] непосредственно используется комбинаторная часть коэффициентов активности ЮНИКАК [уравнение (8.10.40)]. Это уравнение включает только свойства чистых компонентов. Параметры r_i и q_i определяются суммированием групповых параметров объема и площади (R_k и Q_k), приводимых в табл. 8.20:

$$r_j = \sum_k v_k^{(i)} R_k; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (8.10.42)$$

где $v_k^{(i)}$ всегда является целым числом и определяет число групп типа k в молекуле i .

Групповые параметры R_k и Q_k рассчитываются по значениям вандерваальсовского группового объема V_{w_k} и по значениям площадей поверхности A_{w_k} , приводимых Бонди [10]:

$$R_k = \frac{V_{w_k}}{15,17}; \quad Q_k = \frac{A_{w_k}}{2,5 \cdot 10^9} \quad (8.10.43)$$

Коэффициенты нормализации 15, 17 и $2,5 \cdot 10^9$ определены по значениям объема и площади внешней поверхности единичного CH_2 в полиэтилене.

Остаточная (энергетическая) часть коэффициента активности [уравнение (8.10.41)] заменяется на выражение, полученное при использовании концепции «растворов-групп»:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{\text{(все} \\ \text{группы)}}} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (8.10.44)$$

где Γ_k — остаточный коэффициент активности группы; $\Gamma_k^{(i)}$ — остаточный коэффициент активности группы k в некотором служащем для сравнения растворе, который содержит молекулы только типа i ($\Gamma^{(i)}$ в методе ЮНИФАК похоже на Γ^* в методе АСОГ).

В уравнении (8.10.44) член $\ln \Gamma_k^{(i)}$ необходим для достижения нормализации, т. е. все коэффициенты активности γ_i становятся равными 1 при $x_i \rightarrow 1$. Коэффициент активности группы k зависит от молекулы i , в которой k находится. Например, $\Gamma_k^{(i)}$ для группы COH ¹⁾ в этаноле относится к «раствору», содержа-

¹⁾ COH — сокращенное обозначение для CH_2OH .

щему 50 групповых процентов СОН и 50 групповых процентов CH_3 при температуре смеси, в то время как $\Gamma_k^{(i)}$ для группы СОН в бутаноле относится к раствору, содержащему 25 групповых процентов СОН, 50 групповых процентов CH_2 и 25 групповых процентов CH_3 .

Коэффициент активности группы Γ_k определяется по выражению, сходному с уравнением (8.10.41):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (8.10.45)$$

Уравнение (8.10.45) применимо и к $\Gamma_k^{(i)}$. В уравнении (8.10.45) θ_m — поверхностная доля группы m , а суммы включают все различные группы. Величина θ_m рассчитывается подобно θ_i :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (8.10.46)$$

где X_m — мольная доля группы m в смеси.

Параметр группового взаимодействия Ψ_{mn} определяется выражением

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (8.10.47)$$

где U_{mn} — мера энергии взаимодействия групп m и n .

Параметры группового взаимодействия a_{mn} должны рассчитываться по экспериментальным данным о фазовом равновесии. Следует отметить, что a_{mn} измеряется в кельвинах и что $a_{mn} \neq a_{nm}$. Параметры a_{mn} и a_{nm} рассчитываются при использовании базы данных, содержащей экспериментальные результаты в широких диапазонах параметров состояния и составов. Некоторые значения параметров группового взаимодействия a_{mn} представлены в табл. 8.21. В лабораториях нескольких университетов ведутся работы по обновлению и расширению данных табл. 8.21.

Комбинаторная составляющая коэффициента активности [уравнение (8.10.40)] зависит только от размера и формы присутствующих молекул. С увеличением координационного числа z для больших цепных молекул отношение q_i/r стремится к 1, и в таких предельных случаях уравнение (8.10.40) переходит в уравнение Флор и Хаггинса, используемое в методе АСОГ.

Остаточная составляющая коэффициента активности [уравнения (8.10.44) и (8.10.45)] зависит от размеров площадей групп и от характера групповых взаимодействий. Если все группы одинаковы, то уравнения (8.10.44) и (8.10.45) становятся похожими на уравнения, используемые в методе АСОГ.

Функциональные группы, упоминавшиеся в этом разделе, даны в табл. 8.20. Поскольку каждая из перечисленных в таблице групп имеет свои собственные значения R и Q , то предполагается, что подгруппы, входящие в состав основных групп, т. е. например 1А, 1В и 1С, имеют одинаковые энергетические параметры взаимодействия. Далее приводятся два примера, которые иллюстрируют, во-первых, состав и применение табл. 8.20 и, во-вторых, использование метода ЮНИФАК для расчета коэффициентов активности.

Пример 8.9. Рассмотрим эквимольную бинарную смесь бензола (1) с n -пропанолом (2). У бензола шесть групп АСН (группа 3). Поэтому $v_3^{(1)} = 6$; $R_3 = 0,5313$ и $Q_3 = 0,400$; $r_1 = (6) (0,5313) = 3,1878$; $q_1 = (6) (0,400) = 2,400$. У n -пропанола одна группа CH_3 (1А), одна группа CH_2 (1В) и одна группа СОН (5А). Поэтому $v_{1A}^{(2)} = 1$, $v_{1B}^{(2)} = 1$, $v_{5A}^{(2)} = 1$; $R_{1A} = 0,9011$, $R_{1B} = 0,6744$, $R_{5A} = 1,2044$ и $r_2 = (1) (0,9011) + (1) (0,6744) + (1) (1,2044) = 2,7799$; подобно

ТАБЛИЦА 8.21. Параметры группового взаимодействия a_{mp} , К⁻¹

Знак «Х» означает недостаточность или отсутствие данных

	CH ₂	C=C	ACH	ACCH ₃	COH	H ₂ O	ACOH	CO	CHO	
CH ₂	0	-200,0	32,08	26,78	931,2	1452	1860	1565	685,9	1
C=C	2520	0	651,6	1490	943,3	578,3	X	1400	X	2
ACH	15,26	-144,3	0	167,0	705,9	860,7	1310	651,1	X	3
ACCH ₃	-15,84	-309,2	-146,8	0	856,2	3000	740,0	3000	X	4
COH	169,7	254,2	83,5	92,61	0	-320,8	X	462,3	480,0	5
H ₂ O	657,7	485,4	361,5	385,0	287,5	0	462,6	470,8	234,5	6
ACOH	3000	X	3000	3000	X	-558,2	0	X	X	7
CO	3000	3000	101,8	75,00	-106,5	-532,6	X	0	-49,24	8
CHO	343,2	X	X	X	3000	-226,4	X	39,47	0	9
COO	348,0	X	325,5	3000	167,5	X	-266,5	333,6	X	10
O	2160	X	-75,50	3000	-13,44	X	X	-39,81	X	11
CNH ₂	-16,74	90,37	-38,64	X	-109,8	-527,7	X	X	X	12
NH	3000	8,922	37,94	X	-700,0	-882,7	X	X	X	13
ACNH ₂	3000	X	3000	3000	X	236,6	X	X	X	14
CCN	27,31	43,03	-66,44	-150,0	337,9	227,0	X	447,7	X	15
Cl	-119,6	242,1	-90,43	52,69	357,0	618,2	X	62,00	X	16
CHCl ₂	31,06	-72,88	X	X	X	467,0	X	37,63	X	17
ACCl	121,1	X	1000	X	586,3	1472	X	X	X	18
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	COO	O	CNH ₂	NH	ACNH ₂	CCN	Cl	CHCl ₂	ACCl	

CH ₃	687,5	472,6	422,1	800,0	1330	601,6	523,2	60,45	194,2	1
C=C	X	X	349,9	515,2	X	691,3	253,8	259,5	X	2
ACH	159,1	37,24	179,7	487,2	680,0	290,1	124,0	X	-99,9	3
ACCH ₂	110,0	680,0	X	X	640,0	3000	33,84	X	X	4
COH	174,3	-204,6	-166,8	3000	X	79,85	194,6	X	69,97	5
H ₂ O	X	X	385,3	743,8	-314,6	118,5	158,4	247,2	190,6	6
ACOH	-482,2	X	X	X	X	X	X	X	X	7

	COO	O	CNH ₂	NH	ACNH ₂	CCN	Cl	CHCl ₂	ACCI	
CO	-180,1	475,5	X	X	X	-307,4	628,0	874,5	X	8
CHO	X	X	X	X	X	X	X	X	X	9
COO	0	-26,15	X	X	X	X	X	X	X	10
O	-290,0	0	X	X	X	X	X	X	X	11
CNH ₂	X	X	0	X	X	X	X	X	-10,0	12
NH	X	X	X	0	X	X	X	X	-60,0	13
ACNH ₂	X	X	X	X	0	X	X	X	3000	14
CCN	X	X	X	X	X	0	-100,0	X	25,0	15
Cl	X	X	X	X	X	100,0	0	-308,5	X	16
CHCl ₂	X	X	X	X	X	X	790,0	0	X	17
ACCI	X	X	3000	3000	110,0	3000	X	X	0	18
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	

¹⁾ Обновленный и более полный список параметров можно получить по специальному запросу у проф. Дж. М. Праусница.

и $q_2 = (1)(0,848) + (1)(0,540) + (1)(1,124) = 2,512$. Необходимые параметры групповых взаимодействий по табл. 8.21:

$$a_{1,5} = 931,2 \text{ K}; a_{5,1} = 169,7 \text{ K}; a_{1,3} = 32,08 \text{ K}; a_{3,1} = 15,26 \text{ K}$$

$$a_{3,5} = 705,9 \text{ K}; a_{5,3} = 83,50 \text{ K}$$

$$x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$$

$$X_{1A} = \frac{\frac{1}{2}}{\frac{6}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} = \frac{1}{9}$$

$$X_3 = \frac{\frac{6}{2}}{\frac{6}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} = \frac{2}{3}$$

Подобно этому

$$X_{1B} = X_{5A} = \frac{1}{9}$$

При постоянной температуре коэффициенты активности группы k ($k = 1A$, $1B$, 3 или $5A$) являются функцией группового состава:

$$\Gamma_k = \Gamma(X_{1A}, X_{1B}, X_3, X_{5A})$$

Для эквимольной смеси

$$\Gamma_k = \Gamma\left(\frac{1}{9}, \frac{1}{9}, \frac{2}{3}, \frac{1}{9}\right)$$

В чистом бензоле (1)

$$\Gamma_3^{(1)} = \Gamma(0,0,1,0) = 1$$

В чистом *n*-пропаноле:

$$\Gamma_k^{(2)} = \Gamma\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, \frac{1}{3}\right) \neq 1; \quad k = 1A, 1B \text{ или } 5A$$

Пример 8.10. Рассчитать коэффициенты активности для системы ацетон (1) — *n*-пентан (2) при 307 К и $x_1 = 0,047$.

$$r_1 = (2)(0,9011) + (1)(0,7713) = 2,5735; \quad q_1 = (2)(0,848) + \\ + (1)(0,640) = 2,336$$

$$r_2 = (2)(0,9011) + (3)(0,6744) = 3,8254; \quad q_2 = (2)(0,848) + \\ + (3)(0,540) = 3,316$$

$$\Phi_1 = \frac{(2,5735)(0,047)}{(2,5735)(0,047) + (3,8254)(0,953)} = 0,0321; \quad \Phi_2 = 0,9679$$

$$\theta_1 = \frac{(2,336)(0,047)}{(2,336)(0,047)(3,316)(0,953)} = 0,0336; \quad \theta_2 = 0,9664$$

$$l_1 = (5)(2,5735 - 2,336) - 1,5735 = -0,3860$$

$$l_2 = (5)(3,8254 - 3,316) - 2,8254 = -0,2784$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{0,0321}{0,047} + (5)(2,336) \ln \frac{0,0336}{0,0321} - 0,3860 +$$

$$+ \frac{0,0321}{0,047} [(0,047)(0,3860) + (0,953)(0,2784)] = -0,0403$$

$$\text{CH}_3 = 1A; \quad \text{CH}_2 = 1B; \quad \text{CO} = 8$$

$$a_{1,8} = 1565 \text{ K}; \quad a_{8,1} = 3000 \text{ K}$$

$$\Psi_{1,8} = \exp\left(-\frac{1565}{307}\right) = 0,00611; \quad \Psi_{8,1} = \exp\left(-\frac{3000}{307}\right) = 0,000057$$

Для чистого ацетона:

$$\ln \Gamma_{1A}^{(1)} = \ln \Gamma_{1A}^{(1)} \left(X_{1A} = \frac{z}{3}, \quad X_8 = \frac{1}{3} \right)$$

$$\theta_{1A}^{(1)} = \frac{(2/3)(0,848)}{(2/3)(0,848) + (1/3)(0,640)} = 0,726; \quad \theta_8^{(1)} = 0,274$$

$$\ln \Gamma_A^{(1)} = 0,848 \left\{ 1 - \ln [0,726 + (0,274)(0,000057)] - \right.$$

$$- \left[\frac{(0,726)}{0,726 + (0,274)(0,000057)} + \frac{0,274}{(0,726)(0,00611) + 0,274} \right] \} = 0,2664$$

$$\ln \Gamma_8^{(1)} = 0,640 \left\{ 1 - \ln [(0,726)(0,00611) + 0,274] - \right.$$

$$- \left[\frac{(0,726)(0,000057)}{0,726 + (0,274)(0,000057)} + \frac{0,274}{(0,726)(0,00611) + 0,274} \right] \} = 0,8284$$

Для $x_A = 0,047$

$$\chi_{1A} = \frac{(0,047)(2) + (0,953)(2)}{(0,047)(3) + (0,953)(5)} = 0,4077 \quad X_{1B} = 0,5828; \quad X_8 = 0,0096$$

$$\theta_{1A} = 0,5187; \quad \theta_{1B} = 0,4721; \quad \theta_8 = 0,0092$$

$$\ln \Gamma_{1A} = 0,848 \left\{ 1 - \ln [0,5187 + 0,4721 + (0,0092)(0,000057)] - \right.$$

$$- \left[\frac{0,5187 + 0,4721}{0,5187 + 0,4721 + (0,000057)(0,0092)} + \right. \\ \left. \left. \frac{(0,0092)(0,00611)}{0,5187 + 0,4721}(0,00611 + (0,0092)) \right] \right\} = 0,0047$$

$$\ln \Gamma_8 = 0,640 \left\{ 1 - \ln [(0,5187 + 0,4721)(0,00611) + 0,0092] - \right.$$

$$- \left[\frac{(0,5187 + 0,4721)(0,000057)}{0,5187 + 0,4721 + (0,0092)(0,000057)} + \right.$$

$$\left. \left. \frac{0,0092}{(0,5187 + 0,4721)(0,00611) + 0,0092} \right] \right\} = 2,9310$$

$$\ln \gamma_1^R = (2)(0,0047 - 0,2664) + (1)(2,9310) - 0,8284 = 1,5792$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R = -0,043 + 1,5792 = 1,5389 \text{ или } \gamma_1 = 4,66$$

Используя ту же процедуру расчета для пентана, находим, что $\gamma_2 = 1,02$. Соответствующие экспериментальные значения, по Ло и др. [50], равны 4,41 и 1,11.

8.11. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

При небольших давлениях газы в типичных жидкостях растворяются незначительно. Например, при 25 °C и парциальном давлении 1 атм растворимость (мольная доля) азота в циклогексане имеет величину $x = 7,6 \cdot 10^{-4}$, а в воде $x = 0,18 \cdot 10^{-4}$. За некоторыми исключениями (например, для водорода) растворимость какого-либо газа в типичных растворителях обычно уменьшается при повышении температуры. Однако при высоких температурах, приближающихся

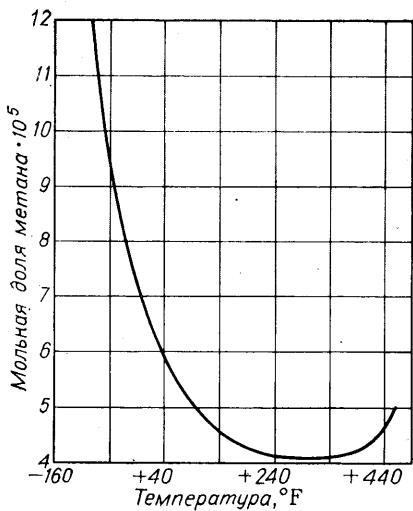


Рис. 8.11. Растворимость метана в *n*-гептане при фугитивности метана в паровой фазе 0,01 атм [66].

Рис. 8.12. Растворимость азота в воде при высоких давлениях [66].

к критической температуре растворителя, растворимость газа обычно возрастает с температурой (рис. 8.11).

Определенные экспериментальные значения растворителей публикуются в литературе уже более 100 лет, однако большая их часть — данные низкого качества. Хотя по настоящему полного и критического собрания имеющихся данных в литературе не существует, известны несколько справочников по растворимости (табл. 8.22).

К сожалению, в публикациях по растворимостям газов используется большое количество различных единиц измерения. Наиболее часто встречаются два безразмерных коэффициента: 1) коэффициент Бунзена, определяемый как объем (пересчитанный на 0 °C и 1 атм) газа, растворенного в единице объема растворителя при температуре системы T и при парциальном давлении растворимого, равном 1 атм; 2) коэффициент Оствальда, определяемый как объем газа при температуре системы T и парциальном давлении p , растворенный в единице объема растворителя. Если растворимость мала и газовая фаза идеальна, то коэффициент Оствальда не зависит от p , связь между коэффициентами определяется соотношением:

$$\text{Коэффициент Оствальда} = \frac{T}{273} \quad (\text{коэффициент Бунзена})$$

где T выражено в кельвинах. Френд и Адлер [29] рассмотрели эти и другие коэффициенты для измерения растворимостей и их применение в инженерных расчетах.

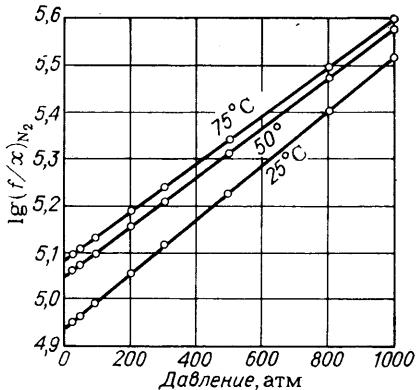
ТАБЛИЦА 8.22. Некоторые справочники по растворимости газов в жидкостях

1. Растворимость неорганических и металлогорганических соединений
Seidell, A.: «Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds», «Van Nostrand, New York, 1958, and «Solubilities of Inorganic and Organic Compounds», Nostrand, New York, 1952.

2. Растворимость неорганических и органических соединений
Stephen, H., and T. Stephen: «Solubilities of Inorganic and Organic Compounds», Pergamon Press, Oxford, and Macmillan, New York, 1963

Battino, R., and H. I. Clever: Chem. Rev., 66 : 395, (1966).

Wilhelm, E., and R. Battino: Chem. Rev., 73 : 1 (1973).



Такие единицы измерения характерны для старых статей. В последние годы принято выражать растворимости в мольных долях или использовать коэффициенты Генри.

Закон Генри является хорошей аппроксимацией при небольших значениях растворимости. Пусть для бинарных систем индекс 2 относится к растворяющему газу, а индекс 1 — к жидкому растворителю. Тогда закон Генри можно записать следующим образом:

$$f_2 = H_{2,1}^{(P_{VP_1})} x_2; \quad x_2 \ll 1 \quad (8.11.1)$$

где x — мольная доля; f — фугитивность; H — константа Генри, строго определяемая как

$$H_{2,1}^{(P_{VP_1})} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f}{x} \right)_2 \quad (8.11.2)$$

Индекс 2,1 показывает, что константа Генри H относится к растворимому 2 в растворителе 1. Верхний индекс P_{VP_1} указывает, что давление системы (при $x_2 \rightarrow 0$) равно давлению насыщенных паров растворителя 1 при температуре T . Константа Генри зависит от температуры (и часто очень сильно).

Если давление газа велико, то следует принимать во внимание влияние давления на величину константы Генри. В этом случае уравнение (8.11.1) принимает более общий вид:

$$\ln \left(\frac{f}{x} \right)_2 = \ln \left(\frac{\Phi y P}{x} \right)_2 = \ln H_{2,2}^{(P_{VP_1})} + \frac{\bar{V}_2^\infty (P - P_{VP_1})}{RT} \quad (8.11.3)$$

где Φ — коэффициент фугитивности паровой фазы; P — давление системы; \bar{V}_2^∞ — парциальный мольный объем растворенного газа в жидкой фазе при бесконечном разбавлении; R — универсальная газовая постоянная. [В уравнении (8.11.3) предполагается, что \bar{V}_2^∞ не зависит от давления в интервале $P - P_{VP_1}$].

Рис. 8.12, на котором представлена зависимость растворимости азота в воде, показывает, как уравнение (8.11.3) может быть использовано для обработки данных по растворимости. В этом случае, поскольку газовая фаза состоит в основном из азота, коэффициент фугитивности азота рассчитывается по правилу Льюиса¹⁾. Но наиболее важным допущением в уравнении (8.11.3) является то, что величина x_2 невелика по сравнению с единицей. Конкретный смысл слова «невелик» зависит от химической природы растворимого и растворителя (см., например, [66]). В общем случае, чем сильнее выражена разница в химической природе растворимого и растворителя, тем меньше значения x_2 , допустимые для использования в уравнении (8.11.3).

В уравнении (8.11.3) определяющим всегда является первый член в правой части. Второе слагаемое — это только поправка. Корреляции для \bar{V}_2^∞ предлагались Ликманом и др. [51], Бревли и О'Коннеллом [13], а также Типелем и Габбинсом [87]. Некоторые типичные значения \bar{V}_2^∞ , взятые из книги Гильдебранда и Скотта, представлены в табл. 8.23.

При температурах значительно ниже критической температуры растворителя значение \bar{V}_2^∞ несколько больше, но в общем-то близко к значению мольного объема растворенного газа при его нормальной температуре кипения. Значение \bar{V}_2^∞ может становиться, однако, значительно большим при температурах, близких к критической температуре растворителя [66].

Предпринимались многочисленные попытки по созданию корреляций растворимости газа, но все они имели весьма ограниченный успех, так как, с одной стороны, нет установившейся удовлетворительной теории растворов газов в жидкостях, а с другой, надежные экспериментальные данные немногочисленны, особенно при температурах, отдаленных от 25 °C. Следует упомянуть работу Бат-

¹⁾ По правилу Льюиса для фугитивности принимается, что $\Phi_i^V(T, P, y_i) = \Phi_i^V(T, P, y_i = 1)$, где верхний индекс V обозначает паровую fazу.

ТАБЛИЦА 8.23. Парциальные мольные объемы \bar{V}^∞ газов в жидким растворе при 25 °C, см³/моль¹)

	H ₂	N ₂	CO	O ₂	CH ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO ₂	SO ₂
Этиловый спирт	50	66	62	56	58					
Ацетон	38	55	53	48	55	49	58	64	...	68
Метилацетат	38	54	53	48	53	49	62	69	...	47
Четыреххлористый углерод	38	53	53	45	52	54	61	67	...	54
Бензол	36	53	52	46	52	51	61	67	...	48
Метанол	35	52	51	45	52	43	
Хлорбензол	34	50	46	43	49	50	58	64	...	48
Вода	26	40	36	31	37	33	
Мольный объем чистого растворимого при своей нормальной температуре кипения	28	35	35	28	39	42	50	55	40	45

¹⁾ Hildebrand J. H., Scott R. L., «Solubility of Nonelectrolytes», 3d. ed., Reinhold New York, 1950.

тино и Вильгельма [5], которые достигли некоторого успеха со своей корреляцией растворимости в неполярных системах при температурах, близких к 25 °C. Они использовали пертурбационную модель твердых сфер, однако применение их результатов для инженерных задач ограничено. Более полезная графическая корреляция, применимая и к полярным системам, была создана Гайдуком и др. [36]. Праусниц и Шейр [70], а также Йен и Маккетта [97] разработали похожие корреляции, основанные на использовании теории регулярных растворов для неполярных систем. Такие корреляции ограничиваются неполярными (или слабо полярными) системами и пока точность их не особенно высока, однако они обладают двумя преимуществами: применимы в широком диапазоне температур, и для их использования не требуются данные по смесям. Корреляции для неполярных систем вблизи 25 °C даны Гильдебрандом и Скоттом [39].

Грубое определение значений растворимости можно проводить путем экстраполяции линейной зависимости логарифма давления пара растворимого P_{vp} от обратной температуры $1/T$. Так называемая идеальная растворимость выражается как

$$x_2 = \frac{y_2 P}{P_{vp2}} \quad (8.11.4)$$

где P_{vp2} — давление паров растворимого при температуре системы T (экстраполированное).

Идеальная растворимость является функцией температуры, но она не зависит от растворителя. В табл. 8.24 дано сравнение значений идеальной растворимости

ТАБЛИЦА 8.24. Растворимости газов в нескольких жидких растворителях при 25 °C и парциальном давлении 1 атм, мольные доли · 10⁴

	Идеальная растворимость ¹⁾	$n\text{-C}_7\text{F}_{16}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	CCl ₄	CS ₂	(CH ₃) ₂ CO
H ₂	8	14,01	6,88	3,19	1,49	2,31
N ₂	10	38,7	...	6,29	2,22	5,92
CH ₄	35	82,6	...	28,4	13,12	22,3
CO ₂	160	208,8	121	107	32,8	

¹⁾ См. уравнение (8.11.4).

римости с экспериментальными для ряда растворителей. Уравнение (8.11.4) позволяет определить лишь порядок величины.

Растворимость газа в смешанном растворителе в первом приближении дается выражением

$$\ln H_{2,\text{см}} = \sum_{\substack{i=1,3,\dots \\ i \neq 2}} x_i \ln H_{2,i} \quad (8.11.5)$$

где $H_{2,\text{см}}$ — константа Генри для растворимого 2 в смеси растворителей, а $H_{2,i}$ — константа Генри растворимого 2 в растворителе i (все при температуре системы). Мольные доли x_i относятся к смеси растворителей, свободной от растворимого.

Уравнение (8.11.5) является справедливым, если смесь идеальна. Однако даже для неидеальных смесей это уравнение может служить приемлемой аппроксимацией. Для более точных расчетов необходимо в уравнение (8.11.5) добавить члены, которые зависят от неидеальности смеси растворителей [61, 87].

8.12. РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Расчеты равновесия пар—жидкость при высоких давлениях более трудны, чем при низких или умеренных давлениях, по нескольким причинам.

1. Влияние давления на свойства жидкой фазы является существенным только при высоких давлениях. При низком или умеренном давлении этим влиянием можно пренебречь или аппроксимировать его. Обычно принимается предположение о том, что в уравнении (8.2.3) стандартная фугитивность (зависит от давления (эта зависимость учитывается поправкой Пойнтинга), а коэффициент активности при постоянных температуре и составе от давления не зависит. Поскольку

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^L - V_{\text{чист. } i}^L}{RT} \quad (8.12.1)$$

предположение о независимости коэффициента активности γ_i от давления эквивалентно допущению о том, что в жидкой фазе парциальный мольный объем \bar{V}_i^L равен мольному объему $V_{\text{чист. } i}^L$ чистой жидкости i . При высоких давлениях, особенно в критической области, это предположение может приводить к серьезным ошибкам.

2. Коэффициент фугитивности в паровой фазе Φ_i должен рассчитываться по уравнению состояния, пригодному для области высоких давлений, о чем уже говорилось в разделе 5.9. Такие уравнения имеют тенденцию к усложнению. В противоположность сказанному, при низких давлениях часто можно положить $\Phi_i = 1$, а при умеренных давлениях зачастую можно рассчитывать Φ_i по виртуальному уравнению с одним вторым виртуальным коэффициентом.

3. При рассмотрении равновесия пар—жидкость при высоких давлениях часто приходится иметь дело со сверхкритическими компонентами. Нас часто интересуют смеси при температуре, превышающей критическую температуру одного (или возможно нескольких) компонентов. Как в этом случае рассчитывать стандартную фугитивность сверхкритического компонента? Обычно в качестве стандартного состояния рассматривают чистую жидкость при температуре и давлении системы. Для сверхкритического компонента состояние чистой жидкости при температуре системы является гипотетическим, и поэтому простые пути для расчета его фугитивности отсутствуют. Проблема сверхкритического гипотетического стандартного состояния может быть снята путем использования несимметричного условия для нормализации коэффициентов активности [66, гл. 6]. На этой основе разработано несколько корреляций для инженерных применений [61, 67]. Тем не менее при использовании несимметрично нормализованных коэффициентов активности возникают определенные вычислительные трудности, особенно для многокомпонентных систем, поэтому использование такого подхода в инженерной практике не очень популярно.

4. При рассмотрении равновесия пар—жидкость часто приходится сталкиваться с критическими явлениями, включая ретроградную конденсацию. Поскольку такие явления изучены мало, для их описания в настоящее время невозможно получить простые алгебраические уравнения.

В следующих разделах этой главы будут очно кратко рассмотрены два хорошо известные и полезные метода расчета фазового равновесия пар—жидкость при высоких давлениях. (С подробностями методов читатель может ознакомиться по первоисточникам). Первый метод — это распространение на область высоких давлений подхода, использовавшегося в методах расчета равновесия пар—жидкость при низких давлениях. В нем сохраняется концепция коэффициентов активности и стандартного состояния. Во втором методе коэффициенты активности не используются (и тем самым снимается проблема стандартных состояний для сверхкритических компонентов), а вместо этого интегрируются волюметрические характеристики (уравнение состояния) как для паровой фазы, так и для жидкой.

Расчет равновесия пар—жидкость при использовании коэффициентов активности для жидкой фазы. Для каждого компонента i уравнение равновесия записывается виде:

$$\Phi_i y_i P = \gamma_i x_i f_{\text{чист. } i}^L \quad (8.12.2)$$

где $f_{\text{чист. } i}^L$ — фугитивность чистой жидкости i при температуре и давлении системы.

Для того чтобы использовать уравнение (8.12.2.), необходимо иметь: 1) уравнение состояния для расчета Φ_i ; 2) выражение для γ_i в виде функции температуры, давления и состава; 3) метод для расчета $f_{\text{чист. } i}^L$ как сверхкритических, так и для подкритических компонентов.

Для смесей неполярных компонентов (в первую очередь углеводородов) для расчета Φ_i разумно использовать уравнение Редлиха—Квонга, для расчета γ_i — уравнение Скэтчарда—Гильдебранда (с параметрами растворимости), а значения $f_{\text{чист. } i}^L$ для сверхкритических компонентов определять обратным пересчетом из бинарных данных. По существу, это и есть методика, предложенная Праусницием, Эдмистером и ЧАО [69] и развитая ЧАО и Сидером [19].

Коэффициенты фугитивности компонентов в паровой фазе определяются уравнением (5.9.10). Константы в уравнении Редлиха—Квонга a и b связаны с мольной долей y соотношениями

$$b = \sum_j y_j b_j; \quad a = \sum_i \sum_j y_j y_i a_{ij} \quad (8.12.3)$$

В первом приближении константа смеси a_{ij}^L может быть определена как

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (8.12.4)$$

но более хорошие результаты получаются, если рассчитывать a_{ij} как бинарную константу методами, рассмотренными в гл. 4.

Мольный объем паровой фазы рассчитывается по уравнению состояния при известных температуре, давлении и составе.

Коэффициент активности определяется соотношением Скэтчарда—Гильдебранда (см. раздел 8.10):

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i^L (\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (8.12.5)$$

где V_i^L — мольный объем; δ_i — параметр растворимости чистой жидкости i ; $\bar{\delta}$ — усредненный параметр растворимости жидкой смеси, определяемый уравнением (8.10.15).

Уравнение (8.12.5) основано на теории регулярных растворов. Оно дает коэффициент активности как функцию температуры и состава, но при этом γ_i не зависит от давления.

Для подкритических компонентов при определении мольного объема жидкости V_i^L , параметра растворимости δ_i и фугитивности в стандартном состоянии

$f_{\text{чист. } i}^L$ используются данные для чистых компонентов. Для сверхкритических компонентов это гипотетические величины, которые должны определяться обратным пересчетом из данных по равновесию в бинарных системах.

Чао и Сидер включили в свою корреляцию эмпирические уравнения при V_i^L как функции температуры и для $f_{\text{чист. } i}^L$ как функции температуры и давления. Они представили также таблицу параметров растворимости. Эти уравнения и таблицы были потом модифицированы и расширены другими авторами [32].

Преимуществом корреляции такого типа явилось то, что она оказалась сравнительно простой. Если для расчета γ используется уравнение (8.12.5), а для определения Φ применяется уравнение Редлиха—Конга, то для пользования методом не требуется данных по смеси, так как нужно знать только свойства чистых компонентов. Поэтому метод Чао—Сидера часто и не без успеха применяется в нефтяной промышленности. Однако точность результатов зачастую невелика, особенно если расчеты ведутся для условий, значительно отличающихся от тех, для которых определялись гипотетические параметры δ_i , V_i^L и $f_{\text{чист. } i}^L$ для сверхкритических компонентов. Значительное уточнение результатов может быть достигнуто путем введения бинарных констант в выражения для γ и Φ .

Поскольку в уравнении Скэтчарда—Гильдебранда не учитывается влияние давления на γ , оно, естественно, малопригодно для расчета равновесия пар—жидкость в критической области.

Расчет равновесия пар—жидкость по уравнению состояния для обеих фаз. Несмотря на то, что понятия активности и коэффициентов активности полезны в большинстве задач, связанных с равновесием пар—жидкость, можно, в принципе, обойтись и без них, если иметь уравнение состояния, которое пригодно для описания поведения интересующей нас смеси как в паровой, так и в жидкой фазе. Ван-дер-Ваальс в начале этого века первым применил уравнение состояния для расчета равновесия пар—жидкость.

Предположим, что имеется уравнение состояния в форме

$$P = f(T, V_T, n_1, n_2, \dots) \quad (8.12.6)$$

где V_T — полный объем, занимаемый n_1 молями компонента 1, n_2 молями компонента 2 и т. д. Считается, что это уравнение пригодно не только для жидкой, но и для паровой фазы.

Согласно изложенному в разделе 5.9, можно рассчитать фугитивность компонента в паровой фазе

$$RT \ln f_i^V = \int_{V_T^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RT \ln \frac{V_T^L}{y_i RT} \quad (8.12.7)$$

Аналогично, фугитивность компонента i в жидкой фазе:

$$RT \ln f_i^L = \int_{V_T^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RT \ln \frac{V_T^L}{x_i RT} \quad (8.12.8)$$

где V_T^V — полный объем паровой фазы; V_T^L — полный объем жидкой фазы.

Мольный объем V связан с полным объемом соотношением $V = V_T/n_T$, где общее число молей $n_T = \sum_i n_i$. Индекс j относится ко всем компонентам, кроме компонента i .

Если есть уравнение состояния, то уравнений (8.2.1) и (8.2.6)—(8.2.8) достаточно для расчета равновесия пар—жидкость. Расчет этот трудоемкий, и даже при использовании сравнительно простого уравнения состояния только для бинарной смеси приходится прибегать к итерационным методам. На практике

равновесия пар—жидкость по уравнению состояния можно считать только на ЭВМ.

Для пояснения основной идеи предположим, что имеется смесь N компонентов. Предположим также, что известно давление P и все мольные доли жидкой фазы x_1, x_2, \dots, x_N . Необходимо рассчитать значения температуры T и все мольные доли паровой фазы y_1, y_2, \dots, y_N .

Число неизвестных:

y_1, y_2, \dots, y_{N-1}	$N-1$ мольные доли ¹⁾
T	Температура
V^V, V^L	Мольные объемы равновесных паровой и жидкой фаз

Всего	$N+2$ неизвестных
-------	-------------------

1) Так как $\sum_{i=1}^N y_i = 1$, то мольная доля y_N всегда известна, если известны остальные мольные доли y_i .

Число независимых уравнений:

$f_i^V = f_i^L$	N уравнений, в которых фугитивности f_i^V и f_i^L находятся по уравнениям (8.12.7) и (8.12.8)
$P = f(T, V^L, x_1, \dots)$	Уравнение состояния для жидкой фазы
$P = f(T, V^V, y_1, \dots)$	Уравнение состояния для паровой фазы

Всего	$N+2$ независимых уравнений
-------	-----------------------------

Отсюда следует, что, в принципе, задача может быть решена, поскольку число независимых уравнений равно числу неизвестных.

Однако на практике совсем непросто решать совместно большое количество сильно нелинейных уравнений. При этом не только не обойтись без ЭВМ, а необходимо к тому же из экономических соображений построить эффективную программу, которая обеспечивала бы быструю сходимость итерационного вычислительного процесса.

Несмотря на то, что уже сама проблема расчета нетривиальна, все же наиболее сложной задачей является выбор уравнения состояния, которое описывало бы волюметрические свойства как газовой фазы, так и жидкости. Ван-дер-Ваальс с коллегами использовали его уравнение состояния для расчета равновесия пар—жидкость, и приходится только удивляться, как хорошо это относительно простое уравнение может описывать фазовое поведение с качественной стороны. Для количественных представлений уравнение Ван-дер-Ваальса не является достаточно точным.

Для расчета равновесия пар—жидкость предлагались многие уравнения состояния. Для смесей сравнительно простых молекул эти уравнения часто давали полезные результаты. Наиболее ярким примером является уравнение Бенедикта—Бебба—Рубина (и его модификации различных авторов), которое применимо к смесям легких углеводородов и в меньшей степени к смесям, содержащим также двуокись углерода и сероводород (см. разделы 3.9 и 4.6).

Член $(\partial P / \partial n_i)_T, V_T, n_j$ в уравнениях (8.12.7) и (8.12.8) указывает на то, что расчеты равновесия пар—жидкость чувствительны к правилам смешения, т. е. к влиянию состава на константы уравнения состояния. Небольшое изменение правил смешения может вызвать большое изменение в равновесии пар—жидкость. Для достижения хороших результатов необходимо почти всегда включать в правила смешения параметры бинарного взаимодействия хотя бы для одной константы уравнения состояния, о чем говорилось в гл. 4. Рассмотрим,

например, уравнение Бенедикта—Вебба—Рубина в том виде, в каком его использовал Орай [62]. Константу A_0 Орай выражает как

$$A_0 = \sum_i x_i^2 A_{0i} + \sum_i \sum_{\substack{j \\ j \neq i \\ j > i}} M_{ij} x_i x_j (A_{0i} A_{0j})^{1/2} \quad (8.12.9)$$

По простому правилу, впервые предложенному Бенедиктом

$$A_0 = \sum_i (x_i A_{0i}^{1/2})^2 \quad (8.12.10)$$

Уравнение (8.12.9) будет идентично уравнению (8.12.10), если $M_{ij} = 2$ для всех ij пар ($i \neq j$). Орай ослабил это ограничение, сделав M_{ij} настраиваемым параметром, зависящим от температуры, но не зависящим от плотности или состава.

В качестве примера на рис. 8.13 показаны константы равновесия K ($K = y/x$) для метана в бинарной системе метан—*n*-гептан. Сплошные линии соответствуют расчетным результатам Орая, использовавшего свою форму уравнения Бенедикта—Вебба—Рубина. Если бы использовалась $M_{ij} = 2$, то имели бы место серьезные ошибки.

Другой пример приведен на рис. 8.14 для системы сероводород—двуокись углерода. Результаты опять очень чувствительны к выбранному значению M_{ij} . Настройка константы M_{ij} значительно улучшает точность расчетов.

В модификации уравнения состояния Бенедикта—Вебба—Рубина, разработанной Старлингом и др., используется 11 констант для каждого чистого компонента. Для смесей эти константы зависят от состава и рассчитываются по произвольно подобранным правилам смещения. Как и в методе Орая [уравнение (8.12.9)], для достижения хорошего согласия с экспериментом необходимо, чтобы по крайней мере одно из этих правил смещения включало в себя настраиваемый параметр бинарного взаимодействия. Старлинг и Хэн в своей работе [83] дают значения параметров бинарного взаимодействия для смесей, содержащих легкие углеводороды [(до гундекана), азот, двуокись углерода и сероводород]. Для многокомпонентных смесей константы, характеризующие тройные (или высшие) взаимодействия не используются (как и в методе Орая), нужны только константы чистых компонентов и параметры бинарного вза-

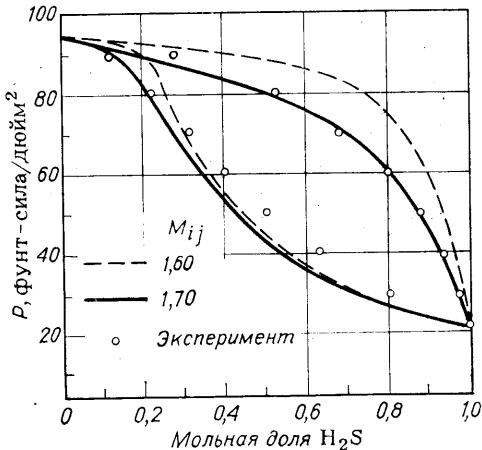
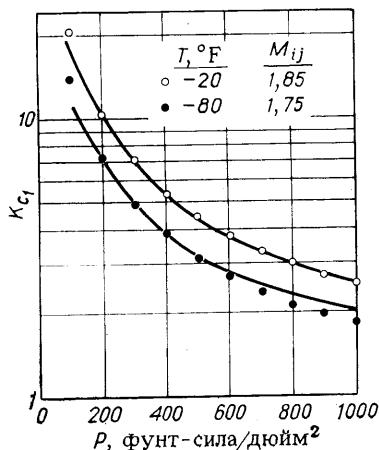


Рис. 8.13. Расчетные и экспериментальные значения констант равновесия K для метана в системе метан — *n*-гептан [62]. Экспериментальные точки заимствованы из [46].

Рис. 8.14. Расчетные и экспериментальные параметры фазового равновесия в системе сероводород — двуокись углерода при -60°F [62].

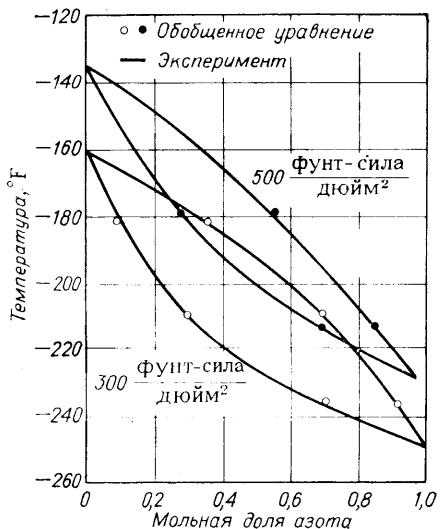


Рис. 8.15. Расчетные и экспериментальные параметры фазового равновесия в системе метан — азот [83].

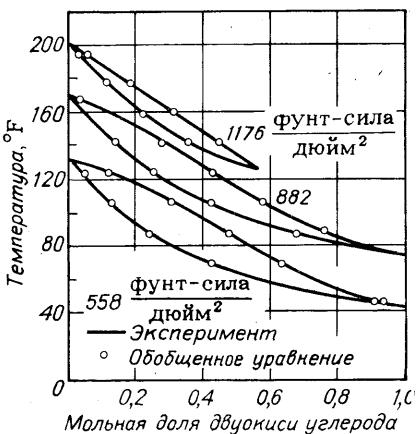


Рис. 8.16. Расчетные и экспериментальные параметры фазового равновесия в системе двуокись углерода — сероводород [83].

имодействия. На рис. 8.15 и 8.16 показано хорошее совпадение расчетных результатов Старлинга и Хэна с экспериментальными данными для двух бинарных смесей.

Для достижения высокой точности в описании свойств газовой и жидккой фаз некоторые исследователи, работающие в этой области, использовали уравнения состояния повышенной сложности с дополнительными константами. Однако для получения этих констант нужно больше экспериментальных данных. Поэтому многокомпонентные уравнения состояния полезны только для ограниченного числа газов и жидкостей, по которым имеются обширные экспериментальные данные. Например, Бендер [8] использовал чрезвычайно усложненное уравнение с 20 константами. Он применил это уравнение для описания свойств азота, кислорода и аргона, а затем, используя дополнительные бинарные константы, рассчитал равновесие пар—жидкость для жидкого воздуха, получив отличные результаты. К сожалению, использование метода Бендера ограничено теми несколькими системами, для которых имеется много экспериментальных данных.

Расчет равновесия пар—жидкость по уравнению состояния очень притягателен в первую очередь потому, что позволяет избежать трудной проблемы определения стандартных состояний сверхкритических компонентов в жидкой фазе. Однако точность таких расчетов обязательно зависит от используемого уравнения состояния, а действительно хорошего уравнения состояния до сих пор не разработано. В инженерной практике используются эмпирические уравнения состояния; опасность их применения состоит в том, что они дают надежные результаты только для того диапазона температуры, давления и составов, данные по которому были использованы при расчете эмпирических констант. Для расчетов вне этого диапазона необходимо экстраполировать данные, полученные по этим эмпирическим уравнениям, а такие экстраполяции могут приводить к серьезным ошибкам, если уравнение состояния не имеет теоретической основы.

Для сложных уравнений экстраполяции особенно опасны. Если необходима экстраполяция, то надежнее будет применить простое уравнение состояния; оно, возможно, дает меньшую точность в области, которая использовалась для определения констант, но обеспечивает физически приемлемое описание свойств при экстремальных условиях вне этой области. Другим преимуществом использо-

вания простого уравнения состояния является то, что сами расчеты становятся более простыми.

Как раз по этим причинам столь много внимания уделяется модификациям уравнения состояния Редлиха—Конга, о которых шла речь в гл. 3 и 4. Особенно эффективной оказалась модификация, предложенная Соаве [82], которая часто дает хорошие результаты при расчетах равновесия пар—жидкость в углеводородных смесях [см. уравнение (3.5.15) и табл. 4.1]. Это объясняется, по крайней мере частично, использованием для определения констант уравнения данных по давлениям паров чистых компонентов. В результате уравнение Соаве, надежное почти всегда при расчете констант равновесия K , обычно дает неправильные значения плотности жидкости.

Вместо применения конкретного аналитического уравнения состояния можно основывать расчеты фазового равновесия на использовании известных (экспериментальных) P — V — T свойств базового вещества совместно с теоремой о соответственных состояниях. Этот подход развивали несколько исследователей, из них особого успеха добился Моллерап [57], разработавший полезную корреляцию свойств смесей, характерных для природных газов.

8.13. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

Многие жидкости смешиваются лишь частично, а в некоторых случаях, например для ртути и гексана при нормальных температурах, взаимные растворимости настолько малы, что такие жидкости практически можно считать несмешиваемыми. Частичная смешиваемость наблюдается не только в бинарных смесях, но также в тройных (и высших) системах, что позволяет осуществлять разделение методом экстракции.

В этом разделе приводятся некоторые термодинамические соотношения, которые при наличии ограниченного числа экспериментальных данных могут использоваться для расчета составов фаз в системах жидкость—жидкость.

При обычных температурах и давлениях экспериментально определить составы двух существующих жидких фаз довольно просто. Вследствие этого техническая литература богата экспериментальными результатами для множества бинарных и тройных систем, полученных для температур около 25 °C и при давлениях, близких к атмосферному. Однако с удалением значений температуры и давления от соответствующих нормальных условий, количество экспериментальных данных резко снижается.

Частичную смешиваемость жидкостей иногда называют расслоением фаз. Термодинамические критерии, указывающие на расслоение фаз, хорошо понятны вне зависимости от числа компонентов смеси, однако во всех учебниках термодинамики рассмотрение ограничивается бинарными системами. Анализ устойчивости показывает, что для бинарной системы расслоение происходит, если

$$\left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,R} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (8.13.1)$$

где g^E — мольная избыточная энергия Гиббса для бинарной смеси (см. раздел 8.5).

Для иллюстрации использования уравнения (8.13.1) рассмотрим простейший нетривиальный случай. Допустим

$$g^E = Ax_1x_2 \quad (8.13.2)$$

где A — эмпирический коэффициент, характеризующий бинарную смесь.

Подставив выражение (8.13.2) в уравнение (8.13.1), находим, что расслоение происходит, если

$$A > 2RT \quad (8.13.3)$$

Другими словами, если $A < 2RT$, то компоненты 1 и 2 являются смешиваемыми; жидкая фаза только одна. Однако если $A > 2RT$, то образуются две фазы, поскольку компоненты смешиваемы только частично.

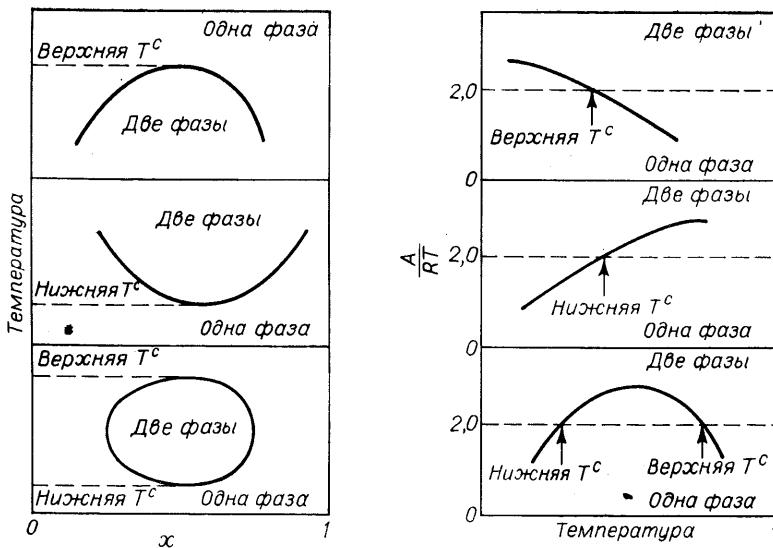


Рис. 8.17. Устойчивость фаз в трех бинарных жидкких смесях [66].

Рис. 8.18. Устойчивость фаз в трех бинарных жидкких смесях, для которых избыточная энергия Гиббса задается двухчленным уравнением Маргулеса [66].

Условие $A = 2RT$ называют условием начальной неустойчивости, а температура, соответствующая этому условию, называется критической температурой растворения, обозначаемой T^c . Поскольку уравнение (8.13.2) симметрично по отношению к мольным долям x_1 и x_2 , то состав в критической точке будет $x_1^c = x_2^c = 0,5$. В типичных бинарных смесях коэффициент A есть функция температуры, а поэтому может существовать либо верхняя, либо нижняя критические температуры растворения, либо обе вместе (рис. 8.17 и 8.18). Верхняя критическая температура встречается чаще, чем нижняя. Системы, для которых характерны обе температуры, встречаются редко¹⁾.

Анализ устойчивости тройных (или высших) систем в принципе подобен проведенному для бинарных систем, хотя математические сложности увеличиваются с числом компонентов (см., например, работы [7, 73]). Следует, однако, признать, что анализ устойчивости может показать нам только то, что система при данной температуре может или не может расслоиться. Другими словами, если есть выражение g^E для конкретной температуры, то анализ устойчивости может показать, имеется или нет некоторый диапазон составов, в котором существуют две жидкости. О самом диапазоне анализ ничего не говорит. Нахождение диапазона составов, в котором две жидкости сосуществуют в равновесии, требует более сложных расчетов. Для иллюстрации рассмотрим опять простую бинарную смесь, для которой избыточная энергия Гиббсадается уравнением (8.13.2). Если $A > 2RT$, то можно рассчитать составы двух сосуществующих фаз путем решения системы двух уравнений фазового равновесия

$$(\gamma_1 x_1)' = (\gamma_1 x_1)'' \text{ и } (\gamma_2 x_2)' = (\gamma_2 x_2)'' \quad (8.13.4)$$

где одиночные и двойные штрихи относятся к двум жидким фазам.

¹⁾ Хотя уравнение (8.13.3) основывается на простом двухчленном (однопараметрическом) уравнении Маргулеса, подобные расчеты могут быть выполнены при использовании и других выражений для g^E . См., например, [79].

Из уравнения (8.13.2) имеем:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (8.13.5)$$

II

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (8.13.6)$$

Подставляя эти выражения в уравнение равновесия и замечая, что $x'_1 + x''_1 = 1$, а также $x'_1 + x''_2 = 1$, получаем:

$$x'_1 \exp \frac{A(1-x'_1)^2}{RT} = x''_1 \exp \frac{A(1-x''_1)^2}{RT} \quad (8.13.7)$$

II

$$(1-x'_1) \exp \frac{Ax'^2_1}{RT} = (1-x''_1) \exp \frac{Ax''^2_1}{RT} \quad (8.13.8)$$

Уравнения (8.13.7) и (8.13.8) содержат два неизвестных (x'_1 и x''_1), определяемых методом последовательных приближений. Математически может быть получено несколько решений этих двух уравнений. Однако, с точки зрения физики, необходимо, чтобы $0 < x'_1 < 1$ и $0 < x''_1 < 1$.

Подобные расчеты могут быть проведены для тройных (или высших) смесей. Для тройной системы три уравнения равновесия будут иметь вид:

$$\begin{aligned} (\gamma_1 x_1)' &= (\gamma_1 x_1)''; \\ (\gamma_2 x_2)' &= (\gamma_2 x_2)''; \quad (\gamma_3 x_3)' = (\gamma_3 x_3)'' \end{aligned} \quad (8.13.9)$$

Если имеется уравнение, связывающее избыточную мольную энергию Гиббса g^E смеси с общим составом (x_1, x_2, x_3), то можно получить соответствующие выражения для коэффициентов активности γ_1, γ_2 и γ_3 , о чем говорилось выше [см. уравнение (8.9.4)]. Четыре неизвестных (x'_1, x''_1 , а также x'_2 и x''_2) могут быть определены путем решения системы уравнений, включающей уравнение равновесия (8.13.9) и уравнения материального баланса $x'_1 + x'_2 + x''_3 = 1$ и $x''_1 + x''_2 + x''_3 = 1$.

В случае систем, содержащих четыре и более компонента, поступают подобным же образом. Для выражения связи коэффициентов активности каждого компонента в каждой фазе с составом этой фазы используется какое-либо выражение для g^E . Составы фаз x'_i и x''_i находятся методом проб и ошибок из уравнений равновесия

$$[(\gamma_i x_i)' = (\gamma_i x_i)'']$$

Для того чтобы составить программу для ЭВМ, которая рассчитывала бы равновесные составы многокомпонентных систем жидкость—жидкость по выражению для избыточной энергии Гиббса, нужно быть большим мастером в области численного анализа. Весьма трудно создать программу, которая выходила бы на физически осмысленное решение при минимуме итераций. Эта трудность особенно чувствуется вблизи точки складки, где составы двух равновесных фаз становятся одинаковыми.

Кинг [44] дал несколько полезных рекомендаций по составлению эффективных программ расчета равновесных составов в двухфазных системах.

Несмотря на то, что термодинамика многокомпонентного равновесия жидкость—жидкость в принципе ясна, весьма трудно получить выражение для g^E , которое было бы достаточно точным и обеспечивало получение надежных результатов. Параметры равновесия жидкость—жидкость значительно более чувствительны к малым изменениям коэффициентов активности, чем в равновесии пар—жидкость. Там коэффициенты активности играют вторые роли по сравнению с давлениями паров чистых компонентов, которые являются самыми важными величинами. В равновесии жидкость—жидкость доминантами выступают коэффициенты активности, а давления паров чистых компонентов

не играют вообще никакой роли. Поэтому часто замечалось, что хорошее определение параметров фазового равновесия пар—жидкость для многих систем может быть проведено при использовании только приближенных значений коэффициентов активности, если известны точные значения давлений паров чистых компонентов. Однако в расчетах равновесия жидкость—жидкость небольшие погрешности коэффициентов активности могут привести к серьезным ошибкам.

Ренон и др. [68] рассмотрели использование уравнения НРТЛ для расчета равновесия жидкость—жидкость, а Абрамс и Праусниц — уравнения ЮНИКАК [3]. Независимо от того, какое уравнение используется, следует особо позаботиться о расчете параметров по экспериментальным данным. Всякий раз, когда это возможно, такие параметры должны рассчитываться по данным о взаимной растворимости в бинарных системах.

Если параметры рассчитываются по равновесным данным пар—жидкость, то в этом всегда есть некоторая неопределенность. За исключением случаев, когда экспериментальные данные отличаются очень высокой точностью, обычно бывает невозможно получить действительно единственный набор параметров. В типичном случае имеется ряд наборов параметров, причем любой набор из этого ряда может одинаково хорошо воспроизводить экспериментальные данные в пределах возможной погрешности эксперимента. (См., например, работы [3, 25].) При расчете многокомпонентного равновесия пар—жидкость результаты не являются чувствительны к выбору того или иного набора бинарных параметров. Однако когда рассчитывается многокомпонентное равновесие жидкость—жидкость результаты становятся чрезвычайно чувствительны к выбору таких параметров. Поэтому трудно получить надежные результаты по тройному (или более множественному) равновесию жидкость—жидкость при использовании бинарных параметров, рассчитанных по данным бинарного равновесия пар—жидкость. Для получения надежных результатов обычно бывает необходимым привлекать по крайней мере некоторые данные по равновесию жидкость—жидкость.

Для иллюстрации сказанного приведем результаты расчетов двух тройных систем при 25 °C [9]:

Система I : вода (1) — толуол (2) — анилин (3)

Система II : вода (1) — 1,1,2-трихлорэтан (2) — ацетон

Для описания поведения этих систем использовалось уравнение НРТЛ, связывающее коэффициенты активности с составом. Существо проблемы заключается в определении параметров уравнения НРТЛ. В системе I компоненты 2 и 3 полностью взаиморастворимы, а компоненты 1 и 2, 1 и 3 смешиваются только частично. В системе II компоненты 1 и 3, а также 2 и 3 — полностью взаиморастворимы, в то время как компоненты 1 и 2 смешиваются только частично.

Для бинарных смесей с полным смешиванием авторы работы [9] приняли параметр уравнения НРТЛ α_{ij} равным 0,3. Затем по данным равновесия пар—жидкость были определены параметры t_{ij} и t_{ji} . Поскольку получить единственное значение этих параметров из данных по равновесию пар—жидкость невозможно, использовалась предложенная Абрамсом и Прауснице [3] корреляция для выбора, применительно к полностью смешивающимся парам, тех наборов параметров, которые точно воспроизводят предельный коэффициент распределения при бесконечном разбавлении для третьего компонента. Другими словами, выбраны были те параметры НРТЛ t_{ij} и t_{ji} , которые не только описывают в пределах погрешности эксперимента бинарные данные по равновесию пар—жидкость, но и дают экспериментальное значение K_k^∞ , определяемое как

$$K_k^\infty = \lim_{\substack{w'_k \rightarrow 0 \\ w''_k \rightarrow 0}} \frac{w'_k}{w''_k}$$

где w — массовая доля (одинарные и двойные штрихи относятся к двум равновесным жидким фазам); компонент k является третьим, т. е. не из полностью взаиморастворимой пары ij .

ТАБЛИЦА 8.25. Значения взаимных растворимостей для бинарных систем при 25 °C [9]

Компоненты		Массовая доля	
<i>i</i>	<i>j</i>	<i>i</i> в <i>j</i>	<i>j</i> в <i>i</i>
Вода	1,1,2-Трихлорэтан	0,0011	0,00435
Вода	Толуол	0,0005	0,000515
Вода	Анилин	0,053	0,0368

ТАБЛИЦА 8.26. Значения параметров НРТЛ, использованные авторами работы [9] для расчета равновесия жидкость—жидкость в тройных системах при 25 °C

Система	<i>i</i>	<i>j</i>	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
I. Вода (1)—толуол (2)— анилин (3)	1	2	7,77063	4,93035	0,2485
	1	3	4,18462	1,27932	0,3412
	2	3	1,59806	0,03509	0,3
II. Вода (1)—1,1,2-трихлор- этан (2)—ацетон (3)	1	2	5,98775	3,60977	0,2485
	1	3	1,38800	0,75701	0,3
	2	3	-0,19920	-0,20102	0,3

Для частично смешивающихся пар компонентов значения τ_{ij} и τ_{ji} рассчитываются по данным о взаимной растворимости. Значения α_{ij} выбираются при этом произвольно из диапазона $0,20 \leq \alpha_{ij} \leq 0,40$. Когда используются данные о взаимной растворимости, пара значений τ_{ij} и τ_{ji} зависит только от α_{ij} . Для отыскания наилучших значений α_{ij} авторы работы [9] использовали данные для тройной системы на линии узлов. Другими словами, поскольку значения параметров бинарного взаимодействия не являются единственными, то выбираются из них те, которые дают оптимальное представление данных по равновесию жидкость—жидкость для тройных систем.

В табл. 8.25 представлены данные о взаимной растворимости для трех бинарных частично смешивающихся систем, а в табл. 8.26—значения параметров НРТЛ, определенные по описанной выше процедуре.

Используя эти значения параметров, авторы работы [9] получили хорошее описание тройной фазовой диаграммы. Погрешность описания не превышала в основном ошибки эксперимента. На рис. 8.19 и 8.20 дано сравнение расчетных и экспериментальных значений коэффициентов распределения для систем I и II.

Если для описания равновесия жидкость—жидкость в тройной системе используется уравнение НРТЛ, то оно будет иметь девять настраиваемых параметров бинарного взаимодействия, в то время как уравнение ЮНИКАК—только шесть. В настоящее время для получения необходимых значений параметров пытаются использовать данные только по тройным системам, что является, однако, опасной затеей, поскольку невозможно в результате получить набор всеобъемлющих параметров. В этом контексте слово «всеобъемлющие» означает то, что с помощью таких параметров могут быть описаны также данные по равновесию для пар компонентов. Хайдеманн и др. [37] показали что, если наборы параметров определены без должной тщательности, то расчетные результаты могут оказаться необычными и странными. Хотя в этой области еще и не накоплено достаточного опыта, однако все указывает на то, что всегда лучше для определения параметров бинарного взаимодействия использовать бинарные данные. Поскольку часто оказывается, что наборы параметров бинарного взаимодействия не могут быть определены единственным образом, то следует для отбора лучшего комплекта из ряда таковых использовать данные по тройным или еще

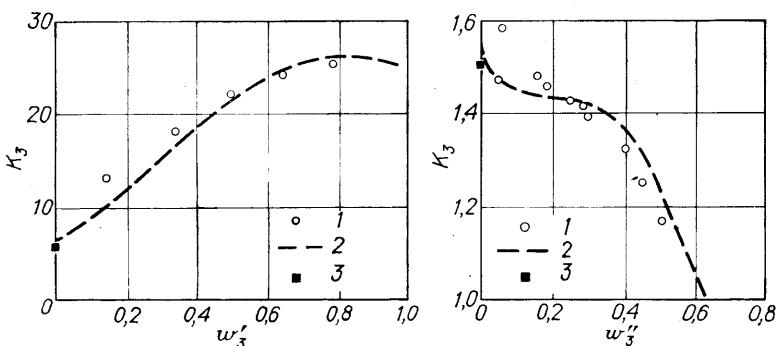


Рис. 8.19. Коеффициент распределения K_3 для системы вода (1) — толуол (2) — анилин (3) при 25 °C. Концентрации выражены в массовых долях.

1 — эксперимент; 2 — оптимум α_{12} для НРТЛ; 3 — K_3^∞ .

$$K_3 = \frac{w''_3}{w'_3} = \frac{\text{массовая доля анилина в фазе, в которой преобладает толуол}}{\text{массовая доля анилина в фазе, в которой преобладает вода}}$$

$$K_3^\infty = \frac{\gamma'_\infty}{\gamma''_\infty} = \frac{\text{коэффициент активности анилина при бесконечном разбавлении в фазе, в которой преобладает вода}}{\text{коэффициент активности анилина при бесконечном разбавлении в фазе, в которой преобладает толуол}}$$

(Коэффициент активности γ определен здесь при использовании массовых долей). (Из работы [9].)

Рис. 8.20. Коеффициент распределения K_3 для системы вода (1) — 1,1,2-трихлорэтан (2) — ацетон (3) при 25 °C. Концентрации выражены в массовых долях.

1 — эксперимент; 2 — оптимум α_{12} для НРТЛ; 3 — K_3^∞ .

$$K_3 = \frac{w''_3}{w'_3} = \frac{\text{массовая доля ацетона в фазе, в которой преобладает 1,1,2-трихлорэтан}}{\text{массовая доля ацетона в фазе, в которой преобладает вода}}$$

$$K_3^\infty = \frac{\gamma'_\infty}{\gamma''_\infty} = \frac{\text{коэффициент активности ацетона при бесконечном разбавлении в фазе, в которой преобладает вода}}{\text{коэффициент активности ацетона при бесконечном разбавлении в фазе, в которой преобладает 1,1,2-трихлорэтан}}$$

(Коэффициент активности γ определен здесь при использовании массовых долей). (Из работы [9].)

более многокомпонентным системам. (Типичный ряд наборов параметров бинарного взаимодействия показан на рис. 8.4). Конечно, всегда можно в выражение для избыточной энергии Гиббса добавить члены, характеризующие тройные (или высшие) взаимодействия, вводя таким образом соответствующие константы. Иногда это бывает оправданным, но действовать так имеет смысл только в тех случаях, когда имеется большое количество многокомпонентных данных хорошего качества.

При расчетах равновесия в многокомпонентных системах следует всегда использовать сначала бинарные данные, а уже затем для тонкой настройки — многокомпонентные.

8.14. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Большие отрицательные отклонения от закона Рауля наблюдаются для бинарных жидкых смесей, когда один компонент состоит из очень больших молекул (полимеров), а другой из молекул нормального размера. Для смесей нормальных растворителей и аморфных полимеров соотношения фазового равновесия описываются обычно теорией Флори—Хаггинса, которая полностью представлена в книге Флори [26], а также в монографии Томпа [88]. Краткое введение в эту теорию дано Праусничем [66]. Полезный обзор для инженерных применений сделан Шиханом и Бизио [80].

Имеется несколько версий теории Флори—Хаггинса. К сожалению, разные авторы используют различные обозначения. Первичной переменной состава для жидкой фазы является объемная доля, обозначаемая здесь символом Φ . Она определяется выражениями (8.10.3) и (8.10.4). В системах полимер — растворитель объемные доли сильно отличаются от мольных долей, так как мольный объем полимера много больше, чем растворителя.

Точная молекулярная масса полимера зачастую неизвестна, поэтому мольную долю определить трудно. Вследствие этого часто используют эквивалентное определение Φ :

$$\Phi_1 = \frac{w_1/\rho_1}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2} \quad \text{и} \quad \Phi_2 = \frac{w_2/\rho_2}{w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2} \quad (8.14.1)$$

где w_i — массовая доля компонента i ; ρ_i — массовая плотность (не мольная плотность) чистого компонента i .

Пусть индекс 1 относится к растворителю, а индекс 2 — к полимеру. Активность a_1 растворителя, согласно уравнению Флори—Хаггинса, выражается как

$$\ln a_1 = \ln \Phi_1 + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \Phi_2 + \chi \Phi_2^2 \quad (8.14.2)$$

где $m = V_2^L/v_1^L$. Настраиваемая константа χ называется параметром взаимодействия Флори. Для типичных растворов полимеров величина $1/m$ пренебрежимо мала по сравнению с единицей, и поэтому ею можно пренебречь. Параметр χ зависит от температуры, но почти не зависит от молекулярной массы полимера, так как последняя в системах полимер—растворитель очень велика. В теории χ также не зависит от концентрации полимера, однако в действительности он сильно меняется с изменением концентрации, особенно в смесях, содержащих полярные молекулы, для которых теория Флори—Хаггинса является лишь грубым приближением.

В бинарных смесях полимера и растворителя летучим является только растворитель. Мольная доля растворителя в паровой фазе равна единице, поэтому полное давление равно парциальному давлению растворителя.

Для раствора полимера коэффициент активности дается в виде

$$a_1 = \frac{P}{P_{\text{VP}, F_1}} \frac{1}{F_1} \quad (8.14.3)$$

где коэффициент F_1 определяется по уравнению (8.4.2). При низких или умеренных давлениях F_1 равен единице.

Уравнение (8.14.2) выполняется только для тех температур, при которых полимер в чистом состоянии является аморфным. Если чистый полимер проявляет кристаллическую природу, то, как это следует из работы [26], нужны существенные поправки к уравнению (8.14.2).

Для расчета летучести растворителя в растворе полимера уравнение (8.14.2) используется при условии, что известен параметр Флори χ . Шихан и Бизио [80] приводят значения параметров Флори для большого числа бинарных систем¹⁾, а также описывают методы расчета χ по параметрам растворимости. Подобные данные имеются также в «Справочнике по полимерам» [4]. В табл. 8.27 представлены некоторые значения χ , опубликованные Шиханом и Бизио.

Для экспериментального определения χ особенно быстрым и удобным является метод газожидкостной хроматографии [34]. Хотя экспериментальная методика и может использоваться для конечных концентраций растворителя, она наиболее эффективна для растворов, бесконечно разбавленных по отношению к растворителю, т. е. когда объемная доля полимера приближается к единице. Некоторые данные по летучести растворителей, полученные хроматографией [59], представлены на рис. 8.21. По этим данным можно рассчитать χ , подставив

¹⁾ К сожалению, Шихан и Бизио используют совершенно другие обозначения: v вместо Φ , x вместо m и μ вместо χ .

ТАБЛИЦА 8.27. Значения параметров Флори χ для некоторых систем полимер—растворитель при температурах, близких к комнатной [80]

Полимер	Растворитель	χ	Полимер	Растворитель	χ
Натуральный каучук	Гептан	0,44	Полистирол	Бензол	0,22
	Толуол	0,39		Циклогексан	0,52
	Этилацетат	0,75	Поливинил-ацетат	Ацетон	0,37
Полидиметил-силоxан	Циклогексан	0,44		Диоксан	0,41
Полизобутилен	Нитробензол	2,2		Пропанол	1,2
	Гексадекан	0,47			
	Циклогексан	0,39			
	Толуол	0,49			

в уравнение (8.14.2) значения коэффициентов активности Ω , выраженных через массовые доли

$$\Omega \equiv \frac{a_1}{w_1} = \frac{P}{P_{VP} w_1} \frac{1}{F_1} \quad (8.14.4)$$

Объединяя это выражение с уравнением (8.14.2) и учитывая, что в пределе $\Phi_2 \rightarrow 1$, получаем:

$$\chi = \ln \left(\frac{P}{w_1} \right)_1^\infty - \left(\ln P_{VP1} + \ln \frac{\rho_2}{\rho_1} + 1 \right) \quad (8.14.5)$$

где ρ — массовая (а не мольная) плотность.

В уравнении (8.14.5) также предполагается, что $F_1 = 1$ и $1/m \ll 1$.

Верхний индекс ∞ означает, что массовая доля w_1 очень мала по сравнению с единицей. Уравнение (8.14.5) полезно для расчета χ , так как величина $(P/\rho)_1^\infty$ может быть легко измерена методом газожидкостной хроматографии.

Уравнение (8.14.2) получено для бинарной системы, т. е. такой, в которой все молекулы полимера имеют одну и ту же молекулярную массу (монодисперсная система). Для смесей, содержащих один растворитель и один полимер, состоящий из молекул разной молекулярной массы (полидисперсная система), уравнение (8.14.2) может использоваться при условии, что m и Φ относятся к полимеру, молекулярная масса которого является среднестатистической.

Теория Флори и Хаггинса может быть распространена на многокомпонентные смеси, содержащие любое число полимеров и любое число растворителей. Констант тройных (или высших) взаимодействий не требуется.

Соотношения для растворимости (равновесия жидкость—жидкость) могут также быть получены с помощью теории Флори—Хаггинса. В системах полимер—растворитель часто наблюдается ограниченная растворимость. Она обычна для систем полимер—полимер (несовместимость). Согласно теории Флори—Хаггинса, для

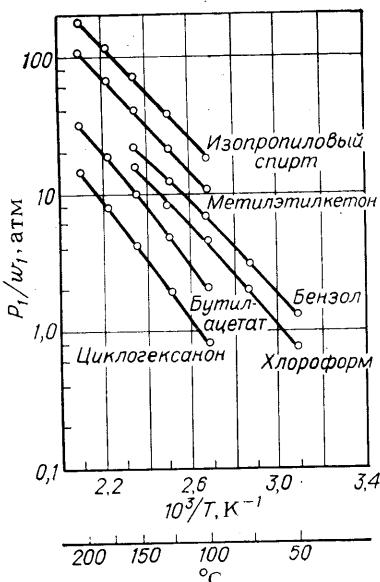


Рис. 8.21. Летучести растворителей в полимере Люсит 2044 при малых массовых долях растворителя [59].

системы растворитель — полимер ограниченная смешиваемость имеет место, если

$$\chi > \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{m^{1/2}} \right)^2 \quad (8.14.6)$$

При больших значениях m величина χ не может превышать $1/2$ для смешиваемости в любых пропорциях.

Равновесие жидкость—жидкость в полимерсодержащих системах описано в многочисленных статьях, опубликованных в журналах по полимерной науке и технике. Термодинамика такого равновесия рассматривается в книге Флори, в статьях Скотта и Томпа [78], а также в более поздней работе Хзу и Праусница [42]. Полный обзор совместимости и несовместимости полимеров дан Краузе [47].

Для полу количественных расчетов часто используется концепция трехмерных параметров растворимости [35], особенно при составлении красок, покрытий, чернил и т. п.

Уравнение Флори—Хаггинса содержит только один настраиваемый параметр бинарного взаимодействия. Для простых неполярных систем одного параметра часто бывает достаточно, однако для сложных систем гораздо лучшее описание достигается за счет эмпирического дополнения к теории Флори—Хаггинса, предусматривающего использование по крайней мере двух настраиваемых параметров, что продемонстрировано в работах Мэрона и Накаймы [52], а также Хила и Праусница [38]. Последние обобщили уравнение Вильсона. Для полимерных растворов применимо также и уравнение ЮНИКАК с двумя настраиваемыми параметрами [3].

Теория Флори и Хаггинса базируется на решеточной модели, которая игнорирует различия в свободных объемах. Вообще, полимерные молекулы в чистом состоянии пакуются более плотно, чем молекулы нормальных жидкостей. Поэтому, когда молекулы полимера смешиваются с молекулами нормального размера, полимерные молекулы получают возможность осуществлять вращательные и колебательные движения. В то же самое время меньшие по размеру молекулы растворителя частично теряют такую возможность. Для учета этих эффектов Флори [27] и Паттерсоном, которые основывались на идеях, выдвинутых Пригожиным [72], разработана теория уравнения состояния полимерных растворов. Новая теория более сложна, однако, в отличие от прежней, она может, хотя и не очень точно, описывать некоторые формы фазового равновесия компонентов, наблюдавшиеся в полимерных растворах. В частности, она способна объяснить то, что некоторые системы полимер—растворитель могут проявлять нижние критические температуры, точно также как и верхние критические температуры (см. рис. 8.17). Инженерные приложения новой теории развивались только в последнее время. Исходные положения их даны Боннером [12], Бонди [10], а также Тапавища и Праусничем [85]. Приложение ее к фазовому равновесию в системе полиэтилен—этilen при высоких давлениях рассматривалось Боннером и др. [12].

8.15. РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТИХ

Растворимость твердого вещества в жидкости зависит не только от сил межмолекулярного взаимодействия растворителя и растворимого, но и от температуры и теплоты плавления растворимого вещества. Например, при температуре 25 °C твердый ароматический углеводород фенантрен очень хорошо растворяется в бензole — его растворимость составляет 20,7 % (мол.). Твердый ароматический углеводород антрацен (изомер фенантрена), наоборот, при 25 °C только едва растворим в бензole — его растворимость составляет 0,81 % (мол.). Для обоих растворимых силы взаимодействия между молекулами растворителя и растворимого вещества, в принципе, являются одинаковыми. Однако их точки плавления существенно различаются: фенантрен плавится при 100 °C, а антрацен — при 217 °C. В общем случае может быть показано, что при прочих постоянных растворимое с более высокой температурой плавления имеет меньшую растворимость. Кроме того, если все другие факторы оказываются постоянными, растворимость будет меньше для вещества с более высокой теплотой плавления.

Эти качественные заключения проистекают из количественного термодинамического анализа, который приводится в нескольких работах (см., например, [39] и [66]).

Пусть для бинарной системы индекс 1 обозначает растворитель, а индекс 2 — растворимое. Предположим, что твердая фаза является чистым веществом. Растворимость (мольная доля) при температуре T дается выражением

$$\ln \gamma_2 x_2 = -\frac{\Delta h_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_t}\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \left(\frac{T_t - T}{T}\right) - \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T_t}{T} \quad (8.15.1)$$

Здесь Δh_f — теплота плавления растворимого при температуре тройной точки T_t , а ΔC_p рассчитывается по значениям мольной теплоемкости чистого растворимого:

$$\Delta C_p = C_p \text{ (растворимое в состоянии } - C_p \text{ (растворимое} \\ \text{переохлажденной жидкости) в твердом состоянии)} \quad (8.15.2)$$

Стандартным состоянием для коэффициента активности γ_2 является чистая (переохлажденная) жидкость 2 при температуре системы T .

С достаточной степенью точности можно заменить нормальную температуру плавления T_m на температуру тройной точки T_t и допустить, что величина Δh_f при этих двух температурах практически одна и та же. Первый член в правой части уравнения (8.15.1) гораздо более важен, чем два других, что приводит к упрощенной форме этого уравнения:

$$\ln \gamma_2 x_2 = -\frac{\Delta h_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) \quad (8.15.3)$$

Вводя подстановку

$$\Delta s_f = \frac{\Delta h_f}{T_m} \quad (8.15.4)$$

получаем другую упрощенную форму:

$$\ln \gamma_2 x_2 = -\frac{\Delta s_f}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1\right) \quad (8.15.5)$$

где Δs_f — энтропия плавления.

Графическая форма зависимости (8.15.5) показана на рис. 8.22.

Если положить $\gamma_2 = 1$, можно рассчитать идеальную растворимость при температуре T , зная лишь температуру и теплоту (или энтропию) плавления растворимого. Идеальная растворимость зависит от свойств растворимого. Она не зависит от свойств растворителя. Влияние сил взаимодействия молекул растворимого и растворителя отражается только на коэффициенте активности γ_2 .

Для представления γ_2 можно использовать любое из выражений для избыточной энергии Гиббса, рассмотренных в разделе 8.5. Однако, поскольку γ_2 зависит от величины мольной доли x_2 , решение уравнения (8.15.5) возможно лишь методом последовательных приближений. Например, если γ_2 дается простым однопараметрическим уравнением Маргулеса, то

$$-\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} (1 - x_2)^2 \quad (8.15.6)$$

где A — некоторая эмпирическая константа.

Подстановка этого выражения в уравнение (8.15.5) дает:

$$\ln x_2 + \frac{A}{RT} (1 - x_2)^2 = -\frac{\Delta s_f}{R} \left(\frac{T_m}{T} - 1\right) \quad (8.15.7)$$

Значение x_2 нужно определить методом проб и ошибок.

Коэффициент активности γ_2 для неполярных систем часто можно рассчитать, используя уравнение Скэтчарда—Гильдебранда, о котором шла речь в раз-

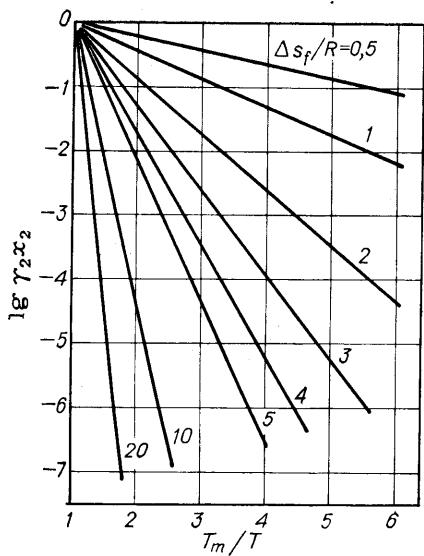


Рис. 8.22. Активности растворимых твердых веществ, приведенные к состоянию перехлажденной жидкости [71].

Рис. 8.23. Растворимость двуокиси углерода в пропане [71].

деле 8.10. В этом случае, поскольку $\gamma_2 \geq 1$, идеальная растворимость ($\gamma_2 = 1$) больше величины, которая получается по теории регулярных растворов. Как показали Престон и Праусниц [71] (рис. 8.23) теория регулярных растворов полезна для расчета растворимостей в неполярных системах, особенно если допущение о среднегеометрическом смягчается путем введения эмпирической поправки l_{12} (см. раздел 8.10).

На рис. 8.23 показаны три линии: верхняя отображает результаты, полученные при использовании допущения о среднегеометрическом ($l_{12} = 0$) в уравнении Скэтчарда—Гильдебранда, нижняя — результаты, полученные с $l_{12} = 0,11$, которое рассчитано по P — V — T — y данным газовой фазы, средняя соответствует $l_{12} = 0,08$ — оптимальному значению, полученному по данным о растворимости. Рис. 8.23 показывает, что даже приблизительное значение l_{12} обычно приводит к более лучшим результатам, чем получаемые в предположении $l_{12} =$

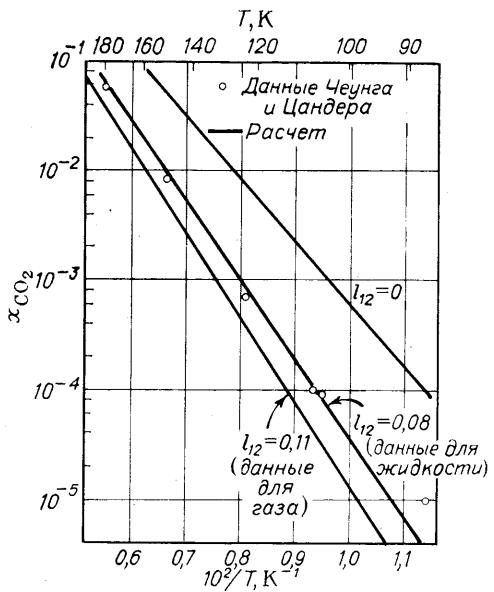
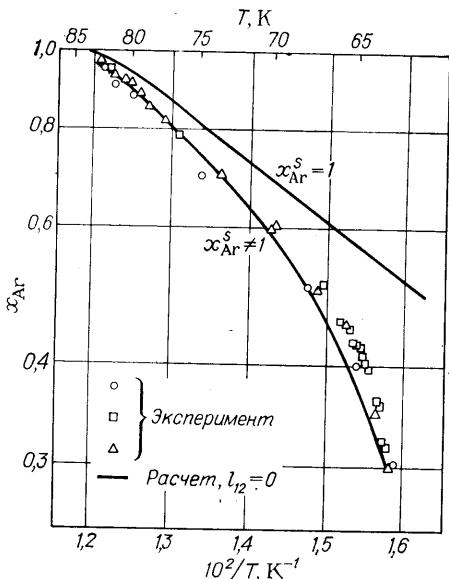


Рис. 8.24. Влияние состава твердой фазы на растворимость аргона в азоте [71].



= 0. К сожалению, для определения l_{12} необходимы хотя бы некоторые данные для смеси. В немногих удачных случаях для определения l_{12} может иметься одно значение температуры отвердевания, т. е. эвтектическая точка.

Важно помнить, что расчетные методы, описанные выше, основаны на допущении, что твердая фаза является чистой, т. е. отсутствует растворимость растворителя в твердой фазе. Обычно это допущение является несплохим, особенно если два компонента значительно отличаются размерами и формой молекул. Однако известны многие случаи, когда оба компонента по крайней мере частично растворимы в твердой фазе, и тогда необходимо вводить поправки на растворимость и неидеальность как в твердой, так и в жидкой фазах. Это усложняет термодинамический анализ, и, что более важно, растворимость в твердой фазе может существенно повлиять на фазовую диаграмму. На рис. 8.24 представлены данные по растворимости твердого аргона в жидким азоте. Верхняя линия соответствует расчетным результатам, полученным при допущении, что x^s (аргон) = 1, где верхний индекс s обозначает твердую fazу. Нижняя линия отображает результаты, полученные при использовании экспериментальных значений растворимости азота в твердом аргоне [x^s (аргон) \neq 1]. Из этого случая видно, что пренебрежение растворимостью растворителя в твердой фазе вносит серьезную ошибку.

8.16. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Эта глава, посвященная фазовому равновесию, представляет собой не более чем краткое введение в очень обширную тему. Разнообразие смесей, с которыми имеет дело химическая промышленность, чрезвычайно велико, а кроме общих термодинамических уравнений не существует количественных соотношений, которые были бы эффективно применимы если не ко всем таким смесям, то по крайней мере к большей их части. Термодинамика устанавливает только грубый, но надежный остов для работы. Физика и химия дают детали, которые должны основываться непременно на экспериментальных данных.

Необходимо для каждой смеси создавать приемлемую математическую модель представления свойств этой смеси. Такая модель, насколько возможно, должна иметь в основе физические концепции, но поскольку наше фундаментальное понимание поведения газов и жидкостей чрезвычайно ограничено, то любая полезная модель неизбежно подвержена влиянию эмпиризма. Несмотря на то, что по крайней мере некоторой доли эмпиризма никогда избежать не удается, стратегия инженера-технолога должна быть направлена на использование не голой эмпиреки, а освещенной теорией. Это означает прежде всего то, что инженер должен уметь критически и информированно судить о методах расчета. Поскольку такая способность приобретается только с опытом, то мы завершаем эту главу несколькими советами.

1. Смотрите в лицо фактам: вы не можете получить что-то из ничего. Не ожидайте чудес от термодинамики. Если хотите надежных результатов, вам необходимо иметь некоторое количество надежных экспериментальных данных. Возможно, что вам не нужно много, но все равно что-то надо иметь. Требуемые данные вовсе не обязательно должны быть именно по конкретно интересующей вас системе. Иногда это, возможно, результаты экспериментального исследования по близкой системе, может быть даже в виде удобной корреляции. Лишь в очень простых случаях парциальные термодинамические свойства компонентов в смеси, например коэффициенты активности, могут быть рассчитаны только по данным для чистых компонентов.

2. Корреляции предлагают простые пути расчета, но их надо использовать в последнюю очередь, а не в первую. Первым шагом всегда должно быть получение надежных экспериментальных данных либо из литературы, либо из лаборатории. Никогда сразу не отклоняйте возможности получения вами самими нескольких решающих экспериментальных точек. Работа в лаборатории требует больше труда, чем это нужно для нажатия кнопок компьютера, но тем не менее, наоборот, в некоторых случаях вы можете сэкономить время, проделав несколько простых измерений вместо множества неоправданных расчетов. Небольшая лаборатория, оснащенная несколькими аналитическими приборами (особенно хроматографом или простым эбулиометром), часто может сэкономить как время, так и деньги.

Если вы не можете сделать эксперимент сами, подумайте, нет ли кого еще, кто бы смог сделать его для вас.

3. Всегда лучше получить несколько хорошо выбранных и надежных экспериментальных точек, чем много данных сомнительного качества и уместности. Опасайтесь статистики — последнего прибежища плохого экспериментатора.

4. К опубликованным данным относитесь всегда с некоторым скептицизмом. Многие экспериментальные данные отличаются высоким качеством, а многие и нет. Тот факт, что кто-то получил цифру, а другой ее напечатал, еще не означает, что эта цифра является верной.

5. Выбирая математическую модель представления свойств смеси, следует отдавать предпочтение тем моделям, которые имеют некий физический базис.

6. Стремитесь к простоте, избегайте моделей со многими настраиваемыми параметрами. Когда такие модели экстраполируют даже слегка в области, отличные от тех, в которых были определены константы, то тогда могут быть получены чрезвычайно ошибочные результаты.

7. При обработке экспериментальных данных следует всегда помнить, что они несут в себе погрешность эксперимента. По возможности назначайте большие весовые коэффициенты для тех данных, по которым у вас имеются причины считать их более надежными.

8. Если вы все-таки используете корреляцию, то вы должны уверенно судить об области ее применимости. Экстраполяции за пределы этой области могут приводить к большим ошибкам.

9. Никогда не руководствуйтесь впечатлением, что результаты расчета обязательно верны только потому, что их выдала ЭВМ. Достоинство компьютера — скорость, а не разум.

10. Думайте широко. Спрашивайте себя, разумен ли результат? Ведут ли себя подобным образом похожие системы? Если вы неопытны, попросите помочь более опытных специалистов. Фазовое равновесие в смесях газов и жидкостей — предмет непростой. Не стесняйтесь обращаться за советом.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a, b, c — эмпирические коэффициенты

a_i — активность компонента i

α_{mn} — параметр группового взаимодействия, уравнение (8.10.47)

A — эмпирическая константа

B — эмпирическая константа

B_{ij} — второй вириальный коэффициент ij -го взаимодействия

c , d — эмпирические константы в уравнении (8.7.1)

c_{ij} — плотность энергии сцепления ij -го взаимодействия в разделе 8.10

c_{12} — эмпирическая константа в уравнении (8.5.14)

C — эмпирическая константа

C_p — мольная теплопроводность при постоянном давлении

D — эмпирическая константа; число экспериментальных точек [уравнение (8.8.16)]

f_i — фугитивность компонента .

f — функция

F_i — коэффициент неидеальности, определяемый уравнением (8.4.2)

g_{ij} — эмпирическая константа (табл. 8.3)

g_E^E — мольная избыточная энергия Гиббса

g_E^G — полная избыточная энергия Гиббса

g_{ij}^E — эмпирическая константа (табл. 8.3)

h_E^E — мольная избыточная энталпия

h_f — мольная теплота плавления

h_i — парциальная мольная энталпия компонента i

H — константа Генри

ΔH_p — теплота парообразования

I — величина, определяемая уравнением (8.8.17)

$K = y/x$ — в разделе 8.12; коэффициент распределения в разделе 8.13

l_i — константа (табл. 8.3)

l_{12} — эмпирическая константа в разделе 8.10

L — число настраиваемых параметров [уравнение (8.8.16)]

m — определяется по уравнению (8.14.2)

M_{ij} — эмпирический коэффициент

n ; — число молей компонента i .

n_T	общее число молей
N	количество компонентов; параметр в табл. 8.17 и 8.18
p	парциальное давление
P	общее (полное) давление
P_{vp}	давление паров
q	параметр, характеризующий поверхность молекулы; эмпирическая константа (табл. 8.3)
Q_k	групповой параметр, характеризующий поверхность [уравнение (8.10.43)]
r	параметр, характеризующий размер молекулы
R	универсальная газовая постоянная
R	определеняется по уравнению (8.10.35)
R_k	групповой параметр, характеризующий размер [уравнение (8.10.43)]
s_E	мольная избыточная энタルпия
Δ_f	мольная энтропия плавления
S_i	количество размерных групп в молекуле i (раздел 8.10)
t	температура
T	температура, К
T_m	температура точки плавления
T_t	температура тройной точки
u_{ij}	эмпирическая константа (табл. 8.3)
ΔU	изменение внутренней энергии
V	мольный объем
V_T	полный объем
w_k	массовая доля компонента k
x_i	мольная доля компонента i в жидкой фазе
X_k	групповая мольная доля группы k
y_i	мольная доля компонента i в паровой фазе
z	координационное число (табл. 8.3)

Греческие

α	параметр в табл. 8.17 и 8.18
α_{ij}	эмпирическая константа
β	коэффициент пропорциональности в уравнении (8.5.12)
γ_i	коэффициент активности компонента i
Γ_k	коэффициент активности группы k (раздел 8.10)
δ	параметр растворимости, определяемый по уравнению (8.10.10)
δ	усредненный параметр растворимости, определяемый по уравнению (8.10.15)
ε	параметр в табл. 8.17 и 8.18
ζ	параметр в табл. 8.17 и 8.18
η	эмпирическая константа (табл. 8.14) и уравнение (8.9.23); эмпирическая константа в табл. 8.17 и 8.18
θ	параметр в табл. 8.17 и 8.18
θ_i	поверхностная доля компонента i (табл. 8.3)
λ	неполярный параметр растворимости в разделе 8.10
λ_{ij}	эмпирическая константа в уравнении (8.5.11) и табл. 8.14
Λ_{ij}	эмпирическая константа (табл. 8.3)
$v_k^{(i)}$	число групп типа k в молекуле i
v_{kj}	число взаимодействий групп k в молекуле j (раздел 8.10)
ρ	плотность
σ^2	дисперсия
τ	полярный параметр растворимости в разделе 8.10
τ_{ij}	эмпирическая константа (табл. 8.3)
Φ_i	коэффициент фугитивности компонента i
Φ_i	объемная доля компонента i
χ	параметр взаимодействия Флори
ψ_{mn}	параметр группового взаимодействия, уравнение (8.10.47)
ψ_{12}	бинарный (индуктивный) параметр в уравнении (8.10.19)

Индексы

c	критический (раздел 8.13); расчетная величина [уравнение (8.8.15)]
C	конфигурационный
E	избыточный
G	групповой (раздел 8.10)
L	жидкая фаза
M	измеренное значение, уравнение (8.8.17)
$^\circ$	стандартное состояние (например, f_i°)
0	рассчитанное истинное значение
R	остаточный

s — твердая фаза; насыщенный
 S — размер (раздел 8.10)
 V — паровая фаза
 ∞ — бесконечное разбавление

ЛИТЕРАТУРА

1. Abbott, M. M., J. K. Floess, G. E. Walsh, and H. C. Van Ness: *AIChE J.*, **21**: 72 (1975). 2. Abbott, M. M., and H. C. Van Ness: *AIChE J.*, **21**: 62 (1975). 3. Abrams, D. S., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **21**: 116 (1975); *Joint Meet. VDI AIChE, Munich, September 1974*. 4. Bandrup, J., and E. H. Immergut: «Polymer Handbook», 2d ed., Wiley, New York, 1975. 5. Battino, R., and E. Wilhelm: *J. Chem. Thermodyn.*, **3**: 379 (1971). 6. R. Field, E. Wilhelm, and R. Battino, *J. Chem. Thermodyn.*, **6**: 237 (1974). 6. Bazua, E. R., and J. M. Prausnitz: *Cryogenics*, **11**: 114 (1971). 7. Beegle, B. L., M. Model, and R. C. Reid: *AIChE J.*, **20**: 1200 (1974). 8. Bender, E.: *Cryogenics*, **13**: 11 (1973). 9. Bender, E., and U. Block: *Verfahrenstechnic*, **9**: 106 (1975). 10. Bondi, A.: «Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses», Wiley, New York, 1968.
11. Bonner, D. C., D. P. Maloney, and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **13**: 198 (1974); D. P. Maloney and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**: 216 (1976) and *AIChE J.*, **22**: 74 (1976). 12. Bonner, D. C., and J. H. Prausnitz: *AIChE J.*, **19**: 943 (1973); *Errata*, **20**: 206 (1974). 13. Breli, S. W., and J. P. O'Connell: *AIChE J.*, **18**: 1239 (1972), **21**: 157 (1975). 14. Brian, P. L. T.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**: 101 (1965). 15. Britt, H. I., and R. H. Luecke: *Technometrics*, **15**: 233 (1973). 16. Bromley, L. A.: *AIChE J.*, **19**: 313 (1973); *J. Chem. Thermodyn.*, **4**: 669 (1972). 17. Bruin, S., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**: 562 (1971); S. Bruin, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**: 303 (1970). 18. Burrell, H.: *J. Paint Technol.*, **40**: 197 (1968). 19. J. L. Gardon: *J. Paint Technol.*, **38**: 43 (1966); R. C. Nelson, R. W. Hemwall, and G. D. Edwards: *J. Paint Technol.*, **42**: 636 (1970); «Encyclopedia of Chemical Technology» (Kirk-Othmer), 2d ed., vol. 18, pp. 564—588. 19. Chao, K. C., and G. D. Seader: *AIChE J.*, **7**: 598 (1961). 20. Cheung, H., and E. H. Zander: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **64** (88): 34 (1968).
21. Clarke, H. A., and R. W. Missen: *J. Chem. Eng. Data*, **19**: 343 (1974). 22. Derr, E. L., and C. H. Deal: *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. Lond.*, **3** (32): 40 (1969). 23. Eckert, C. A., B. A. Newman, G. L. Nicolaides, and T. C. Long: paper presented at *AIChE Meet., Los Angeles, November 1975*. 24. Edwards, T. J., J. J. Newman, and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **21**: 248 (1975). 25. Fabries, J. F., and H. Renon: *AIChE J.*, **21**: 735 (1975). 26. Flory, P. J.: «Principles of Polymer Chemistry», Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953. 27. Flory, P. J.: *Discuss. Faraday Soc.*, **49**: 7 (1970). 28. Fredenslund, A., R. L. Jones, and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **21**: 1086 (1975). 29. Friend, L., and S. B. Adler: *Chem. Eng. Prog.*, **53**: 452 (1957). 30. Funk, E. W., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem.*, **62** (9): 8 (1970).
31. Furnas, C. C., and W. B. Leighton: *Ind. Eng. Chem.*, **29**: 709 (1937). 32. Grayson, H. G., and C. W. Streed: *6th World Pet. Congr.*, pap. 20, sec. VII (1963); R. L. Robinson and K. C. Chao: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**: 221 (1971); B. I. Lee, J. H. Erbar, and W. C. Edmister: *AIChE J.*, **19**: 349 (1973). 33. Griswold, J., P. L. Chu, and W. O. Winsauer: *Ind. Eng. Chem.*, **41**: 2352 (1949). 34. Guillet, J. E.: *Adv. Anal. Chem. Instrum.*, **11**: 187 (1973). 35. Hansen, C. M.: *J. Paint Technol.*, **39**: 104, 505 (1967); C. M. Hansen and K. Skaarup: *J. Paint Technol.*, **39**: 511 (1967); C. M. Hansen and Beerbower: «Solubility Parameters» in H. F. Mark, J. J. McKetta, and D. F. Othmer (eds.), «Encyclopedia of Chemical Technology», 2d ed., suppl. vol. Interscience, New York, 1971. 36. Hayduk, W., and S. C. Cheng: *Can. J. Chem. Eng.*, **48**: 93 (1970); W. Hayduk and W. D. Buckley: *Can. J. Chem. Eng.*, **49**: 667 (1971); W. Hayduk and H. Laudie: *AIChE J.*, **19**: 1233 (1973). 37. Heidemann, R. A., and J. M. Mandhane: *Chem. Eng. Sci.*, **28**: 1213 (1973); T. Katayama, M. Kato, and M. Yasuda: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **6**: 357 (1973); A. C. Mattelain and L. A. J. Verhoeve: *Chem. Eng. Sci.*, **30**: 193 (1975). 38. Heil, J. F., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **12**: 678 (1966). 39. Hildebrand, J. H., and R. L. Scott: «Regular Solutions», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1962. 40. Hiranuma, M., and K. Honma: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**: 221 (1975).
41. Horsley, L. H.: «Azeotropic Data». *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, no. 6, 1952; no. 35, 1962; no. 116, 1973. 42. Hsu, C. C., and J. M. Prausnitz: *Macromolecules*, **7**: 320 (1974). 43. Jones, C. A., A. P. Colburn, and E. M. Schoenborn: *Ind. Eng. Chem.*, **35**: 666 (1943). 44. King, C. J.: «Separation Processes», chap. 11, McGraw-Hill, New York, 1971. 45. Kobayashi, R., P. S. Chappelar, and H. A. Deans: *Ind. Eng. Chem.*, **59**: 63 (1967). 46. Kohn, J. P.: *AIChE J.*, **7**: 514 (1961). 47. Krause, S.: *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C7**: 251 (1972). 48. Ladurelli, A. J., C. H. Eon, and G. Guiuchon: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **14**: 191 (1975). 49. Lewis, G. N., M. Randall, K. S. Pitzer, and L. Brewer: «Thermodynamics», 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1961. 50. Lo, T. C., H. H. Bieber, and A. E. Karr: *J. Chem. Eng. Data*, **7**: 327 (1962).
51. Lyckman, E. W., C. A. Eckert, and J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, **20**: 685 (1965). 52. Maron, S. H., and N. Nakajima: *J. Polym. Sci.*, **40**: 59 (1959); S. H. Maron, *J. Polym. Sci.*, **38**: 329 (1959). 53. Martin, R. A., and K. L. Hoy: «Tables of Solubility Parameters», Union Carbide Corp., Chemicals and Plastics, Research and Development Dept., Tarrytown, N. Y., 1975. 54. Meissner, H. P., and C. L. Kusik: *AIChE J.*, **18**: 294 (1972); H. P. Meissner and J. W. Tester, *Ind. Eng. Process Des. Dev.*, **11**: 128 (1972); *AIChE J.*, **18**: 661 (1972). 55. Mertl, I.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **37**: 366 (1972).

56. Model, M., and R. C. Reid: «Thermodynamics and Its Applications», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974. 57. Mollerup, J.: *Adv. Cryogen. Eng.*, 20: 172 (1975). 58. Murti, P. S., and M. van Winkle: *Chem. Eng. Data. Ser.*, 3: 72 (1958). 59. Newman, R. D., and J. M. Prausnitz: *J. Paint Technol.*, 43: 33 (1973). 60. Null, H. R., and D. A. Palmer: *Chem. Eng. Prog.*, 65: 47 (1969); H. R. Null: «Phase Equilibrium in Process Design», Wiley, New York, 1970.

61. O'Connell, J. P.: *AIChE J.*, 12: 658 (1971). 62. Orye, R. V.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8: 579 (1969). 63. Palmer, D. A.: *Chem. Eng.*, June 9, 1975, p. 80. 64. Patterson, D.: *Macromolecules*, 2: 672 (1969). 65. Pierotti, G. J., C. H. Deal, and E. L. Derr: *Ind. Eng. Chem.*, 51: 95 (1959). 66. Prausnitz, J. M.: «Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria», Prentice-Hall Englewood Cliffs, N. J., 1969. 67. Prausnitz, J. M., and P. L. Chueh: «Computer Calculations for High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1968. 68. Прауснитц Дж., Эккерт Ч., Орай Р., О'Коннелл Дж. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей. Пер. с англ., М., Химия, 1971. 69. Prausnitz, J. M., W. C. Edmister, and K. C. Chao: *AIChE J.*, 6: 214 (1960). 70. Prausnitz, J. M. and F. H. Shair: *AIChE J.*, 7: 682 (1961).

71. Preston, G. T., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 9: 264 (1970). 72. Prigogine, I.: «The Molecular Theory of Solutions», North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957. 73. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Новосибирск, Наука, 1966. 74. Redlich, O., E. L. Derr, and G. Rierotti: *J. Am. Chem. Soc.*, 81: 2283 (1959); E. L. Derr and M. Paradopoulous: *J. Amer. Chem. Soc.*, 81: 2285 (1959). 75. Renon, H., and J. M. Prausnitz: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8: 413 (1969). 76. Renon, H., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, 15: 785 (1969). 77. Schreiber, L. B., and C. A. Eckert: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 10: 572 (1971). 78. Scott, R. L.: *J. Chem. Phys.*, 17: 279 (1949); H. Tompa: *Trans. Faraday Soc.*, 45: 1142 (1949). 79. Shain, S. A., and J. M. Prausnitz: *Chem. Eng. Sci.*, 18: 244 (1963). 80. Sheehan, C. J., and A. L. Bisio: *Rubber Chem. Technol.*, 39: 149 (1966).

81. Smith, J. M., and H. C. Van Ness: «Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics», 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1975. 82. Soave, G.: *Chem. Eng. Sci.*, 27: 1197 (1972). 83. Starling, K. E., and M. S. Han: *Hydrocarbon Process.*, June 1972. 84. Steele, K., B. E. Poling, and D. B. Manley: paper presented at *AIChE Meet.*, Washington, D. C., December 1974. 85. Tapavica, S., and J. M. Prausnitz: *Chem. Ing. Tech.*, 47: 552 (1975); English translation in *Int. Chem. Eng.*, 16 (2): 329 (April 1976). 86. Tassios, D.: *AIChE J.*, 17: 1367 (1971). 87. Tiepel, E. W., and K. E. Gubbins: *IEC Fundam.*, 12: 18 (1973); *Can. J. Chem. Eng.*, 50: 361 (1972). 88. Tompa, H.: «Polymer Solutions», Butterworths, London, 1956. 89. Treybal, R. E.: «Liquid Extraction», 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963. 90. Удовенок В. В., Фрид Т. Е.: Ж. физ. хим., 1948, № 22, с. 1263.

91. Weimer, R. F., and J. M. Prausnitz: *Hydrocarbon Process. Pet. Refiner.*, 44: 237 (1965). 92. Wilson, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, 86: 127, 133 (1964). 93. Wilson, G. M., and C. H. Deal: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1: 20 (1962). 94. Wohl, K.: *Chem. Eng. Prog.*, 49: 218 (1953). 95. Wohl, K.: *Trans. AIChE*, 42: 215 (1946). 96. Wong, K. F., and C. A. Eckert: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10: 20 (1971). 97. Yen, L., and J. J. McKeita: *AIChE J.*, 8: 501 (1962). 98. Yodovich, A., R. L. Robinson, and K. C. Chao: *AIChE J.*, 17: 1152 (1971). 99. Young C. L.: *Chromatog. Rev.*, 10: 129 (1968).

Глава 9

ВЯЗКОСТЬ

9.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

Первая часть этой главы посвящена вязкости газов, вторая — вязкости жидкостей. В каждой из них рекомендуются методы: 1) коррелирования вязкости с температурой; 2) расчета вязкостей, когда не имеется никаких экспериментальных данных; 3) определения влияния давления на вязкость; 4) расчета вязкостей смесей. Кратко рассматривается молекулярная теория вязкости.

9.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

Если силу сдвига приложить к любой части ограниченной жидкости (газа) то жидкость будет перемещаться и в ней возникнет градиент скорости, максимум которой будет приходиться на точку приложения силы. Вязкость среды определяется как соотношение силы сдвига на единицу площади в любой точке к градиенту скорости. Таким образом, вязкость является мерой сил внутреннего тре-

ния жидкости, которые стремятся оказать противодействие любому динамическому изменению в движении жидкости, т. е. если трение между слоями жидкости мало (низкая вязкость), то приложенная сила сдвига будет приводить к большому градиенту скорости. С увеличением вязкости каждый слой жидкости оказывает на соседний слой большее тормозящее воздействие, обусловленное трением, и градиент скорости уменьшается.

Необходимо отметить, что вязкость отличается в одном важном отношении от рассмотренных ранее в этой книге свойств, а именно: вязкость является динамическим неравновесным свойством в макромасштабе. Плотность же, например, — это статическое равновесное свойство. В микромасштабе оба эти свойства отражают влияние движений и взаимодействия молекул. Хотя обычно вязкость называют неравновесным свойством, она является функцией состояния жидкости, как и температура, давление, объем, и может быть использована для определения состояния вещества¹⁾.

В механизме или теории вязкости газов уже внесена достаточная ясность с помощью кинетической теории газов, но теория вязкости жидкости все еще развита слабо. Резюме обеих теорий будут приведены ниже.

Поскольку вязкость определяется как сила сдвига на единицу площади, деленную на градиент скорости, она должна иметь размерность (сила) (время)/([длина]² или [масса]/[длина] (время)]. Используются обе размерности, хотя в большинстве научных работ вязкость выражают в пуазах, сантипуазах, микропуазах и т. д. Пуаз (Π) означает вязкость 1 дин·с/см² или 1 г/(с·см), а 1 с Π = = 0,01 П. Для единиц вязкости используются следующие коэффициенты пересчета:

$$1 \text{ } \Pi = 1 \cdot 10^2 \text{ с} \Pi = 1 \cdot 10^6 \text{ мк} \Pi = 6,72 \text{ фунт-масса}/(\text{фут} \cdot \text{с}) = \\ = 242 \text{ фунт-масса}/(\text{фут} \cdot \text{ч}) = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

Кинематическая вязкость — это отношение вязкости к плотности. При вязкости, выраженной в пуазах, и плотности, измеряемой в граммах на кубический сантиметр (г/см³), единицей кинематической вязкости будет стокс, равный квадратному сантиметру на секунду (см²/с).

9.3. ТЕОРИЯ ВЯЗКОСТИ И ДРУГИХ ПЕРЕНОСНЫХ СВОЙСТВ ГАЗА

Теорию вязкости нетрудно изложить, но весьма сложно выразить уравнениями, которые можно было бы использовать непосредственно для расчета. Когда газ находится под действием силы сдвига, которая приводит к некоторому объемному движению, то в любой точке к собственному вектору неупорядоченного движения молекул добавляется вектор объемной скорости. В результате столкновения молекул происходит взаимный обмен количеством движения, и эта скорость объемного движения (или количество движения) распределяется по всей массе вещества. Вблизи источника приложения силы вектор объемной скорости большой, но при удалении от этого источника молекулы «замедляются» (в направлении объемного потока), заставляя другие зоны среды тоже двигаться в направлении потока. Этот беспорядочный взаимный обмен количеством движения молекул является главной причиной возникновения вязкости газа.

Элементарная кинетическая теория. Если рассмотреть наименее простую модель газа, то легко можно показать общую связь между вязкостью, температурой, давлением и размером молекулы. Более строгая трактовка даст аналогичные зависимости, которые содержат важные корректирующие факторы. Элементарная

¹⁾ Все сказанное относится только к ньютоновским жидкостям, для которых вязкость, определенная таким образом, не зависит ни от величины скорости сдвига, ни от градиента скорости. К ньютоновским жидкостям относится большинство чистых жидкостей, простые смеси и газы. Неньютоновские жидкости характеризуются тем, что их вязкость не является независимой от силы сдвига и скорости сдвига и связывается с тремя типами потоков: псевдопластическим, дилатантным и пластическим. К классу неньютоновских жидкостей относятся целлюлозно-бумажные массы, краски, растворы полимеров и т. д.

модель газа представляет все молекулы невзаимодействующими твердыми сферами диаметром σ (и массой m), движущимися хаотически со средней скоростью v . Плотность равна n молекул в единице объема. Молекулы, движущиеся в газе, сталкиваются и могут передавать количество движения или энергию, если имеется градиент скорости или температуры; такие процессы приводят также к перемещению групп молекул, если существует градиент концентрации. Результирующий поток количества движения, энергии или массы компонента между двумя слоями принимается пропорциональным градиенту количества движения, энергии или массовой плотности, т. е.

$$\text{Поток}:: \left(-\frac{d\rho'}{dz} \right) \quad (9.3.1)$$

где плотность ρ' уменьшается в направлении $+z$; ρ' может быть массовой плотностью ρ_i , плотностью количества движения $n m v_y$ либо плотностью энергии $C_v n T$. Коэффициент пропорциональности, который дает элементарная кинетическая теория для всех трех указанных потоков, равен $vL/3$, где v средняя скорость молекулы, а L — средняя длина свободного пробега молекулы.

Уравнение (9.3.1) используется также для определения переносных коэффициентов — коэффициента диффузии D , вязкости η и теплопроводности λ , т. е.

$$\text{Поток массы} = -Dm \frac{dn_i}{dz} = -\frac{vL}{3} \frac{d\rho_i}{dz} \quad (9.3.2)$$

$$\text{Поток количества движения} = -\eta \frac{dv_y}{dz} = -\frac{vL}{3} ma \frac{dv_y}{dz} \quad (9.3.3)$$

$$\text{Поток энергии} = -\lambda \frac{dT}{dz} = -\frac{vL}{3} C_v n \frac{dT}{dz} \quad (9.3.4)$$

Уравнения (9.3.2)–(9.3.4) определяют переносные коэффициенты D , η и λ . Если средняя скорость молекулы пропорциональна $(RT/M)^{1/2}$, а средняя длина свободного пробега пропорциональна $(n\sigma^2)^{-1}$, то

$$D = \frac{vL}{3} = (\text{const}) \frac{T^{3/2}}{M^{1/2} P \sigma^2} \quad (9.3.5)$$

$$\eta = \frac{m \rho v L}{3} = (\text{const}) \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad (9.3.6)$$

$$\lambda = \frac{v L C_v n}{3} = (\text{const}) \frac{T^{1/2}}{M^{1/2} \sigma^2} \quad (9.3.7)$$

Постоянные множители в уравнениях (9.3.5)–(9.3.7) в каждом случае разные; исходя из этих результатов, интересно отметить, что различные переносные коэффициенты зависят от T , P , M и σ . Аналогичная трактовка для твердых невзаимодействующих сфер, имеющих максвелловское распределение скоростей, дает те же самые конечные уравнения, но с несколько иными численными значениями постоянных множителей.

Уравнение вязкости (9.3.6) для модели твердых невзаимодействующих сфер имеет вид

$$\eta = 26,69 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2} \quad (9.3.8)$$

где η — вязкость, мкП; M — молекулярная масса; T — температура, К; σ — радиус твердой сферы, Å.

Подобные уравнения для λ и D приведены в гл. 10 и 11.

Влияние межмолекулярных сил. Если необходимо учесть, что молекулы притягиваются или отталкиваются друг от друга под действием межмолекулярных сил, то обычно используется теория Чэпмена и Энскога [43, 93]. Важнейшими

допущениями этой теории являются следующие: 1) газ достаточно разбавлен и в нем происходят столкновения только двух молекул; 2) движение молекул во время столкновения может быть описано законами классической механики; 3) происходят только упругие столкновения; 4) межмолекулярные силы действуют только между фиксированными центрами молекул, т. е. межмолекулярная потенциальная функция сферически симметрична. С указанными допущениями эта теория могла бы быть применена только к одноатомным газам при низких давлениях и высоких температурах. Ограничения по давлению и температуре правильны, но из-за отсутствия других легко поддающихся обработке моделей эту теорию очень часто применяют к многоатомным газам, за исключением случая теплопроводности, когда должна быть учтена поправка на передачу и накопление внутренней энергии (см. гл. 10).

Теория Чэлмена—Энскога детально рассматривает взаимодействие между сталкивающимися молекулами, используя потенциальную энергию $\psi(r)$. Эти уравнения хорошо известны, но решить их часто бывает очень трудно. Для каждого выбранного межмолекулярного потенциала требуется отдельное решение. В общем виде решение для вязкости можно записать следующим образом:

$$\eta = \frac{^{5/16}(\pi MRT)^{1/2}}{(\pi \sigma^2) \Omega_v} = 26,69 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (9.3.9)$$

что идентично уравнению (9.3.8), за исключением появившегося здесь интеграла столкновений Ω_v . Вязкость по уравнению (9.3.9) получается в микропуазах. Величина интеграла столкновений равна единице, если между молекулами отсутствует притяжение. При известной потенциальной энергии взаимодействия $\psi(r)$ можно рассчитать значение Ω_v ; результаты, основанные на использовании потенциальных функций Леннарда—Джонса и Штокмайера, даны в разделе 9.4. Первый из двух указанных потенциалов обычно принимается, если молекулы неполярны, второй, пожалуй, более приемлем для полярных молекул с силами, зависящими от ориентации [12, 119, 121].

9.4. РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ГАЗОВ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

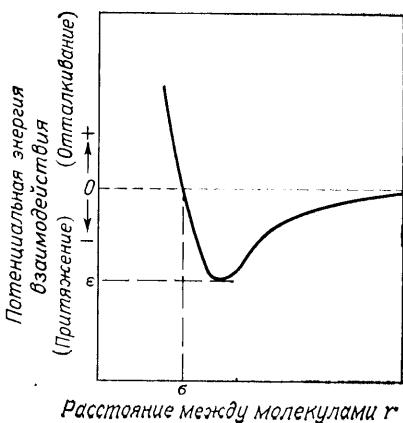
В основном методики расчета вязкости газа базируются или на теории Чэлмена—Энскога, или на принципе соответственных состояний. Оба эти подхода рассмотрены ниже. Рекомендации даны в конце раздела.

Теоретический подход. Уравнение Чэлмена—Энскога для вязкости было приведено в разделе 9.3 [см. уравнение (9.3.9)¹]. Чтобы использовать его для расчета вязкостей, нужно найти диаметр столкновений σ и интеграл столкновений Ω_v . В случае решения уравнения (9.3.9) Ω_v получается как сложная функция безразмерной температуры T^* . Функциональная зависимость меняется с выбором межмолекулярного потенциала. Как показано на рис. 9.1, $\psi(r)$ представляет собой потенциальную энергию взаимодействия между двумя молекулами, находящимися на расстоянии r друг от друга. При большом расстоянии между молекулами значение $\psi(r)$ отрицательно²; молекулы притягиваются. При небольших расстояниях r происходит отталкивание. Минимум на кри-

¹) Корректирующий коэффициент, который по существу равен единице, был опущен в уравнении (9.3.9).

²) Отрицательным градиентом $\psi(r)$ является сила взаимодействия.

Рис. 9.1. Межмолекулярное потенциальное соотношение.



вой $\psi(r) = r$, где силы притяжения и отталкивания равны, определяет характеристическую энергию ε . Для любой потенциальной кривой безразмерная температура T^* связана с ε соотношением

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon} \quad (9.4.1)$$

где k — постоянная Больцмана. Из рис. 9.1 следует также, что диаметр столкновений σ определяется как расстояние между молекулами при $\psi(r) = 0$.

Соотношение между $\psi(r)$ и r называется межмолекулярной потенциальной функцией. Такие функции, выражаемые только с помощью параметров ε и σ , носят название двухпараметрических потенциалов. Потенциал Леннарда—Джонса 12-6 [см. уравнение (9.4.2)] является примером такого типа. Предложено также много других потенциальных функций с иными либо дополнительными параметрами. Однако важно то, что необходимо знать $\psi(r) = f(r)$, чтобы получить Ω_v по уравнению (9.3.9). Рабочее уравнение для η в любом случае будет иметь столько же параметров, сколько используется для определения $\psi(r)$.

Неполярные газы. Потенциал Леннарда—Джонса 12-6 определяется как

$$\psi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (9.4.2)$$

Такие соотношения часто основываются на незначительных теоретических предположениях и потому широко критикуются. Однако потенциал Леннарда—Джонса является, пожалуй, одним из наиболее легко поддающихся обработке соотношений для $\psi(r)$, и, так как интеграл столкновений Ω_v относительно нечувствителен к точной форме зависимости $\psi(r)$, уравнение (9.4.2) применяется широко.

С использованием этого потенциала интеграл столкновений был определен рядом исследователей [12, 93, 103, 119, 121, 147]. Нойфельд и др. [15] предложили эмпирическое уравнение, удобное для машинного применения:

$$\Omega_v = \left(\frac{A}{T^{*B}} \right) + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} \quad (9.4.3)$$

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}; \quad A = 1,16145; ; \quad B = 0,14874$$

$$C = 0,52487; \quad D = 0,77320; \quad E = 2,16178; \quad F = 2,43787$$

Уравнение (9.4.3) применимо при $0,3 \leq T^* \leq 100$, среднее отклонение составляет только 0,064 %. Оно рекомендуется вместо других предложенных аналитических соотношений [37, 133] и номограмм [22, 26, 28].

Величина Ω_v уменьшается с увеличением T^* , и, как будет доказано позже, в диапазоне T^* , представляющем интерес для большинства инженеров-химиков ($0,3 < T^* < 2$), зависимость $\lg \Omega_v$ от $\lg T^*$ почти линейная (рис. 9.2), что приводит к интересным последствиям.

Со значениями интеграла столкновений Ω_v как функции T^* ряд исследователей использовал уравнение (9.3.9) и, обрабатывая методом регрессии экспериментальные данные по зависимости вязкости от температуры, получил наилучшие значения ε/k и σ для многих веществ. В приложении С приведены такие комплекты, опубликованные Свехлой [198]. Следует, однако, заметить, что, по-видимому, имеется ряд других вполне приемлемых комплектов ε/k и σ для любого данного вещества. Например, для н-бутана Свехла предложил $\varepsilon/k = 513,4$ К, $\sigma = 4,730$ Å, тогда как Флинн и Тодос [64] рекомендовали $\varepsilon/k = 208$ К и $\sigma = 5,869$ Å. Оба указанных комплекта при расчете вязкостей дают почти один и тот же результат (рис. 9.3). Этот парадокс был отмечен многими исследователями [97, 118, 149, 171] и изучен Райхенбергом [170]. Он высказал предположение, что $\lg \Omega_v$ является почти линейной функцией $\lg T^*$ (см. рис. 9.2)¹⁾:

$$\Omega_v = aT^{*n} \quad (9.4.4)$$

¹⁾ Ким и Росс [118] действительно предполагают, что $\Omega_v = 1,604T^{*-5}$, где $0,4 < T^* < 1,4$. Они указывают, что максимальная погрешность составляет только 0,7 %.

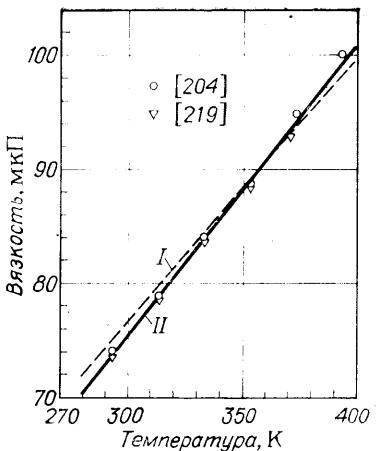
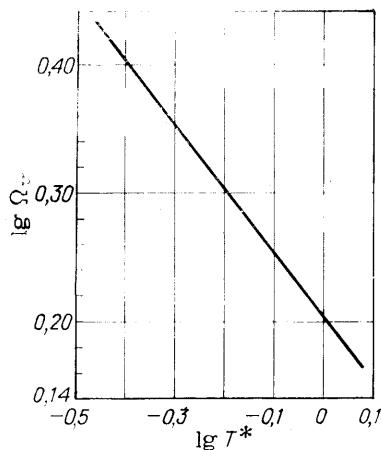


Рис. 9.2. Влияние температуры на интеграл столкновений по Леннарду — Джонсу для вязкости.

Рис. 9.3. Сравнение расчетных и экспериментальных значений вязкости н-бутана при низком давлении [уравнение (9.3.9) и потенциал Леннарда — Джонса].

Точками I и II отмечены экспериментальные значения. Линии — расчетные значения: I — по Флину и Тодосу [64] при $\sigma = 5,869 \text{ \AA}$ и $\varepsilon/k = 208 \text{ K}$; II — по Свехле [198] при $\sigma = 4,730 \text{ \AA}$ и $\varepsilon/k = 513,4 \text{ K}$.

Тогда уравнение (9.3.9) может быть записано в виде

$$\eta = 26,69 M^{1/2} a^{-1} T^{0.5-n} \frac{(\varepsilon/k)^n}{\sigma^2} \quad (9.4.5)$$

Здесь параметры σ и ε/k объединяются в один параметр $(\varepsilon/k)^n/\sigma^2$. В таком случае нет возможности установить конкретные значения ε/k и σ при использовании экспериментальных данных о вязкости, по крайней мере в пределах диапазона, в котором применимо уравнение (9.4.4).

Из этого обсуждения следует сделать вывод, что уравнение (9.3.9) можно использовать для расчета вязкости газов, даже если выбранный комплект ε/k и σ будет мало связан с свойствами молекулы. Возможен бесконечный ряд приемлемых комплектов, пока диапазон температур не будет слишком широким, например, если ограничиться расчетом в диапазоне приведенных температур 0,3—1,2. Используя опубликованные значения ε/k и σ для представляющего интерес вещества, нужно всегда брать оба значения из одного и того же комплекта и никогда нельзя применять ε/k из одного комплекта, а σ из другого.

Значения ε/k и σ , необходимые для расчета вязкости по уравнению (9.3.9), приведены для многих веществ в приложении С. Если они там отсутствуют, то эти параметры можно аппроксимировать уравнениями (2.7.2) и (2.7.3), используя критические константы и фактор ацентричности. Ряд расчетных значений вязкости, полученных по уравнениям (9.3.9) и (9.4.3), а также взятых из приложения С сравнивается с экспериментальными значениями в табл. 9.4. В основном погрешности расчета меньше 1 %. Несколько более высокие погрешности (1—3 %) отмечались, когда σ и ε/k определялись из уравнений (2.7.2) и (2.7.3). Методика расчета иллюстрируется примером 9.1.

Пример 9.1. Рассчитать вязкость газообразного n-октана при $37,8^\circ\text{C}$, используя теорию Чэпмена—Энскога и потенциал Леннарда—Джонса 12-6. Сравнить полученное значение с экспериментальным результатом $58,2 \text{ мкП}$ [35].

Решение. Значения ε/k и σ для n-октана не даны в приложении С и, следовательно, определяются из уравнений (2.7.2) и (2.7.3). По приложению А для n-октана находим: $T_c = 568,8 \text{ K}$; $P_c = 24,5 \text{ atm}$; $M = 114,232$ и $\omega = 0,394$.

Таким образом

$$\sigma = \frac{2,3551 - (0,0874) (0,394)}{(24,5/568,6)^{1/3}} = 6,62 \text{ \AA}$$

$$\epsilon/k = (568,6) [0,7915 + (0,1693) (0,394)] = 488,0 \text{ K}$$

При $37,8^{\circ}\text{C}$

$$T^* = \frac{T}{\epsilon/k} = \frac{37,8 + 273,2}{488,0} = 0,637$$

Тогда по уравнению (9.4.3) при $T^* = 0,637$ интеграл столкновений $\Omega_v = 2,022$. Следовательно, по уравнению (9.3.9)

$$\eta = \frac{(26,69) (114,232)^{1/2} (311^{1/2})}{(6,62)^2 (2,022)} = 56,9 \text{ мк П}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{56,9 - 58,2}{58,2} 100 = -2,2 \%$$

Полярные газы. Для полярных молекул более подходит потенциальная функция, предложенная Штокмайером и рассмотренная в других работах [11, 93, 156]. По существу эта функция идентична потенциальному Леннарда—Джонса 12-6, кроме дополнительного члена, учитывающего постоянные диполь-дипольные взаимодействия между молекулами. Если постоянные дипольные моменты отсутствуют, соотношение Штокмайера упрощается до потенциала Леннарда—Джонса. Мончик и Мэсон [147] получили приближенные значения интеграла столкновений Ω_v , используя эту потенциальную функцию. Значения Ω_v приведены в табл. 9.1. Чтобы получить Ω_v , необходимо знать значения ϵ/k и δ . Величина δ является параметром полярности, который определяется как

$$\delta = \frac{\mu_p^2}{2\epsilon\sigma^3} \quad (9.4.6)$$

где μ_p — дипольный момент. Теперь ϵ и δ — параметры потенциала Штокмайера, причем δ будет безразмерной величиной¹⁾. Для некоторых характерных полярных молекул значения ϵ/k , σ и δ представлены в табл. 9.2. Халкиадакис и Бовери [86] опубликовали похожую таблицу.

Брокая [27] после обширного исследования применений потенциала Штокмайера высказал предложение, что вместо пользования табл. 9.1 можно точно аппроксимировать Ω_v как

$$\Omega_v (\text{Штокмайер}) = \Omega_v (\text{Леннард — Джонс}) + \frac{0,2\delta^2}{T^*} \quad (9.4.7)$$

где Ω_v (Леннард — Джонс) находится по уравнению (9.4.3). Кроме того, если потенциальные параметры отсутствуют в табл. 9.2, Брокая рекомендует определять их следующим образом:

$$\sigma = \left(\frac{1,585 V_b}{1 + 1,3\delta^2} \right) \quad (9.4.8)$$

$$\frac{\epsilon}{k} = (1,18) (1 + 1,3\delta^2) T_b \quad (9.4.9)$$

$$\sigma = \frac{1,94 \cdot 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (9.4.10)$$

где σ измеряется в ангстремах, ϵ/k и нормальная температура кипения T_b — в кельвинах, μ_p — в дебаях, а V_b — мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения — в кубических сантиметрах на моль.

¹⁾ Дипольный момент μ_p измеряется в дебаях; 1 дебай = 10^{-18} (дин·см⁴)^{1/2} = $3,162 \cdot 10^{-25}$ (Н·м⁴)^{1/2}. Таким образом, если ϵ измеряется в дюоулях (Н·м), а σ — в метрах, то δ безразмерная величина.

ТАБЛИЦА 9.1. Интегралы столкновений Ω_ν для вязкости, рассчитанные с помощью потенциала Штокмайера [147₈]

T^*	δ							
	0,25	0,50	0,75	1,0	1,5	2,0	2,5	
0,1	4,1005	4,266	4,833	5,742	6,729	8,624	10,34	11,89
0,2	3,2626	3,305	3,516	3,914	4,433	5,570	6,637	7,618
0,3	2,8399	2,836	2,936	3,168	3,511	4,329	5,126	5,874
0,4	2,5310	2,522	2,586	2,749	3,004	3,640	4,282	4,895
0,5	2,2837	2,277	2,329	2,460	2,665	3,187	3,727	4,249
0,6	2,0838	2,081	2,130	2,243	2,417	2,862	3,329	3,786
0,7	1,9220	1,924	1,970	2,072	2,225	2,614	3,028	3,435
0,8	1,7902	1,795	1,840	1,934	2,070	2,417	2,788	3,156
0,9	1,6823	1,689	1,733	1,820	1,944	2,258	2,596	2,933
1,0	1,5929	1,601	1,644	1,725	1,838	2,124	2,435	2,746
1,2	1,4551	1,465	1,504	1,574	1,670	1,913	2,181	2,451
1,4	1,3551	1,365	1,400	1,461	1,544	1,754	1,989	2,228
1,6	1,2800	1,289	1,321	1,374	1,447	1,630	1,838	2,053
1,8	1,2219	1,231	1,259	1,306	1,370	1,532	1,718	1,912
2,0	1,1757	1,184	1,209	1,251	1,307	1,451	1,618	1,795
2,5	1,0933	1,100	1,119	1,150	1,193	1,304	1,435	1,578
3,0	1,0388	1,044	1,059	1,083	1,117	1,204	1,310	1,428
3,5	0,99963	1,004	1,016	1,035	1,062	1,133	1,220	1,319
4,0	0,96988	0,9732	0,9830	0,9991	1,021	1,079	1,153	1,236
5,0	0,92676	0,9291	0,9360	0,9473	0,9628	1,005	1,058	1,121
6,0	0,89616	0,8979	0,9030	0,9114	0,9230	0,9545	0,9955	1,044
7,0	0,87272	0,8741	0,8780	0,8845	0,8935	0,9181	0,9505	0,9893
8,0	0,85379	0,8549	0,8580	0,8632	0,8703	0,8901	0,9164	0,9482
9,0	0,83795	0,8388	0,8414	0,8456	0,8515	0,8678	0,8895	0,9160
10,0	0,82435	0,8251	0,8273	0,8308	0,8356	0,8493	0,8676	0,8901
12,0	0,80184	0,8024	0,8039	0,8065	0,8101	0,8201	0,8337	0,8504
14,0	0,78363	0,7840	0,7852	0,7872	0,7899	0,7976	0,8081	0,8212
16,0	0,76834	0,7687	0,7696	0,7712	0,7733	0,7794	0,7878	0,7983
18,0	0,75518	0,7554	0,7562	0,7575	0,7592	0,7642	0,7711	0,7797
20,0	0,74364	0,7435	0,7445	0,7455	0,7470	0,7512	0,7568	0,7642
25,0	0,71982	0,7200	0,7204	0,7211	0,7221	0,7250	0,7289	0,7339
30,0	0,70097	0,7011	0,7014	0,7019	0,7026	0,7047	0,7076	0,7112
35,0	0,68545	0,6855	0,6858	0,6861	0,6867	0,6883	0,6905	0,6932
40,0	0,67232	0,6724	0,6726	0,6728	0,6733	0,6745	0,6762	0,6784
50,0	0,65099	0,6510	0,6512	0,6513	0,6516	0,6524	0,6534	0,6546
75,0	0,61397	0,6141	0,6143	0,6145	0,6147	0,6148	0,6148	0,6147
100,0	0,58870	0,5889	0,5894	0,5900	0,5903	0,5901	0,5895	0,5885

Табл. 9.4 содержит несколько значений вязкости полярных газов, рассчитанных по уравнениям (9.3.9), (9.4.3) и (9.4.7) с потенциальными параметрами, найденными в табл. 9.2 или определенными по уравнениям (9.4.8)–(9.4.10). Обычно за полярные принимаются те газы, для которых $\delta \geq 0,1$, хотя иногда предпочитают включать сюда соединения с $\delta \geq 0,05$. Полученные по этому методу погрешности также были менее 2 %, если значения σ и e/k брались из табл. 9.2. Более значительные погрешности отмечались, когда использовались расчетные значения σ и e/k . Метод иллюстрируется примером 9.2.

Пример 9.2. Известно, что аммиак при температуре 220 °C и давлении около 1 атм имеет вязкость 169 мкП. Как сравнить это значение вязкости с тем, которое определено по модификации Брокгау теории Чэлмена—Энскога? Использовать табл. 9.2 для нахождения молекулярных параметров.

Решение. Как приведено в табл. 9.2, $\sigma = 3,15 \text{ \AA}$, $e/k = 358 \text{ K}$ и $\delta = 0,7$. При 220 °C значение $T^* = 493,2/358 = 1,378$. Молекулярная масса

ТАБЛИЦА 9.2. Параметры потенциала Штоккмайера [147в]

	Дипольный момент μ_p , дебай	$\sigma, \text{ \AA}$	$\varepsilon/k, \text{ К}$	δ
H ₂ O	1,85	2,52	775	1,0
NH ₃	1,47	3,15	358	0,7
HCl	1,08	3,36	328	0,34
HBг	0,80	3,41	417	0,14
HI	0,42	4,13	313	0,029
SO ₂	1,63	4,04	347	0,42
H ₂ S	0,92	3,49	343	0,21
NOCl	1,83	3,53	690	0,4
CHCl ₃	1,013	5,31	355	0,07
CH ₂ Cl ₂	1,57	4,52	483	0,2
CH ₃ Cl	1,87	3,94	414	0,5
CH ₃ Br	1,80	4,25	382	0,4
C ₂ H ₅ Cl	2,03	4,45	423	0,4
CH ₃ OH	1,70	3,69	417	0,5
C ₂ H ₅ OH	1,69	4,31	431	0,3
н-C ₃ H ₇ OH	1,69	4,71	495	0,2
изо-C ₃ H ₇ OH	1,69	4,64	518	0,2
(CH ₃) ₂ O	1,30	4,21	432	0,19
(C ₂ H ₅) ₂ O	1,15	5,49	362	0,08
(CH ₃) ₂ CO	2,88	4,50	549	0,60
CH ₃ COOCH ₃	1,72	5,04	418	0,2
CH ₃ COOC ₂ H ₅	1,78	5,24	499	0,16
CH ₃ NO ₂	2,15	4,16	290	2,3

аммиака $M = 17,031$. Неполярная доля интеграла столкновений дается уравнением (9.4.3):

$$\Omega_v = \frac{1,16145}{1,378^{0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp [(0,77320)(1,378)]} + \\ + \frac{2,16178}{\exp [(2,43787)(1,377)]} = 1,363$$

Интеграл столкновений для полярных газов определяется по уравнению (9.4.7):

$$\Omega_v = 1,363 + \frac{(0,2)(0,7)^2}{1,378} = 1,434$$

Наконец, по уравнению (9.3.9)

$$\eta = \frac{(26,69)(17,031)^{1/2}(493,2)^{1/2}}{(3,15)^2(1,434)} = 172 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{172 - 169}{169} 100 = 1,8 \%$$

Методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний. Некоторые методы расчета вязкости газа могут быть прослежены от уравнения (9.3.8), где на основании элементарной теории твердых сфер

$$\eta = K \frac{T^{1/2} M^{1/2}}{\sigma^2} \quad (9.4.11)$$

Если величина σ^3 связана с V_c , а объем V_c предполагается пропорциональным RT_c/P_c , то

$$\eta_r = f(T_r) \quad (9.4.12)$$

где η_r — безразмерная вязкость

$$\eta_r = \frac{\eta}{M^{1/2} P_c^{2/3} / (R T_c)^{1/6}} \quad (9.4.13)$$

Это преобразование было предложено Трауцем в 1931 г. [206] и рассмотрено довольно подробно Голубевым в его справочнике по вязкости [76]. Расчетные уравнения, предложенные Голубевым:

$$\eta = \begin{cases} \eta_c^* T_r^{0,965} & \text{при } T_r < 1 \\ \eta_c^* T_r^{0,71+0,29/T_r} & \text{при } T_r > 1 \end{cases} \quad (9.4.14)$$

$$\eta_c^* = \frac{3,5 M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (9.4.15)$$

Здесь η_c^* — вязкость при критической температуре, но при низком давлении:

$$\eta_c^* = \frac{3,5 M^{1/2} P_c^{2/3}}{T_c^{1/6}} \quad (9.4.16)$$

Кроме того, в уравнениях (9.4.14)–(9.4.16) M — молекулярная масса; P_c — критическое давление, атм; T_c — критическая температура, К; η — вязкость, мкП.

Аналогичное уравнение было предложено Тодосом с сотрудниками приблизительно в то же самое время [63, 141, 194]. Соотношения Тодоса и др. (правда, несколько уточненные с тех пор [222]) приводятся ниже.

Неполярные газы. Для неполярных газов

$$\eta \xi = 4,610 T_r^{0,618} - 2,04 e^{-0,449 T_r} + 1,94 e^{-4,058 T_r} + 0,1 \quad (9.4.17)$$

Полярные газы. Для полярных газов с водородной связью, $T_r < 2,0$

$$\eta \xi = (0,755 T_r - 0,055) Z_c^{-5/4} \quad (9.4.18)$$

Для полярных газов, не образующих водородную связь, $T_r < 2,5$

$$\eta \xi = (1,90 T_r - 0,29)^{4/5} Z_c^{-2/3} \quad (9.4.19)$$

где

$$\xi = T_c^{1/6} M^{-1/2} P_c^{-2/3} \quad (9.4.20)$$

Величина Z_c — коэффициент сжимаемости в критической точке; остальные величины имеют те же единицы измерения, что и в предыдущем случае.

Малек и Стил [138] предложили другие формы уравнений (9.4.18) и (9.4.19), в которых $\eta \xi$ связано с T_r , ω и X , где ω — фактор ацентричности, а X — фактор полярности Стила (обе эти константы рассмотрены в гл. 2).

Уравнения Тодоса и др. не следует использовать для водорода, гелия и двухатомных галогенов. Это ограничение не оговаривалось для уравнений (9.4.14) и (9.4.15). Ни те, ни другие не дают более или менее удовлетворительных результатов для полярных газов, которые существенно ассоциируются в паровой фазе.

Райхенберг [170] предложил другое соотношение, основанное на использовании принципа соответственных состояний:

$$\eta = \frac{a^* T_r}{[1 + 0,36 T_r (T_r - 1)]^{1/6}} \quad (9.4.21)^1$$

где η получается в микропуазах. В большинстве случаев параметр a^* численно совершенно аналогичен значению η_c^* , определенному по уравнению (9.4.16). Однако для органических соединений Райхенберг рекомендует использовать

$$a^* = \frac{M^{1/2} T_c}{\sum_i n_i C_i} \quad (9.4.22)$$

¹⁾ В оригинальном виде знаменатель уравнения (9.4.21) был записан как $[1 + 0,36 T_r (T_r - 1)(1 + 4/T_c)]^{1/6}$. Однако для большинства веществ $1 + 4/T_c \approx 1$.

ТАБЛИЦА 9.3. Групповые составляющие C_i для определения a^* (в мкП) [170c]

Группа	Составляющая C_i	Группа	Составляющая C_i
$-\text{CH}_3$	9,04	$\text{C}=\text{(в кольце)}$	3,59
>CH_2 (вне кольца)	6,47	$-\text{F}$	4,46
>CH- (вне кольца)	2,67	$-\text{Cl}$	10,06
>C<(вне кольца)	-1,53	$-\text{Br}$	12,83
$=\text{CH}_3$	7,68	$-\text{OH}$ (спирты)	7,96
$=\text{CH-}$ (вне кольца)	5,53	>O (вне кольца)	3,59
>C= (вне кольца)	1,78	>C=O (вне кольца)	12,02
$\equiv\text{CH}$	7,41	$-\text{CHO}$ (альдегиды)	14,02
$\equiv\text{C-}$ (вне кольца)	5,24	$-\text{COOH}$ (кислоты)	18,65
>CH_2 (в кольце)	6,91	$-\text{COO-}$ (сложные эфиры)	13,41
>CH- (в кольце)	1,16	или HCOO (формиаты)	
>C<(в кольце)	0,23	$-\text{NH}_2$	9,71
$=\text{C-}$ (в кольце)	5,90	>NH (вне кольца)	3,68

где a^* выражено в микропузах; M — молекулярная масса; T_c — критическая температура, К; n_i — число атомных групп i -го типа.

Групповые составляющие C_i приведены в табл. 9.3. В настоящее время этот аддитивный метод применим только к органическим соединениям.

Значения вязкостей газов, рассчитанные по этим трем методам основанным на использовании принципа соответственных состояний, сравниваются с экспериментальными значениями в табл. 9.4. Методы иллюстрируются примерами 9.3 и 9.4.

Пример 9.3. Используя корреляции, основанные на использовании принципа соответственных состояний, рассчитать вязкость двуокиси серы при низком давлении и температуре 40 °С. Критические свойства: $T_c = 430,8$ К, $P_c = 77,8$ атм, а $M = 64,063$. Экспериментальное значение равно 135 мкП.

Решение. Метод Тодога и др. $\xi = T_c^{1/6} M^{-1/2} P_c^{-2/3} = 0,0188$. По уравнению (9.4.17) при $T_r = (40 + 273,2)/430,8 = 0,727$

$$\eta\xi = (4,610)(0,727)^{0,618} - 2,04 e^{-(0,449)(0,727)} + 1,94 e^{-(4,058)(0,727)} + 0,1$$

$$\eta = \frac{2,516}{0,0188} = 134 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{134 - 135}{135} \cdot 100 = -0,7 \%$$

Метод Голубева. По уравнению (9.4.16)

$$\eta_c^* = (3,5)(64,063)^{1/2} \frac{(77,8)^{2/3}}{(430,8)^{1/7}} = 186 \text{ мкП}$$

ТАБЛИЦА 9.4. Сравнение расчетных и экспериментальных значений вязкости газов при низких давлениях

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Экспериментальное значение вязкости, мкП ² ²)	Погрешность расчета ¹⁾				
			теоретические значения ε/k и σ имеющиеся ³⁾	расчетные ⁴⁾	по методу Тодоса и Др. ⁵⁾ [Уравнение (9.4.17) — (9.4.19)]	по методу Голубева [Уравнение (9.4.14) — (9.4.16)]	по методу Райхен- берга [Уравнение (9.4.21)]
<i>Неполярные газы</i>							
Ацетон	30	102	2,4	-1,0	0,5	2,2	2,4
	101	126	0,8	-2,2	-0,8	3,3	0,7
	200	155	0,6	-2,1	-0,6	12	0,7
Бензол	28	73,2	4,0	-0,3	3,3	6,9	4,4
	100	92,5	2,6	-1,6	1,3	4,0	2,1
	200	117	2,9	-1,2	1,3	3,1	1,5
Изобутан	20	74,4	-0,8	-0,8	1,9	4,3	2,1
	60	84,5	-0,5	-0,5	2,0	3,9	1,8
	120	99,5	-0,2	-0,1	1,8	3,6	1,3
<i>n</i> -Бутан	20	73,9	-1,3	-2,4	0,5	3,0	-1,2
	60	83,9	-1,1	-2,0	0,6	2,6	-1,4
	120	99,8	-1,4	-2,5	-0,5	1,2	-2,8
1-Бутен	20	76,1	...	-1,6	1,2	3,7	1,8
	60	83,9	...	1,7	4,3	6,4	4,6
	120	99,8	...	1,1	3,2	4,9	3,1
Двухкись углерода	30	151	1,4	-0,9	1,2	2,9	
	100,5	181	2,0	1,2	2,9	7,5	
	200,1	219	2,5	3,3	4,8	19	
Сероуглерод	30	94,6	6,6	8,0	11	15	
	98,2	119	4,9	6,3	9,2	12	
	200	151	5,5	6,8	9,1	11	
Четыреххлористый углерод	125	133	-1,8	-0,6	2,1	4,6	-2,6
	200	156	-1,6	0,7	3,1	5,0	-2,1
	300	190	-1,9	2,3	4,2	6,1	-1,4
Хлор	20	133	-1,6	-1,0	1,3	3,8	
	100	168	-0,7	-0,1	1,8	3,6	
	200	209	0,3	1,4	2,9	5,8	
Циклогексан	35	72,3	-0,5	-3,5	0,0	3,4	-4,2
	77,8	81,1	1,1	-1,5	1,6	4,5	-2,8
	100	87,3	-0,3	-2,5	0,4	3,0	-4,1
	200	109	0,1	-0,2	2,2	4,1	-2,9
	300	129	-0,3	1,6	3,5	5,4	-2,0
Этан	20	90,1	1,8	0,0	1,8	3,5	-2,0
	50	99,8	1,6	0,2	1,8	3,9	-2,2
	100	114		0,2	1,7	6,1	-2,4
	250	153	0,7	0,9	2,4	23	-2,1
Этилен	-80	71,4	-7,9	-9,7	-7,4	-5,1	-5,4
	0	94,5	-1,2	-3,1	-1,4	0,2	-0,1
	50	111	-0,9	-2,7	-1,2	1,8	-0,2
	150	141	-0,8	-2,5	-1,1	10	-0,3
	250	168	-0,6	-2,3	-0,9	26	-0,4
Метан	20	109	0,7	-1,9	-0,5		
	100	133	0,6	-1,9	-0,4		
	200	160	0,4	-2,0	-0,2		

Соединение	$T, ^\circ C$	Экспериментальное значение вязкости, мкП ²)	Погрешность расчета ¹⁾				
			теоретиче- ские значе- ния e/k и σ		расчетные*)	по методу Тодоса и др. [уравнение (9.4.17) — (9.4.19)]	по методу Голубева [уравнение (9.4.14) — (9.4.16)]
			имеющиеся ³⁾	расчетные ⁴⁾			
Пентан	300	185	0,4	-2,0	-0,1		
	500	227	1,1	-1,2	0,7		
	125	91,7	0,1	-1,8	0,7	2,5	-0,8
	175	103	0,0	-1,5	0,6	2,3	-1,1
	225	114	-0,2	-1,3	0,6	2,7	-1,4
Пропан	300	130	-0,6	-1,2	0,5	4,8	-1,6
	20	80,6	0,3	-0,6	1,8	3,8	-0,6
	60	92,2	-0,9	-1,1	0,9	2,7	-1,7
	125	107	0,9	1,9	3,6	5,9	0,5
	200	125	0,4	2,4	4,0	9,7	0,7
Пропилен	275	142	-0,3	2,5	4,1	16,0	0,6
	20	84,3	-0,1	-0,3	2,1	4,1	2,4
	50	93,3	-0,4	-0,5	1,5	3,3	1,6
	150	121	-0,1	-0,3	1,3	4,6	0,9
	250	147	-0,1	-0,3	1,2	11	0,5
Двуокись серы	10	120	1,8	-2,5	0,7	3,4	
	40	135	0,3	-3,8	-1,0	1,3	
	100	163	-0,8	-4,8	-2,4	-0,7	
	300	246	-1,4	-4,7	-3,1	3,4	
	500	315	-0,5	-3,4	-2,0	21	
	700	376	0,0	-2,5	-1,2	50	
	900	432	0,2	-2,1	-0,8	93	
Толуол	60	78,9		-7,0	-3,6	-0,4	-2,3
	150	101		-6,8	-4,0	-1,8	-3,1
	250	123		-5,0	-2,7	-1,0	-2,2
Средняя погрешность			1,3	2,2	2,2	8,0	1,9
<i>Полярные газы</i>							
Ацетон	100	93,3	6,3	4,8	7,1	-3,0	2,5
	150	108	5,1	3,4	5,4	-4,9	0,5
	225	128	4,8	2,5	3,9	-6,2	-1,0
	325	153	5,1	1,5	2,7	-5,4	-2,2
Аммиак	0	90	3,8	6,6	3,7	-6,8	
	100	131	-1,0	1,9	0,5	-13	
	400	251	-8,5	-2,8	-1,8	-11	
Хлороформ	20	100	0,5	-0,5	-1,5	7,0	-1,0
	50	110	1,4	0,5	0,0	7,3	-0,4
	100	125	2,9	2,0	1,8	8,0	0,6
	200	159	2,5	2,2	1,7	7,1	-0,1
	350	208	0,5	1,1	0,5	7,8	-1,4
Этанол	110	111	0,1	-8,6	-1,7	-11	0,7
	150	123	0,1	-8,5	-0,9	-11	0,2
	200	137	0,6	-8,1	0,4	-11	0,1
	300	165	1,4	-7,1	3,0	-10	0,0

Соединение	T_c °C	Экспериментальное значение вязкости, мкП ²)	Погрешность расчета ¹⁾				
			имеющиеся ^{a)}	расчетные ^{b)}	теоретиче- ские значе- ния ϵ/k и σ	по методу Тодса и др. ^{c)} [Уравнения (9.4.17) — (9.4.19)]	по методу Голубева [Уравнения (9.4.14) — (9.4.16)]
Этилацетат	125 175 250 325	101 114 133 153	0,4 0,3 0,4 0,1	0,4 0,3 0,0 —0,8	4,0 3,4 2,5 1,3	—0,7 —1,4 —2,2 —1,9	—1,2 —2,0 —3,0 —4,1
Диэтиловый эфир	125 175 225 300	99,1 112 124 141	1,1 0,7 0,6 0,9	—0,1 —0,5 —0,5 —0,1	4,2 3,4 3,2 3,4	1,9 1,2 1,6 4,2	0,7 —0,1 —0,4 —0,3
Изопропанол	120 160 220 300	103 114 130 150	—0,1 —0,6 —0,2 1,0	—5,5 —6,1 —5,9 —5,2	4,9 5,1 6,3 8,6	—5,2 —6,3 —6,7 —5,4	4,2 3,0 2,5 2,4
Метанол	35 65 120 160 240 320	101 111 129 143 169 195	—0,7 —0,4 0,6 0,4 0,6 0,7	—13 —13 —12 —12 —12 —11	—5,2 —4,2 —2,1 —1,7 —0,2 1,4	—22 —22 —22 —22 —23 —22	2,8 2,5 2,6 1,8 1,0 0,5
Хлористый метил	20 50 80 130	106 119 129 147	—0,5 —2,1 —0,3 0,1	3,5 1,9 3,8 4,2	—0,1 2,1 —0,8 —1,5	—0,2 —2,6 —1,5 —2,1	4,1 1,8 2,9 2,1
Диметиловый эфир	20 60 120	90,9 104 123	—2,1 —2,6 —1,8	—1,1 —1,9 —1,7	—7,9 —8,9 —9,2	0,6 —0,9 —1,1	2,2 0,8 0,4
Хлористый метилен	20 100 200 300	98,5 127 160 193	3,3 3,1 4,1 5,0	5,5 5,3 5,8 5,6	3,2 3,5 3,3 2,8	7,0 5,2 4,6 5,5	7,8 6,5 5,9 5,3
Пропанол	125 200 275	104 124 144	0,2 —0,2 —0,2	—6,7 —7,1 —7,3	1,7 2,6 3,6	—5,2 —6,5 —7,1	0,8 —0,6 —1,6

Средняя погрешность 1,7 4,6 3,1 7,5 2,0

¹⁾ Погрешность = [(расч. — экспл.)/экспл.] 100%.

²⁾ Большинство экспериментальных значений было взято из работы P. M. Craven, and J. D. Lambert, Proc. R. Soc. Lond., A205: 439 (1951), а также [123].

³⁾ Для неполярных газов значения были взяты из приложения С, для полярных газов — из табл. 9.2.

⁴⁾ Для неполярных газов расчетные значения σ и ϵ/k были получены по уравнениям (2.7.2) и (2.7.3), для полярных газов использовались уравнения (9.4.8) — (9.4.10).

По уравнению (9.5.14)

$$\eta = (186) (0,727)^{0,965} = 136 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{136 - 135}{135} 100 = 0,7 \%$$

Пример 9.4. По корреляции Райхенберга уравнение (9.4.21) рассчитать вязкость ацетилена при 101 °C. Экспериментальное значение равно 126 мкП.

Решение. По табл. 9.3 имеем: $\sum_i n_i C_i = (2) (7,41) = 14,82$. Тогда,

располагая значениями $M = 26,038$ и $T_c = 308,3$ К

$$a^* = \frac{M^{1/2} T_c}{\sum_i n_i C_i} = (26,038)^{1/2} \frac{308,3}{14,82} = 106 \text{ мкП}$$

Поскольку $T_r = (101 + 273,2)/308,3 = 1,21$, по уравнению (9.4.21) получаем:

$$\eta = \frac{(106) (1,21)}{[1 + (0,36) (1,21) (1,21 - 1)]^{1/6}} = 127 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{127 - 126}{126} 100 = 0,7 \%$$

Рекомендации для расчета вязкости чистых газов при низком давлении. Неполярные газы. Если значения e/k и σ имеются в приложении С, то для расчета вязкости используются эти значения с уравнением (9.3.9). Погрешности редко превышают 1 %. Когда значения указанных параметров отсутствуют, используется метод Тодоса и др., основанный на принципе соответствующих состояний [уравнение (9.4.17)], или метод групповых составляющих Райхенберга, основанный на принципе соответствующих состояний [уравнение (9.4.21)]. Ожидаемые погрешности, однако, низкие и обычно составляют 1–3 %.

Полярные газы. Наиболее точным является уравнение (9.3.9) с интегралом столкновений, полученным по уравнению (9.4.7), значения e/k , σ и δ при этом берутся из табл. 9.2 (или могут быть получены из других аналогичных таблиц). Ожидаемая погрешность расчета находится между 1 и 3 %. Если соединение не указано в табл. 9.2, рекомендуется использовать соотношение Райхенберга совместно с табл. 9.3. Погрешности различны, но обычно они меньше 4 %.

9.5. ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

К сожалению, вязкость газовой смеси редко бывает линейной функцией состава, как это видно по рис. 9.4. Возможны даже максимумы, в которых вязкость смеси превышает значение η для любого чистого компонента, например система 4 (аммиак–водород). Однако ни об одном случае минимума вязкости не сообщалось. Тенденция, подобная той, которую проявляет система аммиак–водород, встречается наиболее часто в полярно-неполярных смесях, где вязкости чистых компонентов отличаются весьма незначительно; максимумы более ярко выражены, когда отношение молекулярных масс отличается от единицы.

Строгая кинетическая теория Чэлмена–Энскога может быть расширена для определения вязкости многокомпонентной газовой смеси при низких давлениях. Конечные выражения довольно сложны и состоят из отношения двух детерминантов, которые содержат элементы, включающие в себя мольные доли, молекулярные массы, вязкости чистых компонентов, температуру и разнообразные интегралы столкновений. Пренебрегая членами второго порядка, точное решение может быть аппроксимировано рядом как

$$\eta_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (9.5.1)$$

Рис. 9.4. Вязкости газовых смесей.

№	Система	T, K	Литература
1	Сероводород—диэтиловый эфир	331	[158]
2	Сероводород—аммиак	331	[158]
3	Метан—n-бутан	293	[117]
4	Аммиак—водород	306	[157]
5	Аммиак—метиламин	423	[31]
6	Этилен—аммиак	293	[208]

В нескольких ближайших подразделах приведены методы расчета параметров Φ_{ij} и Φ_{ji} . После определения этих параметров также нетрудно показать, что некоторые системы будут проявлять максимум вязкости. Для бинарной системы компонентов 1 и 2, ($\eta_1 > \eta_2$) максимум вязкости имеет место при некотором составе между чистым компонентом 1 и чистым компонентом 2, если (η_1/η_2) $\Phi_{12}\Phi_{21} < 1$.

Апроксимация Вильке для Φ_{ij} . Вильке [218], использовав модель, разработанную Сюзерлендом на основе кинетической теории, получил

$$\Phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{[8 (1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (9.5.2)$$

Величина Φ_{ji} находится путем перестановки индексов или

$$\Phi_{ji} = \frac{\eta_j}{\eta_i} \frac{M_i}{M_j} \Phi_{ij} \quad (9.5.3)$$

Для бинарной системы, состоящей из компонентов 1 и 2, по уравнениям (9.5.1)–(9.5.3)

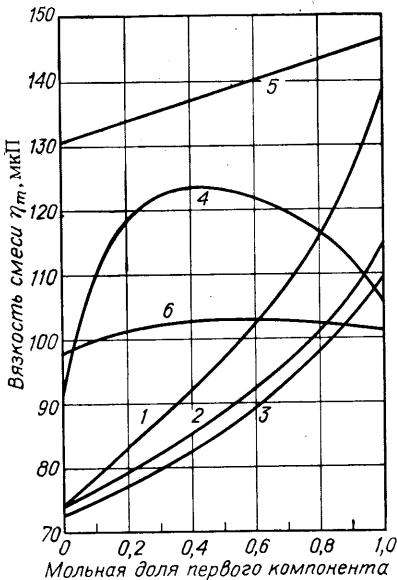
$$\eta_m = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + y_1 \Phi_{21}} \quad (9.5.4)$$

где η_m — вязкость смеси; η_1 , η_2 — вязкости чистых компонентов;

$$\Phi_{12} = \frac{[1 + (\eta_1/\eta_2)^{1/2} (M_2/M_1)^{1/4}]}{[8 (1 + (M_1/M_2))]^{1/2}}$$

$$\Phi_{21} = \Phi_{12} \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{M_1}{M_2}$$

Уравнение (9.5.1) с параметром Φ_{ij} , определяемым по уравнению (9.5.2), подвергалось широкой проверке. Вильке [218] сравнил расчетные значения с экспериментальными данными для 17 бинарных систем и нашел, что среднее отклонение составляет менее 1%; в сравнение было включено несколько случаев, когда значение η_m проходит через максимум. Многие другие исследователи тоже проверяли этот метод [5, 28, 45, 51, 71, 165, 179, 180, 196, 210, 221]. В большинстве случаев сравнивались только неполярные смеси, причем были получены очень хорошие результаты. Менее удовлетворительное соответствие отмечалось для некоторых систем, содержащих в качестве одного из компонентов водород. По данным табл. 9.5 метод Вильке приводит к вязкостям, большим, чем экспериментальные, для системы H_2-N_2 и меньшим, чем экспериментальные, для системы



H_2-NH_3 . Гуараиа и др. [84] нашли, что этот метод дает завышенные значения вязкости также для системы H_2-O_2 , но вполне точен в случае H_2-CO_2 . Аппроксимация Вильке оказалась надежной даже для газовой смеси двух полярных алифатических спиртов [172]. Особой осторожности требуют те случаи, когда $M_i \gg M_j$ и $\eta_i \gg \eta_j$. Без учета таких случаев сравнение экспериментальных и расчетных значений в табл. 9.5 показывает, что ошибки обычно меньше 2 %. Для смесей, включающих в себя водород или гелий как один из компонентов, Райхенберг разработал более точную, хотя и более сложную, корреляцию.

Пример 9.5. Кестин и Ята [117] сообщают, что вязкость смеси метана и *n*-бутана составляет 93,35 мкП при 20 °C, когда мольная доля *n*-бутана равна 0,303. Сравнить этот результат со значением, рассчитанным по методу Вильке. Для метана и *n*-бутана те же авторы приводят вязкости 109,4 и 72,74 мкП, соответственно.

Решение. Допустим, что 1 относится к метану, а 2 к *n*-бутану: $M_1 = 16,043$ и $M_2 = 58,124$. Тогда

$$\Phi_{12} = \frac{[1 + (109,4/72,74)^{1/2} (58,124/16,043)^{1/4}]^2}{[8(1 + 16,043/58,124)]^{1/2}} = 2,268$$

$$\Phi_{21} = 2,268 \cdot \frac{72,74}{109,4} \cdot \frac{16,043}{58,124} = 0,416$$

$$\eta_m = \frac{(0,697)(109,4)}{0,697 + (0,303)(2,268)} + \frac{(0,303)(72,74)}{0,303 + (0,697)(0,146)} = 92,26 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{92,26 + 93,35}{93,35} 100 = -1,2 \%$$

Аппроксимация Хернинга и Ципперера для Φ_{ij} . В качестве аппроксимирующего выражения для Φ_{ij} предложено [92] следующее:

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/2} = \frac{1}{\Phi_{ij}} \quad (9.5.5)$$

На рис. 9.5 сплошная линия построена по значениям Φ_{ij} , определенным с помощью уравнения (9.5.2) для веществ, указанных в табл. 9.5, а также для системы $\text{CH}_4-\text{n-C}_4\text{H}_{10}$, рассмотренной в примере 9.5. Хотя значения Φ_{ij} , найденные по уравнению (9.5.5), плохо совпадают со значениями Φ_{ij} , рассчитанными по методу Вильке, имеет место достаточно заметное соответствие между сплошной и штриховой линиями. Уравнение сплошной линии:

$$\Phi_{12} \text{ (Вильке)} =$$

$$= 1,45 \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} - 0,505 \quad (9.5.6)$$

Это простое соотношение неприменимо для систем, содержащих водород, например H_2-NH_3 или H_2-N_2 [для последней системы $(M_{\text{N}_2}/M_{\text{H}_2})^{1/2} = 3,72$, $\Phi_{\text{H}_2-\text{N}_2} = 1,9$], но ведь возможны системы, для которых как раз ни аппроксимация Вильке, ни аппроксимация Хернинга и Ципперера не являются особенно точными. Для остальных проверенных случаев, представ-

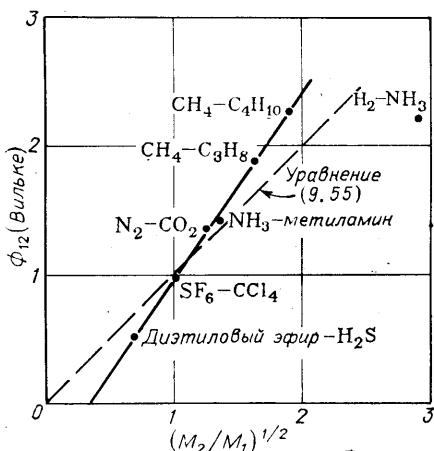


Рис. 9.5. Влияние молекулярной массы на Φ_{12} .

ленных в табл. 9.5, уравнение (9.5.5) оказывается вполне надежным. По-видимому, многочисленные комплекты Φ_{ij} - Φ_{ji} удовлетворяют требованиям для использования в уравнении (9.5.1).

Пример 9.6. Повторить пример 9.5, используя аппроксимацию Хернинга и Чипперера для Φ_{ij} .

Решение. Как и ранее, пусть метан будет компонентом 1, а *n*-бутан компонентом 2. Тогда

$$\Phi_{12} = \left(\frac{58,124}{16,043} \right)^{1/2} = 1,903; \quad \Phi_{21} = \Phi_{12}^{-1} = 0,525$$

$$\eta_m = \frac{(0,697)(109,4)}{0,697 + (0,303)(1,903)} + \frac{(0,303)(72,74)}{0,303 + (0,697)(0,525)} = 92,8 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{92,82 - 93,35}{93,35} 100 = -0,6 \%$$

Аппроксимация Брокая для Φ_{ij} . В особенноном полном исследовании вязкостей газовых смесей Брокай [25, 26] предложил определять Φ_{ij} как

$$\Phi_{ij} = \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} S_{ij} A_{ij} \quad (9.5.7)$$

а Φ_{ji} — путем перестановки индексов. Член уравнения (9.5.7) S_{ij} принимается равным единице, если компоненты *i* и *j* — неполярные газы. Для полярных газов определение S_{ij} обсуждается ниже. Член A_{ij} является функцией только отношений молекулярных масс компонентов, т. е.

$$A_{ij} = m_j M_{ij}^{-1/2} \left[1 + \frac{M_{ij} - M_{ij}^{0,45}}{2(1 + M_{ij}) + \frac{(1 + M_{ij}^{0,45})m_{ij}^{-1/2}}{1 + m_{ij}}} \right] \quad (9.5.8)$$

где

$$m_{ij} = \left[\frac{4}{(1 + M_{ij}^{-1})(1 + M_{ij})} \right] \quad (9.5.9)$$

$$M_{ij} = \frac{M_i}{M_j} \quad (9.5.10)$$

Величина A_{ij} легко находится машинным расчетом. Она представлена также как функция M_i/M_j на рис. 9.6 и 9.7. Кроме того, значение A_{ij} может быть опре-

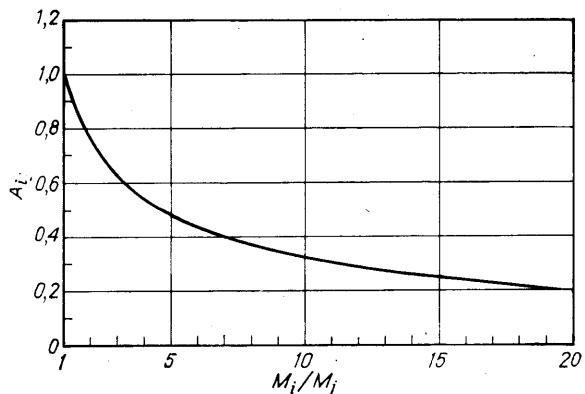


Рис. 9.6. Значения A_{ij} для $1 < M_i/M_j < 20$.

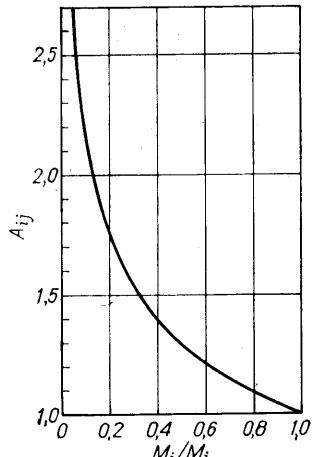


Рис. 9.7. Значения A_{ij} для $0,05 < M_i/M_j < 1$.

364 ТАБЛИЦА 9.5. Сравнение расчетных и экспериментальных значений вязкости бинарных газовых смесей

Давление близко к атмосферному

Система	$T, ^\circ\text{C}$	Мольная доля первого компонента	Эксперимен- тальное значение вязкости, мкП	Литература	Отклонение ¹⁾ значений, рассчитанных по методу				
					Вильке	Хернинга и Ципперера	Дина и Стила	Брокая	
Водород—азот	100	0,0	210,1	[157, 207]					
		0,202	205,8		1,4	-1,2	²⁾	2,5	
		0,490	190,3		5,6	-1,0		8,6	
		0,800	152,3		12,0	-2,0		16,0	
		1,0	104,2						
Метан—пропан	25	0,0	81,0	[14]					
		0,2	85,0		-0,4	-0,2	3,9	-0,6	
		0,4	89,9		-0,8	-0,7	3,3	-0,7	
		0,6	95,0		-0,4	-0,2	3,0	1,4	
		0,8	102,0		-0,6	-0,5	1,0	0,8	
	225	1,0	110,0				-1,8		
		0,0	131,0	[14]					
		0,2	136,0		0,0	0,0	2,1	0,6	
		0,4	142,0		0,0	-0,5	3,5	1,0	
		0,6	149,0		0,0	-0,6	4,0	1,2	
	30	0,8	157,0		0,0	-0,3	3,3	1,1	
		1,0	167,0				0,0		
Шестихлористая се- ра—четыреххлористый углерод		0,0	176,7	167					
		0,246	164,3		4,8	4,9	4,4	4,8	
		0,509	161,5		3,4	3,9	5,9	3,8	
		0,743	159,9		2,3	2,3	5,7	2,2	
		1,0	159,0				5,2		

Азот—двуокись угле-	20	0,0	146,6	112		0,2	
рода		0,213	153,5		—1,3	—1,1	—1,9
		0,495	161,8		—1,8	—1,5	—3,0
		0,767	172,1		—2,7	—2,6	—3,4
		1,0	175,8			—0,1	
Водород—аммиак	33	0,0	105,9	157			
		0,323	120,0		—9,7	—13,0	²⁾ —4,5
		0,464	122,4		—10,9	—16,0	—4,1
		0,601	123,8		—12,0	—19,0	—4,2
		0,805	118,4		—10,8	—18,0	—3,7
		1,0	90,6				
Диэтиловый эфир—	58	0,0	137,9	158		—4,3	
сероводород		0,198	116,0		—0,3	4,2	—2,1
		0,500	96,8		—2,8	3,2	1,0
		0,796	83,5		—3,5	0,1	5,4
		1,0	74,2			11,0	
Аммиак—метиламин	150	0,0	130,7	31			
		0,25	134,5		—0,3	—0,6	²⁾ 0,0
		0,75	142,2		—0,3	—0,6	0,2
		1,0	146,0				
	400	0,0	204,8	31			
		0,25	212,8		—0,7	—0,8	²⁾ —0,3
		0,75	228,3		—0,7	—0,7	—0,1
		1,0	236,0				

¹⁾ Отклонение = [(расч. — эксп.)/эксп.] 100%.

²⁾ Метод неприменим для систем, содержащих водород или полярные соединения.

делено по номограммам, представленным Брокау [25, 26]. Выражение для аппроксимации A_{ij} имеет вид

$$A_{ij} = \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{-0.37} \quad \text{при } 0,4 < \frac{M_i}{M_j} < 1,33$$

и дает отклонения менее 1 % в указанном диапазоне отношений молекулярных масс.

Для смесей, содержащих полярные газы, необходимо знать параметры δ и T^* . Величина δ была определена уравнением (9.4.6), а значения δ могут быть найдены в табл. 9.2 или рассчитаны по уравнению (9.4.10). Параметр T^* равен kT/e . Значения e для многих полярных веществ также приведены в табл. 9.2. Кроме того, e можно рассчитать, исходя из уравнения (9.4.9). Для полярных газов

$$S_{ij} = S_{ji} = \frac{1 + (T_i^* T_j^*)^{1/2} + (\delta_i \delta_j / 4)}{[1 + T_i^* + (\delta_i^2 / 4)]^{1/2} [1 + T_j^* + (\delta_j^2 / 4)]^{1/2}} \quad (9.5.12)$$

Уравнение (9.5.12) следует применять только в том случае, когда δ_i или $\delta_j > 0,1$. Если и δ_i и δ_j меньше 0,1, то $S_{ij} = S_{ji} = 1,0$.

В табл. 9.5 показаны отклонения расчетных значений вязкости нескольких смесей. Ошибки подобны тем, которые получаются по методу Вильке, хотя для смесей, содержащих полярные компоненты, метод Брокау аппроксимации a_{ij} определено лучше. Значительно большее число систем сравнивал Брокау, и для разнообразных неполярных и полярных смесей ошибки в основном составляли менее 2 %. Пример расчета для тройной смеси дан ниже.

Пример 9.7. Рассчитать вязкость тройной системы, содержащей 0,494 мол. доли хлорметана, 0,262 мол. доли двуокиси серы и 0,244 мол. доли диметилового эфира. Температура 80 °C. Экспериментальное значение равно 131,9 мкП [41].

Решение. Вязкости чистых компонентов при этой температуре приведены ниже. Кроме того, даны значения δ и e/k , взятые из табл. 9.2, и значения T^* , вычисленные по уравнению $T^* = kT/e$, при $T = 353,2$.

Компонент	M	δ	$e/k, \text{ К}$	T^*	$\eta, \text{ мкП}$
Хлористый метил	50,488	0,5	414	0,853	127,8
Двуокись серы	64,063	0,42	347	1,018	152,3
Диметиловый эфир	46,069	0,19	432	0,817	109,8

При этих значениях факторы S_{ij} находятся по уравнению (9.5.12). Например, если i — хлорметан, а j — двуокись серы, то

$$S_{ij} = \frac{1 + [(0,853)(1,018)]^{1/2} + [(0,5)(0,42)/4]}{[1 + 0,853 + (0,5)^2/4]^{1/2} [1 + 1,018 + (0,42)^2/4]^{1/2}} = 1,00.$$

Другие значения S_{ij} представлены ниже. Значения A_{ij} находятся по уравнению (9.5.8).

i	j	$\frac{M_i}{M_j}$	A_{ij}	S_{ij}	Φ_{ij}
Хлористый метил	Двуокись серы	0,788	1,095	1,00	0,916
Двуокись серы	Хлористый метил	1,269	0,909	1,01	1,092
Хлористый метил	Диметиловый эфир	1,096	0,964	0,993	1,079
Диметиловый эфир	Хлористый метил	0,912	1,036	0,993	0,927
Двуокись серы	Диметиловый эфир	1,390	0,875	0,995	1,178
Диметиловый эфир	Двуокись серы	0,719	1,133	0,995	0,849

По уравнению (9.5.1)

$$\eta_m = \frac{(0,494) (127,8)}{(0,494) + (0,262) (1,013) + (0,244) (1,033)} + \\ + \frac{(0,262) (152,3)}{(0,262) + (0,494) (1,003) + (0,244) (1,026)} + \\ + \frac{(0,244) (109,8)}{(0,244) + (0,494) (0,954) + (0,262) (0,957)} = 130 \text{ мкП}$$

Погрешность = $\frac{130 - 132}{132} 100 = -1,5\%$

Корреляции, основанные на использовании принципа соответственных состояний. Несколько таких корреляций описано в разделе 9.4. Они предназначены для расчета вязкостей чистых газов, но могут быть применены и к газовым смесям, если вместо M , P_c и T_c использовать значения этих величин для смесей. Например, Дин и Стил [53] предложили по существу такое же уравнение, как (9.4.17):

$$\eta_m \xi_m = \begin{cases} (3,40) T_{r_m}^{8/9} & \text{при } T_{r_m} \leqslant 1,5 \\ (16,68) (0,1338 T_{r_m} - 0,0932)^{5/9} & \text{при } T_{r_m} > 1,5 \end{cases} \quad (9.5.13)$$

где η_m — вязкость смеси, мкП;

$$\xi_m = \frac{T_{c_m}^{1/6}}{P_{c_m}^{2/3} \left(\sum_i y_i M_i \right)^{1/2}} \quad (9.5.14)$$

$$T_{r_m} = \frac{T}{T_{c_m}}$$

Значения T_{c_m} и P_{c_m} определяются по правилам Праусница и Ганна для смесей [уравнения (4.2.1) и (4.2.2)]. Для неполярных систем, приведенных в табл. 9.5, метод Дина и Стила дает хорошие результаты, но погрешность его обычно выше, чем методик Вильке или Брокая. Отсутствует также возможность применения значений вязкости чистых компонентов, если бы они имелись в распоряжении. Аналогичным образом для смесей могли бы быть применены и другие методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний. Юн и Тодос [222], а также Хаттикудур и Тодос [90] предложили иные пути определения ξ_m как для неполярных, так и для полярных газовых смесей. Ни один из указанных методов не оказался, однако, таким точным и таким общим, как тот, который использует уравнение (9.5.1) с надежно определенным значением Φ_{ij} .

Другие методы расчета вязкости газовой смеси при низком давлении. Странк и др. [196, 197] предложили использовать уравнение (9.5.1), причем указали особые комбинационные правила для определения σ и $\Omega_v (T_m^*)$ как функций состава. Этот метод прост и представляет интерес, однако он применим только для неполярных смесей и точность его аналогична точности метода Вильке. Саксена с сотрудниками [83, 178, 205] также использовали уравнение (9.5.1) как исходное для разработки корреляции, но требовалось по крайней мере одно значение вязкости смеси, чтобы рассчитать другие. Хорошие результаты обычно получались, если такая вязкость смеси вводилась в расчет. Опубликованы также другие модификации уравнения (9.5.1).

Рекомендации: вязкость газов при низком давлении. Уравнение (9.5.1) нужно использовать с параметром Φ_{ij} , рассчитанным или по уравнению Вильке (9.5.2), или по уравнению Брокая (9.5.7). Последнее из них, вероятно, более предпочтительно, если какой-либо компонент смеси является полярным газом; правда, оно и несколько сложнее. Дипольные моменты полярных компонентов должны быть известны. Для неполярных смесей погрешность расчета обычно составляет менее 2—3 %. Для смесей полярных компонентов и неполярных компонентов с полярными погрешность редко превышает 3—4 %. Определенные проблемы вызывают системы, проявляющие максимум вязкости. Такие максимумы обнаруживаются в бинарных системах с $(\eta_1/\eta_2) \Phi_{12}\Phi_{21} < 1$ и если $\eta_1 > \eta_2$.

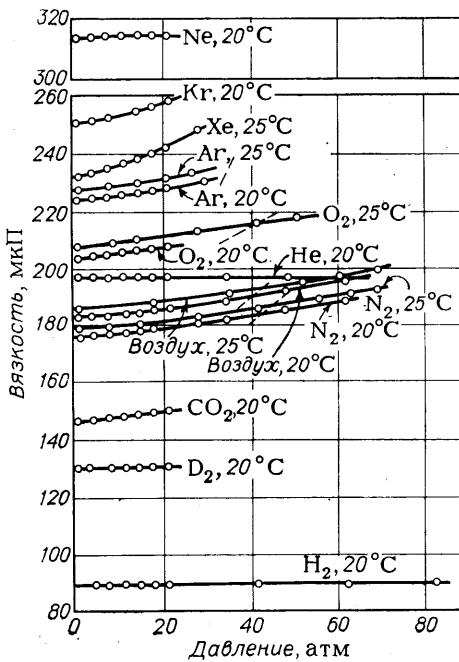


Рис. 9.8. Вязкость газов при низком приведенном давлении или высокой приведенной температуре [113].

9.6. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ЧИСТЫХ ГАЗОВ

Вязкость газов сильно зависит от давления только в некоторых областях давления и температуры. Обычно изменения давления не существенны при очень высоких приведенных температурах или низких приведенных давлениях. На рис. 9.8. даны экспериментальные значения вязкости некоторых газов, сообщаемые Кестином и Лайденфростом [113]. Для газов при приведенной температуре значительно выше единицы влияние давления на вязкость мало. Заметно возрастает вязкость ксенона с увеличением давления при 25 °C ($T_r = 1,03$). В случае CO₂ ($T_r = 0,96$) наиболее высокое давление, для которого имеются данные, равно 20 атм, т. е. $P_r = 0,27$; это, однако, низкое приведенное давление. При несколько более высоких давлениях следует

ожидать резкого возрастания вязкости. На вязкости н-бутана. Ясно, что вблизи линии насыщения паров и критической точки давление оказывает значительное влияние на вязкость.

Влияние давления, может быть, лучше всего отражает рис. 9.10, который, хотя и приблизительно, показывает ход изменения вязкости как с давлением, так и с температурой. Этот рисунок будет обсуждаться позднее; сейчас необходимо лишь заметить, что вязкость дана в приведенном виде, т. е. делится на значение вязкости в критической точке (η/η_c). Нетрудно установить, что при низких приведенных давлениях, за исключением области, близкой к состоянию насыщенного пара, влияние давления невелико. Более низкий предел кривых P_r , свидетельствует о состоянии разбавленного газа, описанного в разделе 9.4. В таком состоянии газа вязкость возрастает с температурой. При высоких приведенных давлениях видно, что имеется широкий диапазон температур, где η уменьшается с температурой. В этой области поведение вязкости близко воспроизводит жидкое состояние, и, как хорошо показано на рис. 9.12, возрастание температуры приводит к снижению вязкости. Наконец, при очень высоких приведенных температурах опять проявляется, но малое, влияние давления на вязкость и $d\eta/dT > 0$. Эта последняя область характерна для многих «постоянных» газов, перечисленных на рис. 9.8.

Чайлдс и Хэнли [43] вывели критерии, которые показывают, будет или нет влияние давления значительным. Их результаты суммированы в приближенном виде на рис. 9.11. При любых данных приведенных температуре и давлении можно определить, будет ли газ «разбавленным» (т. е. таким, для которого применимы уравнения, рассмотренные в разделе 9.4) или плотным (т. е. таким, для которого должна применяться поправка на давление). Разделяющая линия расположена таким образом, что необходимая коррекция плотного газа составляет 1 % или менее. Геллоувей и Сейдж [67] рассматривают влияние давления, близкого к атмосферному.

Существует также предел давления, ниже которого уравнения потоков должны быть модифицированы, когда употребляются вязкости газов, обсуждаемые в разделе 9.4. Это необходимо не вследствие изменения самой вязкости,

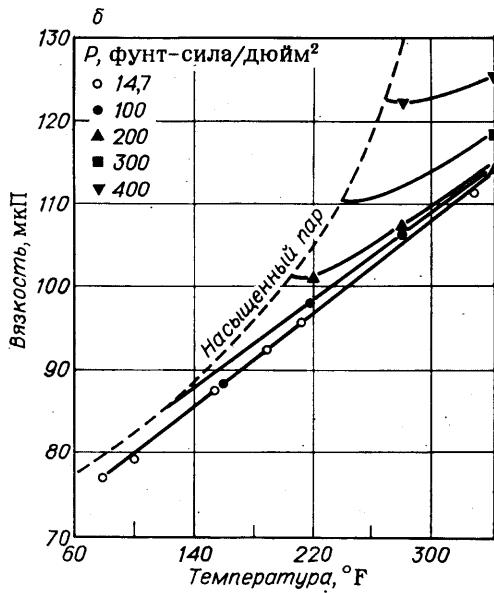
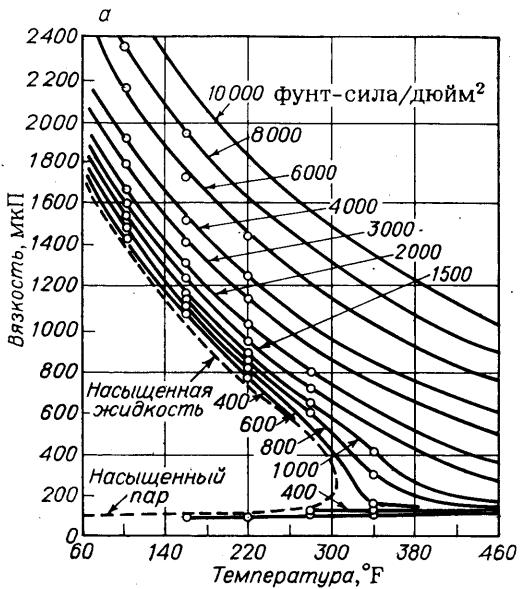


Рис. 9.9. Зависимость вязкости η -бутана от температуры при различных давлениях (а) и при низких давлениях (б) [55].

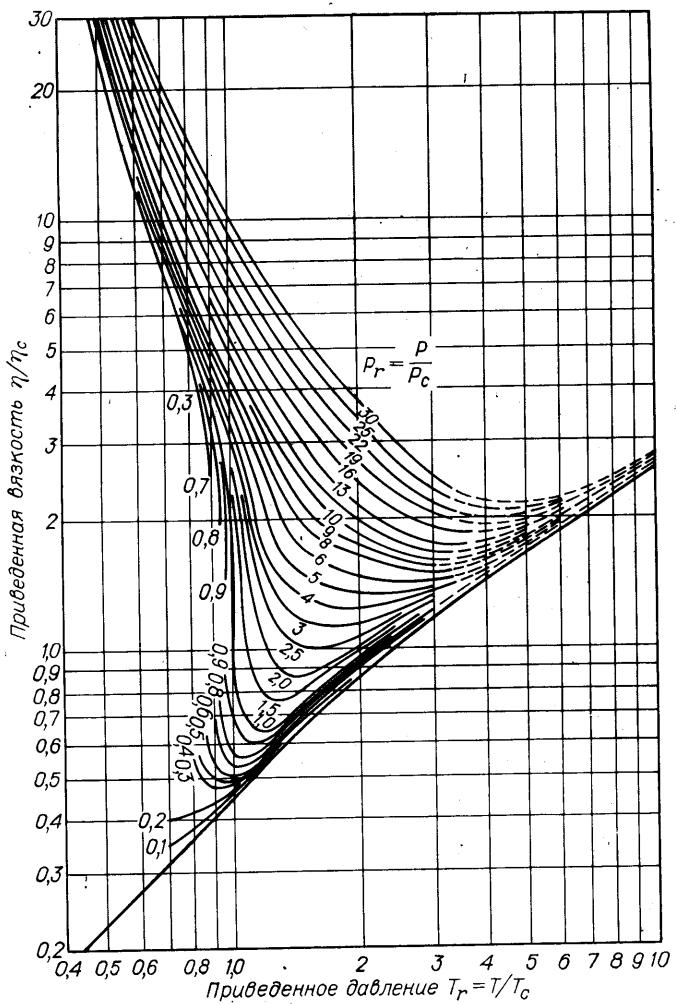


Рис. 9.10. Обобщенная диаграмма приведенной вязкости [209].

а так как допущение о том, что поток не скользит по стенкам канала, не имеет силу при очень низких давлениях.

Например, уравнение Пуазейля для изотермического потока газа в круглой трубе может быть записано в виде

$$q = F \frac{\pi r_w^4 (P_1^2 - P_2^2)}{16\eta L P_0} \quad (9.6.1)$$

где r_w — радиус трубы длиною L , см; P_1, P_2 — давление на двух концах трубы, дин/см²; q — объемная скорость потока, измеренная при некотором давлении P_0 , см³/с.

Коэффициент F равен единице при обычных давлениях, но увеличивается с возрастанием отношения средней длины свободного пробега молекул к радиусу трубы и может достигать значений 1000 и более для потока в мелких капиллярах.

Рис. 9.11. Области приведенных давления и температуры для разделения разбавленных и плотных газов.

при очень низком давлении. Поправочный коэффициент F появляется вследствие влияния стенок канала, хотя можно сказать, что вязкость уменьшается с эффективной вязкостью η/F . Значение F меньше 1,1, если $(\eta/r_w P_m) (M/RT)^{-1/2}$ меньше приблизительно 0,3 [29]. Здесь P_m — среднее арифметическое P_1 и P_2 . При использовании указанных выше единиц R будет равно $8,314 \cdot 10^7$; 1 мкм рт. ст. = 1,33 дин/см².

Теория плотных газов Энскога. Одна из очень многих теоретических попыток предсказать влияние давления на вязкость газов принадлежит Энскогу. Его теория подробно изложена в работе Чэпмена и Каулинга [43]. Теория была применена также к коэффициентам диффузии плотного газа, объемным вязкостям и, для одноатомных газов, теплопроводностям. Она основана на допущении, что газ состоит из плотных, твердых сфер и ведет себя подобно системе твердых сфер, имеющей низкую плотность, за исключением того, что все явления происходят при более высокой скорости вследствие большей степени столкновений. Возрастание степени столкновений пропорционально функции радиального распределения χ . Уравнение Энскога для сдвига вязкости

$$\frac{\eta}{\eta^\circ} = \chi^{-1} + 0,8b_0\rho + 0,761\chi(b_0\rho)^2 \quad (9.6.2)$$

где η — вязкость, мкП; η° — вязкость при низком давлении, мкП; $b_0 = \frac{2}{3}\pi N_0 \sigma^3$ — объем твердых сфер, см³/моль; N_0 — число Авогадро; σ — диаметр твердых сфер, Å; ρ — мольная плотность; χ — функция радиального распределения.

В модели Энскога отсутствует корреляция между последовательными столкновениями, хотя это упрощение вносит, по-видимому, малую ошибку, за исключением случая высоких плотностей [4].

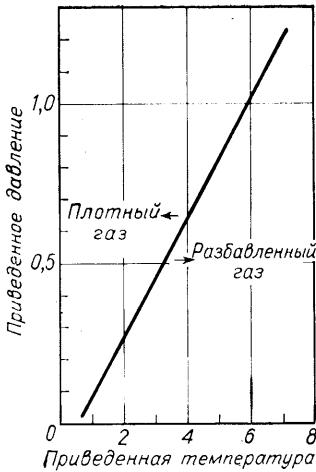
Когда χ и b_0 определены по экспериментальным данным, уравнение Энскога обычно коррелирует вязкости плотного газа достаточно хорошо. Использовать уравнение (9.6.2) можно, разумеется, только располагая значением χ . Часто для этого обращаются к уравнению состояния, использующему модуль Энскога $b_{0\chi}$ [88], и тогда путем несложного дифференцирования этот модуль может быть выражен в терминах термического давления $(\partial P/\partial T)_v$. Отношение вязкостей η/η° затем коррелируют непосредственно термическим давлением [52, 76, 124, 125].

В других случаях отношение η/η° просто представляют в виде степенного ряда с плотностью в качестве независимой переменной, т. е.

$$\frac{\eta}{\eta^\circ} = 1 + b\rho + c\rho^2 + \dots \quad (9.6.3)$$

где b, c, \dots — зависящие от температуры коэффициенты. Предложены методики расчета этих коэффициентов [89, 175, 185]. Обычно они проявляют только слабую зависимость от температуры, но являются функциями состава [215]. Корреляция Кореманса и Беенаккера [49], пожалуй, наиболее удобна в использовании. Это обсуждается в работе [173].

Корреляции, основанные на понятии остаточной вязкости. Тогда как теория Энскога [уравнение (9.6.2)] предполагает, что отношение вязкостей η/η° может быть скоррелировано с плотностью и, пожалуй, температурой, сейчас доказано, что более удобно использовать функцию остаточной вязкости $\eta - \eta^\circ$, где η — вязкость плотного газа, а η° — вязкость разбавленного газа при той же температуре. Значение η° следует находить на основании данных при низком давлении или по



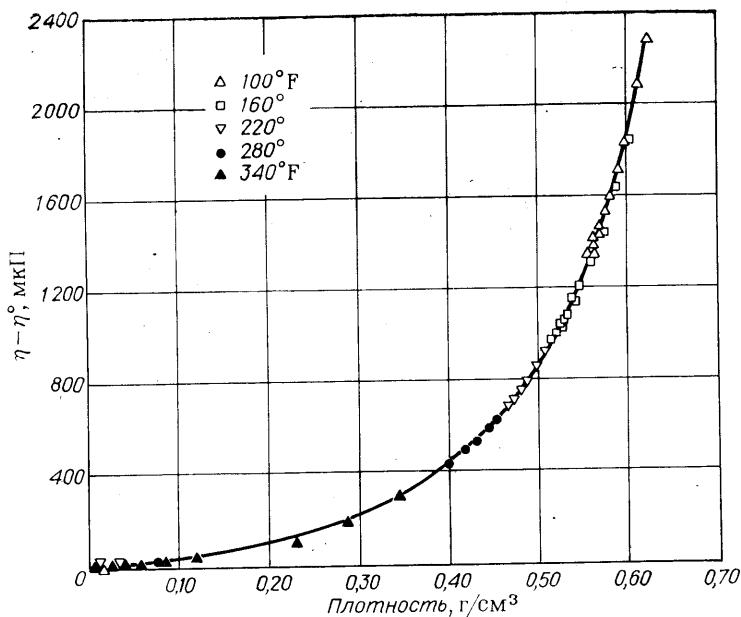


Рис. 9.12. Зависимость остаточной вязкости η -бутана от плотности [55].

расчетной методике, описанной в разделе 9.4. Чтобы показать обычный способ введения функции остаточной вязкости, дан рис. 9.12. Здесь остаточная вязкость η -бутана представлена как функция плотности [55]. Единственная кривая содержит по существу все данные, представленные раньше на рис. 9.9. Обратим внимание на то, что не заметно никакого специфического влияния температуры в пределах указанного диапазона. При наиболее высокой плотности (0,6 г/см³) приведенная плотность ρ/ρ_c равна 2,63. Имеются аналогичные графики для многих иных веществ, например для Не, воздуха, O₂, N₂, CH₄ [114], амиака [36, 182], инертных газов [181], двухатомных газов [20], двуокиси серы [183], CO₂ [110], водяного пара [115] и различных углеводородов [34, 56, 73, 191, 192]. Другие авторы также продемонстрировали применимость корреляций остаточная вязкость — плотность [57, 76, 89, 115, 174, 190]. При таком успехе, достигнутом для чистых веществ, логично было бы предпринять попытку обобщить этот тип корреляции. Тем не менее наиболее точный метод приведен ниже [уравнения (9.6.4)–(9.6.8)].

Неполярные газы [108]. Для неполярных газов

$$[(\eta - \eta^{\circ}) \xi + 1]^{0.25} = 1,0230 + 0,23364 \rho_r + 0,58533 \rho_r^2 - 0,40758 \rho_r^3 + \\ + 0,093324 \rho_r^4 \quad (9.6.4)$$

Здесь η — вязкость плотного газа, мкП; η° — вязкость газа при низком давлении, мкП; $\rho_r = \rho/\rho_c = V_c/V$ — приведенная вязкость газа; $\xi = T_c^{1/6}/M^{1/2}P_c^{2/3}$, где критическая температура T_c выражена в кельвинах, а критическое давление P_c — в физических атмосферах; M — молекулярная масса.

Эта корреляция опубликована Джосси, Стилом и Тодосом и применима в диапазоне $0,1 \leq \rho_r < 3$. Значения критического объема V_c табулированы в приложении А.

Полярные газы [195]. Для полярных газов

$$(\eta - \eta^{\circ}) \xi = 1,656 \rho_r^{1.111}; \quad \rho_r \leq 0,1 \quad (9.6.5)$$

$$(\eta - \eta^{\circ}) \xi = 0,0607 (9,045 \rho_r + 0,63)^{1.739}; \quad 0,1 \leq \rho_r \leq 0,9 \quad (9.6.6)$$

$$\lg \{4 - \lg [(\eta - \eta^{\circ}) \xi]\} = 0,6439 - 0,1005 \rho_r - \Delta; \quad 0,9 \leq \rho_r < 2,6 \quad (9.6.7)$$

где

$$\Delta = \begin{cases} 0; & 0,9 \leq \rho_r < 2,2 \\ (4,75) (10^{-4}) (\rho_r^3 - 10,65)^2; & 2,2 < \rho_r < 2,6 \end{cases} \quad (9.6.8)$$

Кроме того, $(\eta - \eta^{\circ}) \xi = 90,0$ и 250 при $\rho_r = 2,8$ и $3,0$, соответственно.

Обсуждение. Соотношения (9.6.4)–(9.6.8) представлены на рис. 9.13 и 9.14. Хотя имеет место некоторый разброс, результаты удивительно хорошие. Нетрудно заметить, что вязкостная группа очень чувствительна к приведенной плотности ρ_r , при высоких ее значениях. Отсутствие какого-либо отдельного влияния температуры критиковалось Роджерсом и Бриквуде [174], которые высказали предположение, что, поскольку температура газа уменьшается в направлении насыщения, величина $(\eta - \eta^{\circ}) \xi$ становится функцией температуры и плотности. Старлинг и Эллингтон также нашли, что это справедливо для этана [191], но другие данные по этану, сообщаемые Кармайклом и Сейджем [34] не показывают такого температурного влияния. Несомненно, эти корреляции — только приближенные, но они достаточно точны и просты в использовании. Данные о вязкости должны обычно определяться так, как указано в гл. 3. Вероятно, $(\eta - \eta^{\circ}) \xi$ можно было бы отнести к некоторой другой функции плотности, но достигалась бы меньший успех [73, 125], чем при использовании приведенной плотности.

Следует заметить, что если бы такие корреляции вязкости, как показано на рис. 9.12–9.14, были характерны, то отсутствие температурной зависимости

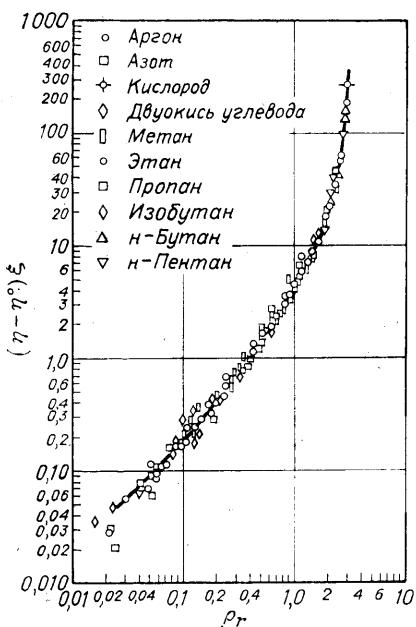


Рис. 9.13. Соотношение между $(\eta - \eta^{\circ}) \xi$ и ρ_r для неполярных веществ [108].

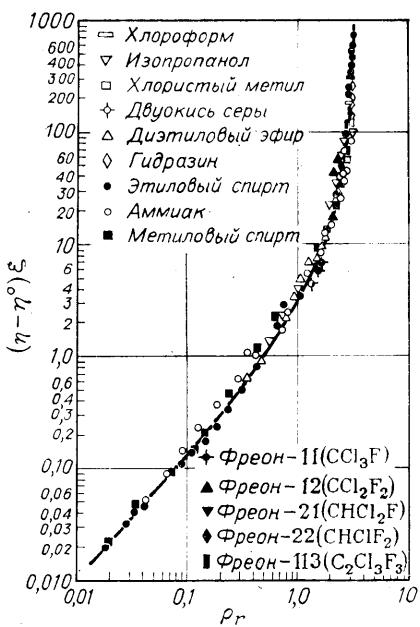


Рис. 9.14. Соотношение между $(\eta - \eta^{\circ}) \xi$ и ρ_r для полярных веществ [195].

должно бы показывать, что теорию Энскога [уравнение (9.6.2)] также нельзя применять.

В табл. 9.6 представлены некоторые значения вязкостей плотных газов, рассчитанные по уравнениям (9.6.4)–(9.6.7). Соответствие между экспериментальными и расчетными значениями вязкостей приемлемое. Вообще погрешности обычно не превышают 10–15 %.

Пример 9.8. Рассчитать вязкость аммиака при 171 °C и 136 атм. Экспериментальное значение равно 197 мкП [36].

Решение. Аммиак — полярный газ, поэтому должны использоваться уравнения (9.6.5)–(9.6.7). Однако сначала нужно определить приведенную вязкость. Из приложения А имеем: $T_c = 405,6$ К; $P_c^f = 113$ атм; $V_c = 72,5$ см³/моль; $\omega = 0,250$. Таким образом, $T_r = 444/405,6 = 1,09$, $P_r = 136/111,3 = 1,22$. Коэффициент скимаемости рассчитывается по корреляции Питцера [уравнение (3.3.1)] с $Z^{(0)}$ и $Z^{(1)}$, определенными по табл. 3.1 и 3.2: $Z^{(0)} = 0,558$; $Z^{(1)} = 0,096$. Тогда $Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0,558 + (0,250)(0,096) = 0,582$ и

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c} = \rho V_c = \frac{PV_c}{ZRT} = \frac{(136)(72,5)}{(0,582)(82,07)(444)} = 0,485$$

Должно использоваться уравнение (9.6.6). Значение ξ определяется как $T_c^{1/6}/M^{1/2}P_c^{2/3} = (405,6)^{1/6}/(17,0)^{1/2}(111,3)^{2/3} = 0,0285$. Значение η° равно 157 мкП. Тогда

$$(\eta - 157)(0,0285) = 0,0607 [(9,045)(0,485) + 0,63]^{1,739}$$

$$\eta = 192 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{192 - 197}{197} 100 = -2,5 \%$$

Корреляции, основанные на отношениях вязкости. Многие исследователи предположили, что вязкость плотного газа может быть выражена как η/η_c , η/η_c° или η/η° , и это соотношение коррелировали либо с T_r и P_r , либо с другими приведенными свойствами типа волюметрических [9, 13, 20, 22, 28, 38, 39, 47–49, 68, 76, 81, 131, 132, 176, 181]. В этих отношениях η_c — истинная вязкость в критической точке, η_c° — вязкость при низком давлении и критической температуре T_c , η° — вязкость при низком давлении и температуре системы. Примером таких корреляций является рис. 9.10. Чтобы использовать этот рисунок, нужно знать значение η_c . По уравнению (9.4.17) при $T_r = 1$ получаем $\eta_c\xi = 3,44$. Кроме того, из уравнения (9.6.4), для критической точки $\rho_r = 1$, $(\eta_c - \eta_c^\circ)\xi = 4,45$. Таким образом, $\eta_c\xi = 3,44 + 4,45 = 7,89$, что очень близко к значению 7,77, рекомендованному Уехарой и Ватсоном [209] в 1944 г.¹⁾

Райхенберг [170a] разработал более точную корреляцию для η/η° , которая, как сказано, применима к полярным и неполярным газам. Расчетное уравнение имеет вид

$$\frac{\eta}{\eta^\circ} = 1 + (1 - 0,45 q) \frac{AP_r^{1,5}}{BP_r + (1 + CP_r^D)^{-1}} \quad (9.6.9)$$

Константы A , B , C и D , как показано ниже, являются функциями приведенной температуры T_r :

$$A = \frac{\alpha_1}{T_r} \exp \alpha_2 T_r^{-\alpha_3}; \quad B = A (\beta_1 T_r - \beta_2)$$

$$C = \frac{\gamma_1}{T_r} \exp \gamma_2 T_r^{-\gamma_3}; \quad D = \frac{\delta_1}{T_r} \exp \delta_2 T_r^{-\delta_3}$$

1) Джосси и др. [108] в их корреляции показывают, что $(\eta_c - \eta_c^\circ)\xi$ ближе к 4,3, чем 4,45, как найдено из уравнения (9.6.4). Таким образом, соответствие почти точное.

$$\alpha_1 = 1,9824 \cdot 10^{-3}; \quad \alpha_2 = 5,2683; \quad \alpha_3 = 0,5767$$

$$\beta_1 = 1,6552; \quad \beta_2 = 1,2760$$

$$\gamma_1 = 0,1319; \quad \gamma_2 = 3,7035; \quad \gamma_3 = 79,8678$$

$$\delta_1 = 2,9496; \quad \delta_2 = 2,9190; \quad \delta_3 = 16,6169$$

$$q = \frac{668 (\mu_p)^2 P_c}{T_c^2}$$

где μ_p выражено в дебаях, P_c — в физических атмосферах и T_c — в кельвинах. Для неполярных веществ $q = 0$. Несмотря на то, что эта простая корреляция широко не проверялась, она, по-видимому, дает погрешности в том же интервале, что и метод Джосси, Стила и Тодоса (табл. 9.6). Заметим, что плотность определять не надо.

ТАБЛИЦА 9.6. Сравнение расчетных и экспериментальных значений вязкости плотных газов

Вещество	$\eta_{\text{р}}$	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{атм}$	Эксперимен- тальное значе- ние $\eta, \text{мкП}$	Лите- рату- ра	$\eta^*, \text{мкП}$	Погреш- ность ¹⁾ расчета по методу	
							Джосси, Сти- ла и Тодоса	Райхенберга
Аммиак	0,0285	171	13,6	157	[36]	157	0,7	0,6
			40,8	157			2,4	3,2
			68,0	162			1,4	3,4
			136,1	197			-2,5	-2,5
			204,1	317			-18	-16
			340,2	500			-18	-15
<i>n</i> -Бутан	0,0321	171	6,8	113	[55]	112	1,6	1,5
			34	134			4,7	5,0
			68	405			-7,4	7,6
			340	938			-13	-8,7
			680	1330			-9,1	-12
Двуокись углерода	0,024	50	41	170	[116, 143]	161	3,9	5,9
			70	190			7,4	7,6
			90	237			5,1	4,6
			100	295			3,8	1,1
			117	425			-1,5	-1,1
Азот	0,0407	25	35	185	[176]	178	-0,8	-1,9
			69	190			0,5	-0,8
			137	208			2,6	0,3
			341	286			4,2	1,8
			682	415			0	1,7
Двуокись серы	0,0189	200	18	228	[183]	206	-8,0	-7,9
			52	250			-11	-10
			69	263			-12	-11
			137	346			11	2,0
Средняя погрешность							6,2	5,3

¹⁾ Погрешность — [(расч.—эксп.)/эксп.] 100%.

Пример 9.9. Используя корреляцию Уехары и Ватсона для вязкости плотных газов (рис. 9.10), определить вязкость *n*-бутана при 400 °F и 2000 фунт-сила/фунт². Экспериментальное значение равно 462 мкП [55].

Решение. Для *n*-бутана из приложения А имеем: $T_c = 425,5$ К; $P_c = 37,5$ атм; $M = 58,12$. Поскольку $400^{\circ}\text{F} = 477,6$ К, получаем $T_r = 447,6/425,2 = 1,12$. Значение $P_r = 2000/(14,696)(37,5) = 3,63$, а $\xi = T_c^{1/6}/M^{1/2}P_c^{2/3} = (425,5)^{1/6}/(58,12)^{1/2}(37,5)^{2/3} = 0,0321$. Из отношения $\eta_c \xi = 7,7$ находим $\eta_c = 7,7/0,0321 = 240$ мкП. По рис. 9.10 при $T_r = 1,12$, $P_r = 3,63$ имеем $\eta/\eta_c = 2,0$, тогда $\eta = (2,0)(240) = 480$ мкП. Погрешность — около 4 %.

Пример 9.10. Повторить пример 9.8, используя метод Райхенберга.

Решение. В этом случае $T_r = 1,09$ и $P_r = 1,22$. По определениям *A*, *B*, *C* и *D*, данным за уравнением (9.6.9), при $T_r = 1,09$ имеем: $A = 0,273$; $B = 0,144$; $C = 0,121$; $D = 5,434$. Из приложения А находим: $\mu_p = 1,5$ дебая; $P_c = 111,3$ атм; $T_c = 405,6$ К. Таким образом, $q = (668)(1,5)^2(111,3)/(405,6)^2 = 1,01$. По уравнению (9.6.9)

$$\frac{\eta}{\eta^{\circ}} = 1 + [1 - (0,45)(1,01)] \frac{(0,273)(1,22)^{1,5}}{(0,144)(1,22) + [1 + (0,121)(1,22)^{5,434}]^{-1}} = 1,22$$

При $\eta^{\circ} = 157$ мкП значение $\eta = 192$ мкП.

$$\text{Погрешность} = \frac{192 - 197}{197} 100 = -2,5 \%$$

Рекомендации: вязкость плотных газов. Быстрое, но приближенное определение вязкости плотного газа может быть проведено по рис. 9.10 при значении $\eta_c \xi$, найденном из отношения $\eta_c \xi = 7,7$.

Более точный расчет вязкости плотного газа может быть сделан по уравнениям (9.6.4)–(9.6.7). В этом случае требуется знать плотность газа, а если отсутствуют экспериментальные данные, следует использовать корреляции, рассмотренные в гл. 3. Уравнение (9.6.9) также допустимо применять для расчета вязкости чистого газа при высоких давлениях, используя только приведенные температуру и давление. Погрешности обоих методов не превышают приблизительно 4 %, за исключением области очень высоких давлений.

9.7. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Как было отмечено в первой части раздела 9.6, при умеренных давлениях и температурах можно не учитывать влияние давления на вязкость. Все же следует использовать рис. 9.11 как приблизительный ориентир того, нужна или нет поправка на давление. Если в такой поправке необходимости нет, для определения вязкости газовой смеси должны применяться методы, описанные в разделе 9.5.

Однако в настоящее время наиболее точный метод расчета вязкости смеси плотных газов разработан Дином и Стилом [53]. До известной степени аналогично корреляциям, основанным на понятии остаточной вязкости (раздел 9.6), они предложили

$$(\eta_m - \eta_m^{\circ}) \xi_m = (1,08) [\exp 1,439 \rho_{r_m} - \exp (-1,11 \rho_{r_m}^{1,858})] \quad (9.7.1)$$

где η_m — вязкость смеси при высоком давлении, мкП; η_m° — вязкость смеси при низком давлении, мкП; $\rho_{r_m} = \rho_m/\rho_{c_m}$ — псевдоприведенная плотность смеси; ρ_m — плотность смеси, моль/см³; $\rho_{c_m} = P_{c_m}/Z_{c_m}RT_{c_m}$ — псевдокритическая плотность смеси, моль/см³; $\xi_m = T_{c_m}^{1/6}/M_m^{1/2}P_{c_m}^{2/3}$.

«Молекулярная масса» смеси является средней из мольных долей. Псевдокритические параметры смеси Z_{c_m} , T_{c_m} и P_{c_m} могут быть рассчитаны по ка-

кому-либо принятому правилу смешения. Дин и Стил предложили применить модифицированные правила Праусница и Ганна (гл. 4), т. е.

$$T_{cm} = \sum_i y_i T_{ci} \quad (9.7.2)$$

$$Z_{cm} = \sum_i y_i Z_{ci} \quad (9.7.3)$$

$$V_{cm} = \sum_i y_i V_{ci} \quad (9.7.4)$$

$$\rho_{cm} = \frac{Z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (9.7.5)$$

Эти значения псевдокритических параметров используются для расчета ρ_{cm} и ξ_m .

Уравнение (9.7.1) можно применять только для неполярных смесей; как указывалось, оно может быть использовано как для газов при высоком давлении, так и для жидкостей при высокой температуре, но точность для жидкостей, приведенная плотность для которых превышает приблизительно 2, предполагается невысокой. Уравнение никогда широко не проверялось для области жидкости. Когда же была проведена проверка на девяти газовых смесях с различной плотностью (1396 экспериментальных точек), средняя погрешность была равна 3,7 %; большинство смесей составляли легкие углеводороды или углеводороды и инертные газы. График уравнения (9.7.1) показан на рис. 9.15. Для простых смесей достигается удивительное соответствие. Методика иллюстрируется примером 9.11. Подобная же корреляция была предложена Гиддингсом [73]. В этом случае для определения псевдокритических констант были приняты другие правила. Хорошие результаты были получены для смесей легких углеводородов; найдено также, что корреляция может быть улучшена, если «молекулярную массу» смеси, определенную по мольным долям, использовать как третий коррелирующий параметр.

Гамбилл [68] сделал обзор методов расчета ξ_m и в нескольких статьях обсудил методику корреляции ξ_m с составом систем легких углеводородов [33, 54, 55, 77].

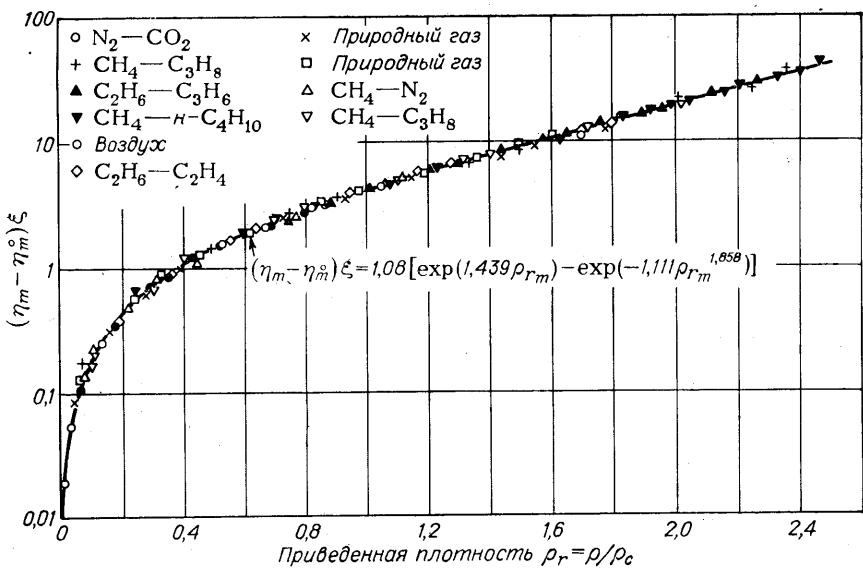


Рис. 9.15. Соотношение между $(\eta - \eta^0) / \xi$ и ρ_r для неполярных смесей [53].

Пример 9.11. Рассчитать вязкость смеси 18,65 % (мол.) этилена и 81,35 % (мол.) этана при 150 °C и 120 атм. Дин и Стил сообщают, что экспериментальное значение равно 188,2 мкП.

Решение. Приняв этилен за компонент 1, а этан за компонент 2, из приложения А имеем: $T_{c_1} = 282,4$ К; $T_{c_2} = 305,4$ К; $M_1 = 28,054$; $M_2 = 30,070$; $Z_{c_1} = 0,276$; $Z_{c_2} = 0,285$; $V_{c_1} = 129$ см³/моль; $V_{c_2} = 148$ см³/моль; $\omega_1 = 0,085$; $\omega_2 = 0,098$. Тогда

$$T_{cm} = (0,1865) (282,4) + (0,8135) (305,4) = 301,1 \text{ К}$$

$$M_m = (0,1865) (28,054) + (0,8135) (30,070) = 29,69$$

$$V_{cm} = (0,1865) (129) + (0,8135) (148) = 144,5 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Z_{cm} = (0,1865) (0,276) + (0,8135) (0,285) = 0,283$$

$$\omega_m = (0,1865) (0,085) + (0,8135) (0,098) = 0,096$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}} = \frac{(0,283) (82,07) (301,1)}{144,5} = 48,4 \text{ атм}$$

$$\xi_m = \frac{T_{cm}^{1/6}}{M_m^{1/2} P_{cm}^{2/3}} = \frac{(301,1)^{1/6}}{(29,69)^{1/2} (48,4)^{2/3}} = 0,0358$$

Для определения ρ_m корреляцию Питцера [уравнение (3.3.1)], табл. 3.1 и 3.2 можно использовать с $T_{rm} = 423/301 = 1,40$. Тогда

$$P_{rm} = \frac{120}{48,4} = 2,48$$

$$Z_m^{(0)} = 0,747; \quad Z_m^{(1)} = 0,214$$

$$Z_m = Z_m^{(0)} + \omega Z_m^{(1)} = 0,747 + (0,096) (0,214) = 0,767$$

$$V_m = \frac{Z_m RT}{P} = \frac{(0,767) (82,07) (423)}{120} = 222 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\rho_{rm} = \frac{V_{cm}}{V_m} = \frac{144,5}{222} = 0,651$$

Вязкость смеси при низком давлении может быть определена любым методом, рассмотренным в разделе 9.5. Поскольку этот пример иллюстрирует предложенный Дином и Стилом метод расчета вязкости при высоком давлении, логично использовать их же метод расчета вязкости при низком давлении, т. е. по уравнению (9.5.13) $\eta_m^\circ = 128,1$ мкП. Тогда по уравнению (9.7.1)

$$(\eta_m - \eta_m^\circ) \xi_m = (\eta_m - 128,1) (0,0358) = 1,08 \left(e^{(1,439) (0,651)} - e^{(-1,111) (0,651)} \right)^{1,858}$$

$$\eta_m = 187 \text{ мкП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{187 - 188}{188} 100 = -0,5 \%$$

Рекомендации: вязкость газовой смеси при повышенных давлениях. Для расчета вязкости смеси неполярных газов используется уравнение (9.7.1) с псевдокритическими константами, определенными по модифицированным правилам Прауснича и Ганна. Ожидаемые погрешности составляют менее 10 % для смесей газов с низкой молекулярной массой. Для смесей неполярных газов с высокой молекулярной массой и смесей, содержащих один или более полярных компонентов, ни один удовлетворительный метод еще не разработан. Все же можно использовать уравнение (9.7.1), но при этом нужно ожидать более высокие погрешности.

9.8. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Вязкость газов может быть рассчитана с помощью методов, основанных на теоретических предпосылках, но для определения вязкости жидкостей аналогичной теоретической базы не существует. Конечно, вязкости жидкостей значительно отличаются от вязкостей газов, т. е. они много больше по величине и резко уменьшаются с повышением температуры. Вязкость газа при низком давлении обусловлена главным образом передачей количества движения в результате отдельных столкновений молекул, движущихся беспорядочно между слоями с различными скоростями. Аналогичная передача количества движения может также существовать в жидкостях, хотя обычно она мало заметна из-за влияния полей сил взаимодействия между плотно упакованными молекулами. Плотности жидкостей такие, что среднее межмолекулярное расстояние не очень значительно отличается от эффективного диапазона действия таких силовых полей.

В общих чертах распространенные теории вязкости жидкости могут быть подразделены несколько условно на те, которые основаны на «газообразной» жидкости, и те, которые основаны на «кристаллической» жидкости. В первых из них жидкость рассматривается как имеющая близнюю и дальную разупорядочность.

В теориях второго типа принимается, что жидкость имеет регулярную структуру, причем передача количества движения происходит от молекул, колеблющихся внутри структуры решетки или перемещающихся в близко расположенные «дырки», либо в результате обоих этих явлений. Выбранные кристаллические решетки имеют самые разнообразные формы — от кубических и до напоминающих параллельные тунNELи. В одной широко известной теории движение от местоположения в решетке к «дырке» рассматривается аналогично активированной химической реакции.

Ни одна теория, как отмечалось, не приводит к простой зависимости, которая позволила бы рассчитать вязкость жидкости априори, и приходится использовать эмпирические расчетные методы. Эти методы не противоречат теории: они только позволяют аппроксимировать эмпирически некоторые неизвестные или не поддающиеся расчету теоретические константы по структурным характеристикам или по другим физическим свойствам.

Читатель, заинтересованный в более глубоком исследовании количественных аспектов вязкости жидкости, может легко это сделать. Браш [30] опубликовал хорошо написанный, тщательно документированный обзор теорий вязкости жидкости. Другими важными работами являются [8, 72, 93, 127].

Основное внимание в последующих разделах уделяется способам расчета вязкостей жидкости для чистых веществ и смесей при различных температурах и давлениях; большинство методов не имеет в своей основе определенной модели жидкости, а предложено в результате исследования экспериментальных данных.

9.9. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Вязкость жидкостей ниже нормальной точки кипения обычно не зависит от средних давлений, но при очень высоких давлениях было замечено значительное

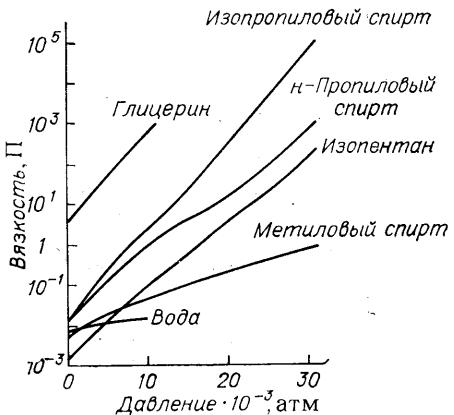


Рис. 9. 6. При лизительное изменение вязкости жидкостей с давлением при комнатной температуре [19].

увеличение вязкости¹⁾. Влияние давления на вязкость некоторых простых жидкостей иллюстрируется рис. 9.16; очевидно, что при высоких давлениях возможно увеличение вязкости жидкости на порядок. По-видимому, это до некоторой степени общее правило: чем сложнее молекулярная структура, тем больше влияние давления [10, 79, 106, 122, 130, 168]. Например, на основе тщательных опытов Бриджмена [21], выполненных при давлениях до 12 000 атм, установлено, что относительное возрастание вязкости жидкой ртути было равно приблизительно 790, а эвгенола, имеющего сложное строение молекулы,—около 10⁷. Рис. 9.16 иллюстрирует аналогичные увеличения вязкости с давлением. Вода является исключением, поскольку ее вязкость возрастает лишь немногим больше, чем в два раза, при изменении давления от 1 до 10 000 атм. Большинство результатов Бриджмена показывает, что графически зависимость вязкости от давления изображается прямой линией до давлений в несколько тысяч атмосфер; однако при более высоких давлениях график получается почти линейным, если строить зависимость в координатах $\ln \eta_L$ — давление.

По-видимому, не существует надежного способа определения низкотемпературных вязкостей жидкостей при высоких давлениях. Андраде [8] предложил зависимость, включающую в себя отношения удельных объемов и коэффициенты адиабатической сжимаемости для сжимаемых и несжимаемых жидкостей; но эта зависимость является только приближенной на линейном участке кривой $\eta_L — P$, а при высоких давлениях не отражает даже приблизительно истинной картины влияния давления на вязкость. Краткий анализ этой зависимости дан также в обзорной статье Гамбilla [70].

9.10. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Вязкость жидкостей уменьшается с увеличением температуры. Для иллюстрации на рис. 9.17 представлен график зависимости логарифма вязкости бензола от обратной величины температуры. В широком интервале температур от области несколько выше нормальной точки кипения до области вблизи точки замерзания график является линейным, т. е.

$$\eta_L = Ae^{B/T} \quad (9.10.1)$$

Уравнение (9.10.1) обычно известно как корреляция Андраде, поскольку он первым предложил эту форму на основе анализа теории вязкости жидкостей [6, 7]. За годы, прошедшие со времени появления уравнения (9.10.1), предложены буквально сотни других соотношений вязкость—температура. Многие из них могут быть записаны в следующем обобщенном виде:

$$\eta_L f_1(V) = A \exp \frac{Bf_2(V)}{T} \quad (9.10.2)$$

¹⁾ Обсуждение в этом разделе относится только к низким температурам, так как обычно все экспериментальные данные о вязкости при очень высоких давлениях были получены для этой области температур; кроме того, вязкости жидкостей при высоких давлениях и температурах определяются корреляциями других типов, т. е. теми, которые обсуждаются в разделе 9.12.

где функции f_1 и f_2 отличаются широким разнообразием форм [82, 187, 189, 220]. Другие варианты коррелируют η_L с T_f/T [136] либо предусматривают одну или более дополнительных констант [15, 50, 60, 74, 85, 98, 140, 144—146, 200, 214]. Одна из форм, которая оказывается вполне точной при низких температурах [58], напоминает уравнение Антуана (см. гл. 6):

$$\eta_L = A \exp \frac{B}{(T + C)} \quad (9.10.3)$$

Несмотря на многие предложенные модификации, уравнение (9.10.1) до сих пор является наиболее широко используемой корреляцией для установления влияния температуры на вязкость жидкостей. Однако оно часто не имеет успеха при низких температурах, так как иногда вязкость жидкостей резко возрастает при приближении к точке замерзания. Уравнение (9.10.1) непригодно также при значениях приведенной температуры выше 0,7—0,75. В этой области вязкость жидкостей уменьшается очень быстро с температурой. Область высоких температур обсуждается в разделе 9.12.

Предпринимались различные попытки связать константы A и B уравнения Андраде с давлением паров, теплотой парообразования или другими физическими свойствами [61, 104, 105, 153], но они не имели особого успеха.

Отклонения от экспоненциальной функции могут быть учтены с помощью графика, аналогичного диаграмме давления паров, разработанной Коксом. Айрени [100—102] приводит описание такого графика, где шкала вязкости преобразована таким образом, что зависимость $\eta_L — T$ становится линейной для некоторых веществ, данные о вязкости которых известны. Затем было установлено, что графики зависимости η_L от T для аналогичных соединений тоже будут линейными, если применяется специальная, преобразованная подобным же способом шкала η_L . Этот принцип использован в графиках для определения вязкости, выпущенных Американским обществом испытания материалов (ASTM) и широко применяемых в нефтяной промышленности для описания вязкости нефти как функции температуры.

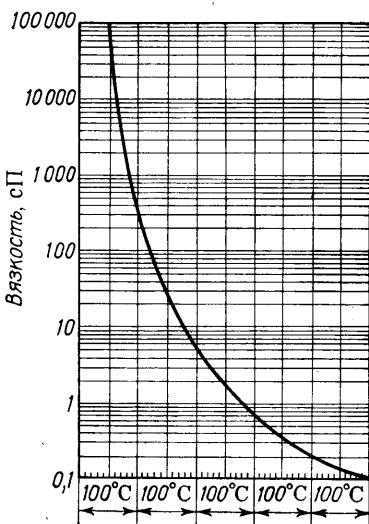
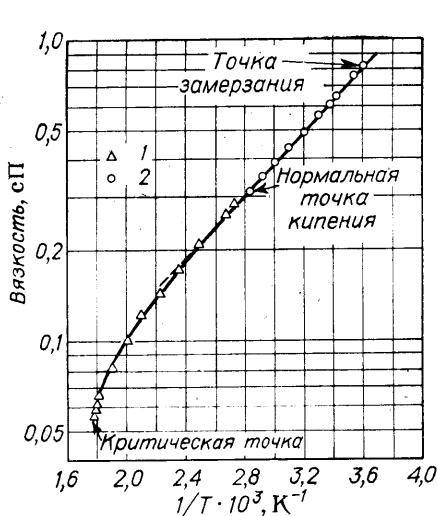


Рис. 9.17. Экспериментальные данные о вязкости бензола:

1 — J. R. Heiks and E. Orban, *J. Phys. Chem.*, **60**: 1025 (1956); 2 — [5a].

Рис. 9.18. Обобщенная диаграмма зависимости вязкости жидкости от температуры по Льюису и Сквайрсу [70, 127].

Уравнение (9.10.1) требует знания данных для двух точек зависимости вязкости—температура, чтобы установить значения двух констант. Если же имеются данные только для единственной точки, то один из многих способов экстраполяции этих данных состоит в использовании приближенного графика Льюиса—Сквайрса [127], основанного на том эмпирически установленном факте, что изменение вязкости с температурой зависит, по-видимому, в первую очередь от значения вязкости. Этим графиком, изображенным на рис. 9.18, можно пользоваться следующим образом. Известное значение вязкости отмечается на оси ординат, затем проводится прямая линия до пересечения с кривой и на оси ординат устанавливается известное значение температуры. По требуемой разности градусов в обратном порядке находится новое значение вязкости при другой температуре. Например, если вязкость при 0 °C равна 0,7 сП, то при 100 °C она составит приблизительно 0,2 сП, и т. д. Гамбайлл [70] упоминает несколько других приближенных формул для экстраполяции по одной известной точке; расчетная методика, обсуждаемая в следующем разделе, тоже может применяться для получения структурной константы на основании единственной известной точки для вязкости.

Резюмируем сказанное. Для диапазона температур от точки замерзания до несколько выше нормальной точки кипения уравнение (9.10.1) является наиболее простой функцией температура—вязкость жидкости. При этом требуются данные для двух экспериментальных точек. Если же известны данные только для одной точки, то грубую аппроксимацию вязкости при других температурах можно получить с помощью рис. 9.18.

Для температур выше нормальной точки кипения не существует достаточно хороших корреляций вязкости. Лучшим из имеющихся является, вероятно, метод Лецу и Стила, рассматриваемый в разделе 9.12.

9.11. РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Опубликовано очень большое число статей, предлагающих способы определения вязкости жидкостей при низких температурах (T_f , менее 0,75—0,80), когда отсутствуют экспериментальные данные. Из всех предложенных методов, здесь представлены четыре самых лучших и наиболее общих, но ни один из них не является особенно надежным и все они эмпирические. Расчетные значения вязкости жидкостей сравниваются с экспериментальными в табл. 9.12. Во многих случаях отмечаются большие погрешности, поэтому особо подчеркиваем, что, прежде чем применить расчетный метод, нужно, когда это возможно, попытаться отыскать экспериментальные значения вязкости. В приложении А даны многие значения констант B и T_0 для использования в уравнении (9.11.5). Эти константы с достаточной уверенностью могут применяться при расчете вязкости жидкостей от температур, приблизительно на 20—30 °C превышающих точку замерзания, до значений $T_f \approx 0,75$.

Метод Оррика и Эрбара [154]. Этот метод использует групповые составляющие для определения A и B в уравнении (9.11.1)

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} \quad (9.11.1)$$

где η_L — вязкость жидкости, сП; ρ_L — плотность жидкости при 20 °C, г/см³; M — молекулярная масса; T — температура, К.

Групповые составляющие для получения значений A и B даны в табл. 9.7. Для жидкостей, нормальная температура кипения которых ниже 20 °C, используется значение ρ_L при этой температуре; для жидкостей, температура замерзания которых выше 20 °C, следует применять значение ρ_L в точке плавления. Метод не предназначен для соединений, содержащих азот или серу. Оррик и Эрбар проверили этот метод на 188 органических жидкостях. Погрешности изменились в широких пределах, но авторы сообщают, что среднее отклонение составляло 15 %. Это близко к среднему значению 16 %, приведенному в табл. 9.12 для более ограниченной проверки.

ТАБЛИЦА 9.7. Групповые составляющие для определения *A* и *B* в уравнении (9.11.1) по Оррику и Эрбару

Группа	<i>A</i>	<i>B</i>
Атомы углерода ¹⁾	$(-6,95 + 0,21n)$	$275 + 99n$
$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C-R \\ \\ R \end{array}$	-0,15	0,35
$R-C-R$	-1,20	400
Двойная связь	0,24	-90
Пятичленное кольцо	0,10	32
Шестичленное кольцо	-0,45	250
Ароматическое кольцо	0	20
ортозамещение	-0,12	100
метазамещение	0,05	-34
пара-замещение	-0,01	-5
Хлор	-0,61	220
Бром	-1,25	365
Иод	-1,75	400
-OH	-3,00	1600
-COO-	-1,00	420
-O-	-0,38	140
$\begin{array}{c} \\ -C=O \end{array}$	-0,50	350
-COOH	-0,90	770

¹⁾ *n* — число атомов углерода без включения тех, которые показаны в других группах.

Пример 9.12. Рассчитать вязкость жидкого *n*-бутилового спирта при 120 °С. Экспериментальное значение равно 0,394 сП.

Решение. По табл. 9.7

$$A = -6,95 - (0,21)(4) - 3,00 = -10,79$$

$$B = 275 + (99)(4) + 1600 = 2271$$

Из приложения А имеем: $\rho_L = 0,809$ г/см³ при 20 °С; $M = 74,12$. Тогда по уравнению (9.11.1)

$$\ln \frac{\eta_L}{(0,809)(74,12)} = -10,79 + \frac{2271}{T}$$

При $T = 120$ °С = 393 К получаем $\eta_L = 0,399$ сП.

$$\text{Погрешность} = \frac{0,399 - 0,394}{0,394} \cdot 100 = 1,3 \%$$

Метод Томаса [203]. Томас предположил, что вязкость жидкостей при температуре ниже нормальной точки кипения может быть рассчитана по эмпирическому выражению

$$\lg \left(8,569 \frac{\eta_L}{\rho_L^{1/2}} \right) = \theta \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (9.11.2)$$

ТАБЛИЦА 9.8. Структурные составляющие для вычисления θ в уравнении (9.11.2) [203]

C	-0,462	Двойная связь	0,478
H	0,249	C_6H_5	0,385
O	0,054	S	0,043
Cl	0,340	CO	0,105 ¹⁾
Br	0,326	CN	0,381 ²⁾
I	0,335		

¹⁾ Кетоны и сложные эфиры.

²⁾ Нитрилы.

где η_L — вязкость жидкости, сП; ρ_L — плотность, г/см³; θ — константа вязкости, определяемая по значениям, представленным в табл. 9.8; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура.

Экспериментальные значения вязкости жидкостей сравниваются с расчетными в табл. 9.12. Погрешности совершенно различны, но в общем для ароматических веществ (кроме бензола), моногалогенных соединений, непредельных веществ и парафинов нормального строения с высокой молекулярной массой погрешности обычно меньше 15 %. Этот метод не следует использовать для спиртов, кислот, нафтенов, гетероциклических веществ, аминов, альдегидов и полигалогенных соединений. Метод иллюстрируется примером 9.13.

Пример 9.13. Рассчитать вязкость хлороформа при 60 °С по методу Томаса. Плотность при этой температуре 1,413 г/см³.

Решение. Критическая температура хлороформа 536,4 К, тогда $T_r = (273,1 + 60)/536,4 = 0,621$. По табл. 9.8

$$\theta = (-0,462) + 3(0,340) + 0,249 = 0,807$$

Подстановка в уравнение (9.11.2) дает

$$\lg \frac{8,569 \eta_L}{1,413^{1/2}} = 0,807 \left(\frac{1}{0,621} - 1,000 \right) = 0,492$$

Откуда

$$\eta_L = 0,431 \text{ сП}$$

что на 11 % больше экспериментального значения 0,390 сП [123].

Метод Морриса [148]. Другой метод, использующий групповые составляющие для расчета вязкости жидкостей, был предложен Моррисом, который предположил, что

$$\lg \frac{\eta_L}{\eta^+} = J \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (9.11.3)$$

Параметр η^+ является константой для каждого класса соединений. Значения его даны в табл. 9.9. По уравнению (9.11.3) кажется, что величина η^+ должна бы

ТАБЛИЦА 9.9. Псевдокритическая вязкость η^+ [148]

η_L измеряется в сП.

Углеводороды	0,0875	Органические кислоты	0,117
Галогензамещенные углеводороды	0,148	Простые эфиры, кетоны, альдегиды, ацетаты	0,096
Производные бензола	0,0895	Фенолы	0,0126
Галогензамещенные производные бензола	0,123	Смешанные	0,10
Спирты	0,0819		

ТАБЛИЦА 9.10. Структурные составляющие для определения J [148]

$$= \sqrt{0,0577 + \sum_i (b_i n_i)}.$$

Группа	b_i	Группа	b_i
$\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$	0,0825	$\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}$, присоединенные к кольцу	0,0520
Галогензамещенная CH_3	0,0	NO_2 , присоединенная к кольцу	0,4170
Галогензамещенная CH_2	0,0893	NH_2 , присоединенная к кольцу	0,7645
Галогензамещенная CH	0,0667	F, Cl , присоединенные к кольцу	0,0
Галогензамещенная C	0,0	OH для спиртов	2,0446
Br	0,2058	COOH для кислот	0,8896
Cl	0,1470	$\text{C}=\text{O}$ для кетонов	0,3217
F	0,1344	$\text{O}=\text{C}-\text{O}$ для ацетатов	0,4369
I	0,1908	OH для фенолов	3,4420
Двойная связь	-0,0742	$-\text{O}-$ для простых эфиров	0,1090
C_6H_4 бензольное кольцо	0,3558		
Дополнительный H в кольце	0,1446		
CH_2 как насыщенный член кольца	0,1707		

быть вязкостью в критической точке, но, поскольку это соотношение неприменимо при высоких приведенных температурах, η^+ лучше всего интерполировать как эмпирическую константу.

Приведенная температура T_r равна T/T_c , а J является функцией структуры. Значение J рассчитывается по уравнению

$$J = [0,0577 + \sum_i (b_i n_i)]^{1/2} \quad (9.11.4)$$

где b_i — групповые составляющие, значения которых представлены в табл. 9.10; n_i — число, показывающее, сколько раз группа появляется в молекуле.

Моррис проверил метод на 70 органических соединениях. Средняя погрешность составила 12 %. Менее широкая проверка представлена в табл. 9.12, из которой следует, что погрешности отличаются очень резко. Обычно меньшая точность была получена при наиболее низких температурах и для начальных членов гомологических рядов. Слишком малой оказалась проверка для веществ с разветвленной структурой, чтобы можно было показать применимость метода в таких случаях; это иллюстрируется примером 9.14.

Пример 9.14. Используя метод Морриса, рассчитать вязкость жидкого *n*-пропилензола при 0; 25 и 50 °С. Экспериментальные значения равны 1,178; 0,796 и 0,586 сП, соответственно.

Решение. По табл. 9.9 находим значение η^+ для производных бензола: $\eta^+ = 0,0895$. Приложение А дает $T_c = 638$ К, а J рассчитывается по уравнению (9.11.4) и табл. 9.10:

$$\begin{aligned} \sum_i b_i n_i &= \text{C}_6\text{H}_4 \text{ бензольное кольцо} + \text{дополнительный H в кольце} \\ &+ (\text{CH}_2 + \text{CH}_2 + \text{CH}_3), \text{ присоединенные к кольцу} = \\ &= 0,3558 + 0,1446 + (3)(0,0520) = 0,6564 \\ J &= (0,0577 + 0,6564)^{1/2} = 0,8450 \end{aligned}$$

Тогда по уравнению (9.11.3)

$$\lg \frac{\eta_L}{0,0895} = 0,8450 \left(\frac{688,3}{T} - 1 \right)$$

Результаты расчета сводим в отдельную таблицу:

T, °C	T, K	Tr	Вязкость, сП		Погрешности %
			расчетное значение	экспериментальное значение	
0	273,2	0,428	1,206	1,178	1,8
25	298,2	0,467	0,824	0,796	3,5
50	323,2	0,506	0,597	0,586	1,8

Метод Ван-Вельцена, Кардоzo и Лангенкампа. После чрезвычайно подробного исследования влияния структуры на вязкость жидкостей Ван-Вельцен и др. [211, 212] предложили следующую модификацию уравнения (9.10.1):

$$\lg \eta_L = B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (9.11.5)$$

где η_L — вязкость жидкости, сП; T — температура, К; B и T_0 — параметры, связанные со структурой.

Чтобы определить эти параметры, нужно сначала найти эквивалентную длину цепи N^*

$$N^* = N + \sum \Delta N_i \quad (9.11.6)$$

где N — действительное число атомов углерода в молекуле, а ΔN_i — структурные составляющие из табл. 9.11. Если структурная или функциональная группа ΔN_i проявляется n_i раз в молекуле, то нужно добавлять поправки $n_i \Delta N_i$. Некоторые составляющие ΔN_i , указанные в табл. 9.11, необходимо использовать каждый раз, когда проявляется определенная функциональная группа; другие внесенные в эту таблицу значения представляют собой дополнительные поправки, которые применяются для изменений основной групповой составляющей. Несколько примеров, данных ниже, иллюстрируют методику вычисления N^* .

Пример 9.15. Рассчитать N^* для бензофенона, хлороформа, *N*-метилдифениламина, *N*, *N*-диэтиланилина, аллиолового спирта и *m*-нитротолуола.

Решение. Для бензофенона ($C_6H_5COCH_3$) $N = 13$ (число атомов углерода). Составляющая для кетонов $\Delta N_i = 3,265 - 0,122N = 3,265 - (0,122) \times 13 = 1,68$. Кроме того, поправка для ароматических кетонов равна 2,70 на каждое кольцо. Таким образом

$$N^* = 13 + 1,68 + (2,70) = 20,08$$

Для хлороформа $N = 1$. Каждый из трех атомов хлора имеет составляющую ΔN_i , равную 3,21. Помимо этого, поправочный член для структуры $C(Cl)_x$ равен $1,91 - 1,459x$, где в данном случае $x = 3$. Следовательно

$$N^* = 1 + (3)(3,21) + 1,91 - (1,459)(3) = 8,16$$

В случае *N*-метилдифениламина $[(C_6H_5)_2N(CH_3)]$ $N = 13$. Это третичный амин, так что $\Delta N_i = 3,27$. Необходима также поправка, равная 0,6 для каждой ароматической группы (см. сноску 6 к табл. 9.11). Тогда

$$N^* = 13 + 3,27 + (0,6) = 17,47$$

Для *N,N*-диэтиланилина $[(C_6H_5)N(C_2H_5)_2]$ $N = 10$. Опять используется составляющая для третичного амина (3,27), но поправка требуется только на одну ароматическую группу (0,6):

$$N^* = 10 + 3,27 + 0,6 = 13,87$$

В случае аллилового спирта ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$) $N = 3$. Для первичного спирта $\Delta N_i = 10,606 - 0,276N = 10,606 - (0,276)(3) = 9,778$. Кроме того, как для алкена вторая составляющая $\Delta N_i = -0,152 - 0,042N = -0,152 - (0,042)(3) = -0,278$. Таким образом

$$N^* = 3 + 9,778 - 0,278 = 12,50$$

Наконец, для *m*-нитротолуола [$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(\text{CH}_3)$] $N = 7$. Составляющая для ароматического нитросоединения $\Delta N_i = 7,812 - 0,236N = 7,812 - (0,236)(7) = 6,16$. Не имеется составляющей для алкилбензола. Поправка на метазамещение $\Delta N_i = 0,11$ (см. сноску 1 к табл. 9.11). Следовательно

$$N^* = 7 + 6,16 + 0,11 = 13,27$$

Значения N^* используются затем для определения B и T_0 , входящих в уравнение (9.11.5). Для T_0 :

$$T_0 = \begin{cases} 28,86 + 37,439N^* - 1,3547N^{*2} + 0,02076N^{*3} & \text{при } N^* \leq 20 \\ 8,164N^* + 238,59 & \text{при } N^* > 20 \end{cases} \quad (9.11.7)$$

Для B :

$$B = B_a + \sum_i \Delta B_i \quad (9.11.9)$$

где

$$B_a = \begin{cases} 24,79 + 66,885N^* - 1,3173N^{*2} - 0,0037N^{*3} & \text{при } N^* \leq 20 \\ 530,59 + 13,740N^* & \text{при } N^* > 20 \end{cases} \quad (9.11.10)$$

Величина $\sum_i \Delta B_i$ определяется суммированием составляющих, как это показано в табл. 9.11. Даже если функциональная группа может проявиться более одного раза в соединении, составляющая ΔB_i употребляется только один раз.

Значения B и T_0 , найденные для любого конкретного соединения, далее используются в уравнении (9.11.5), по которому рассчитывается вязкость жидкости. В этом уравнении η_L выражено в сантимпузах, T — в кельвинах.

Пример 9.16. Определить константы B и T_0 для бензофенона и рассчитать вязкость при 25; 55; 95 и 120 °С. Известные экспериментальные значения равны 13,61; 4,67; 1,74 и 1,38 сП, соответственно.

Решение. Значение N^* было рассчитано в примере 9.15 ($N^* = 20,08$). Поскольку $N^* > 20$, для определения T_0 нужно использовать уравнение (9.11.8):

$$T_0 = (8,164)(20,08) + 238,59 = 402,52$$

Для определения B сначала по уравнению (9.11.11) находится B_a :

$$B_a = 530,59 + (13,740)(20,08) = 806,49$$

Значения ΔB_i :

$$\Delta B \text{ (кетон)} = -117,21 + (15,781)(20,08) = 199,67$$

$$\Delta B \text{ (поправка на ароматический кетон)} = -760,65 +$$

$$+ (50,478)(20,08) = 252,95$$

$$B = 806,49 + 199,67 + 252,95 = 1259,11$$

Тогда по уравнению (9.11.5)

$$\lg \eta_L = 1259,11 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{402,52} \right)$$

ТАБЛИЦА 9.11. Составляющие для расчета вязкости жидкостей по Ван-Вельцену, Кардозо и Лангенкампу [211]

Структура или функциональная группа	ΔN_i	ΔB_i	Пример				Примечание
			соединение	N^*	B	T_0	
<i>n</i> -Алканы	0	0	<i>n</i> -Гексан	6,00	377,86	209,21	
Изоалканы	$1,389 - 0,238N$	15,51	2-Метилбутан	5,20	351,95	189,83	
Насыщенные углеводороды с двумя метильными группами в изоположении	$2,319 - 0,238N$	15,51	2,3-Диметилбутан	6,89	437,37	229,29	
<i>n</i> -Алкены	$-0,152 - 0,042N$	$-44,94 + 5,410N^*$	1-Октен	7,51	446,89	242,41	
<i>n</i> -Алкадиены	$-0,304 - 0,084N$	$-44,94 + 5,410N^*$	1,3-Бутадиен	3,36	211,21	140,15	
Изоалкены	$1,237 - 0,280N$	$-36,01 + 5,410N^*$	2-Метил-2-бутен	4,84	307,40	180,68	
Изоалкадиены	$1,085 - 0,322N$	$-36,01 + 5,410N^*$	2-Метил-1,3-бутадиен	4,48	285,89	171,26	
Углеводород с одной двойной связью и двумя метильными группами в изоположении	$2,626 - 0,518N$	$-36,01 + 5,410N^*$	2,3-Диметил-1-бутен	5,52	347,07	197,74	Для любой дополнительной группы CH_3 в изоположении увеличивать ΔN на $1,389 - 0,238N$
Углеводород с двумя двойными связями и двумя метильными группами в изоположении	$2,474 - 0,560N$	$-36,01 + 5,410N^*$	2,3-Диметил-1,3-бутадиен	5,11	323,30	187,57	То же
Циклопентаны	$0,205 + 0,069N$	$-45,96 + 2,224N^*$	<i>n</i> -Бутилцикlopентан	9,83	527,3	285,7	$N < 16$; не рекомендуется для $N = 5$ и 6
	$3,971 - 0,172N$	$-339,67 + 23,135N^*$	Тридецилцикlopентан	18,87	889,40	392,45	$N \geq 16$
Циклогексаны	1,48	$-272,85 + 25,041N^*$	Этилциклогексан	9,48	501,80	279,72	$N < 17$; не рекомендуется для $N = 6$ и 7
	$6,517 - 0,311N$	$-272,85 + 25,041N^*$	Додецилциклогексан	18,92	994,10	392,87	$N \geq 17$

Алкилбензолы	0,60	$-140,04 +$ $+13,869N^*$	<i>o</i> -Ксиол	9,11	563,09	273,20	$N < 16$; не рекомен- дуется для $N = 6$; $7, 5, 6)$ $N \geq 16$, 5, 6)
Полифенилы	$3,055 - 0,161N$	$-140,04 +$ $+13,869N^*$	m -Трифенил	27,44	1008,7	462,58	1)
Спирты:							
первичные	$10,606 - 0,276N$	$-589,44 +$ $+70,519N^*$	1-Пентанол	14,23	1113,0	347,12	2)
вторичные	$11,200 - 0,605N$	497,58	Изопропиловый спирт	12,38	1141,35	324,12	2)
третичные	$11,200 - 0,605N$	928,83	2-Метил-2-бути- нол	13,42	1699,1	337,49	2)
диолы (поправка)	См. примечание	557,77	Пропиленгликоль	22,66	1399,71	423,55	Для ΔN используют ся составляющие спиртов и добавляет- ся $N - 2,50$ 1, 3, 4)
фенолы (поправ- ка)	$16,17 - N$	213,68					
—OH в боковой цепи к аромати- ческому кольцу (поправка)	—0,16	213,68					
<i>n</i> -Кислоты	$6,795 + 0,365N$	$-249,12 +$ $+22,449N^*$	<i>n</i> -Масляная ки- слота	12,25	665,40	322,36	$N < 11$; не рекомен- дуется для $N = 1$ и 2 $N \geq 11$
	10,71	$-249,12 +$ $+22,449N^*$					
Изокислоты	См. примечания	$-249,12 +$ $+22,449N^*$	Изомасляная ки- слота	12,01	652,02	319,06	Рассчитать ΔB как для кислоты с пря- мой цепочкой; рас- считать ΔN для ки- слоты с прямой це- почкой, но уменьшить ΔN на 0,24 для каж- дой метильной груп- пы в изоположении

Структура или функциональная группа	ΔN_i	ΔB_i	Пример				Примечание
			соединение	N^*	B	T_0	
Кислоты с ароматическим ядром в структуре (поправка)	4,81	$-188,40 + 9,558N^*$	Фенилуксусная кислота	22,52	1123,29	422,41	
Сложные эфиры	$4,337 - 0,230N$	$-149,13 + 18,695N^*$	Этиловый эфир валерьяновой кислоты	9,73	580,16	284,01	Если углеводородные группы имеют изоконфигурацию, то см. сноска 5
Сложные эфиры с ароматическим ядром в структуре (поправка)	$-1,174 + 0,376N$	$-140,04 + 13,869N^*$	Бензилбензоат	19,21	1133,17	395,31	Добавляется к значениям ΔN , ΔB , вычисленным для сложного эфира
Кетоны	$3,265 - 0,122N$	$-117,21 + 15,781N^*$	Метил- <i>n</i> -бутилкетон	8,53	514,53	262,53	Если углеводородные группы имеют изоконфигурацию, то см. сноска 5
Кетоны с ароматическим ядром в структуре (поправка)	2,70	$-760,65 + 50,478N^*$	Ацетофенон	12,99	645,92	322,10	Добавляется к значениям ΔN , ΔB , вычисленным для кетона
Простые эфиры	$0,298 + 0,209N$	$-9,39 + 2,848N^*$	Этилгексиловый эфир	9,97	575,96	288,04	Если углеводородные группы имеют изоконфигурацию, то см. сноска 5
Ароматические простые эфиры	$11,5 - N$	$-140,04 + 13,869N^*$	Пропилфениловый эфир	11,5	656,83	311,82	3) Значение ΔN не является поправкой, но значение ΔB служит поправкой для простого эфира
Амины: первичные	$3,581 + 0,325N$	$25,39 + 8,744N^*$	Пропиламин	7,56	545,01	243,44	Если углеводородные группы имеют изоконфигурацию, то см. сноска 5

первичные в боковой цепи ароматического соединения (поправка)	—0,16	0	Бензиламин	12,70	790,47	328,36	Поправки нужно добавлять к вычисленным значениям для амина
вторичные	$1,390 + 0,461N$	$25,39 + +8,744N^*$	Этилпропиламин	8,69	605,44	265,53	Если углеводородные группы имеют изо-конфигурацию, то см. сноска ⁵ То же
третичные	3,27	$25,39 + +8,744N^*$	
первичные с группой NH_2 в ароматическом ядре	$15,04 - N$	0	<i>m</i> -Толуидин	15,04	904,08	356,13	1, 3) Значение ΔN не является поправкой; для ΔB используется значение для простого первичного амина
вторичный или третичный по крайней мере с одной ароматической группой, соединенной с атомом аминогруппы	⁶⁾	⁶⁾	Бензилфениламин	21,58	1041,18	414,74	
Нитросоединения:							
1-нитро	$7,812 - 0,236N$	$-213,14 + +18,330N^*$	Нитрометан	8,57	442,82	263,28	
2-нитро	5,84	$-213,14 + +18,330N^*$	2-Нитро-2-пентен	10,48	567,43	296,33	Необходима отмеченная алкеновая составляющая
3-нитро	5,56	$-338,01 + +25,086N^*$					
4-нитро; 5-нитро	5,36	$-338,01 + +25,086N^*$					
ароматическое нитросоединение	$7,812 - 0,236N$	$-213,14 + +18,330N^*$	Нитробензол	13,00	728,79	332,23	О поправке на ароматику см. сноска ⁶
Галогензамещенные соединения: фториды	1,43	5,75					

Структура или функциональная группа	ΔN_i	ΔB_i	Пример				Примечание
			соединение	N^*	B	T_0	
хлориды	3,21	—17,03	Этилхлорид	5,21	319,94	190,08	5,6)
бромиды	4,39	—101,97+ +5,974 N^*	1-Бром-2-метил-пропан	8,15	435,85	255,24	5,6)
иодиды	5,76	—85,32	Иодбензол	12,36	589,18	323,85	5,6)
Особые конфигурации (поправки):							
(CCl) _x	1,91—1,459x	—26,38					
—CCl—CCl—	0,96	0					
—C(Br) _x ,	0,50	81,34— 86,850x					
—CBr—CBr—	1,60	—57,73					
CF ₃ , в спиртах	—3,93	341,68					
CF ₃ , в других соединениях	—3,93	25,55					
Альдегиды	3,38	146,45— 25,11 N^*	Пропионовый альдегид	6,38	383,16	217,97	
Альдегиды с ароматическим ядром в структуре (поправка)	2,70	—760,65+ +50,478 N^*	Бензойный альдегид	13,08	391,19	333,25	
Ангидриды	7,97—0,50 N	—33,50	Пропионовый ангидрид	10,79	554,87	301,19	
Ангидриды с ароматическим ядром в структуре (поправка)	2,70	—760,65+ +50,478 N^*					
Амиды	13,12+1,49 N	524,63— 20,72 N^*					

Амиды с ароматиче-
ским ядром в струк-
туре (поправка)

2,70 $-760,65 +$
 $+ 50,478N^*$

1) Для замещений на ароматическом ядре более чем в одном положении требуются дополнительные поправки:

Орто:	$\Delta N = 0,51;$ $\Delta B = \begin{cases} -571,94 & \text{с } -\text{OH} \\ 54,84 & \text{без } -\text{OH} \end{cases}$
Мета:	$\Delta N = 0,11;$ $\Delta B = 27,25$
Пара:	$\Delta N = -0,04;$ $\Delta B = -17,57$

2) Для спиртов: если имеется метильная группа в изоположении, увеличить ΔN на 0,24 и ΔB на 94,23.

3) Если соединение имеет ароматические $-\text{OH}$ или $-\text{NH}_2$, либо если оно является ароматическим простым эфиrom, используется приведенная в таблице составляющая ΔN , но не учитываются другие замещения в кольце, такие как галоген, CH_3 , NO_2 и т. д. Для вычисления ΔB такие замещения должны, однако, приниматься во внимание.

4) Для ароматических спиртов и соединений с $-\text{OH}$ в боковой цепи должна включаться составляющая, относящаяся к спиртам (первичным и т. д.). Например: 1) для о-хлорфенола

$$\Delta B = \Delta B \text{ (первичный спирт)} + \Delta B \text{ (хлор)} + \Delta B \text{ (фенол)} + \Delta B \text{ (поправка на ортозамещение 1)}$$

при $N^* = 16,17^3$

$$\Delta B = (-589,44 + 70,519 \cdot 16,17) + (-17,03) + (213,68) + (-571,94) = 175,56$$

$$B_a = 745,94; B = B_a + \Delta B = 921,50$$

2) для 2-фенилэтанола

$$\begin{aligned} N &= 8; \Delta N = \Delta N \text{ (первичный спирт)} + \Delta N \text{ (поправка)} = \\ &= [10,606 - (0,276)(8)] + (-0,16) = 8,24 \end{aligned}$$

$$N^* = N + \Delta N = 8 + 8,24 = 16,24$$

$$\begin{aligned} \Delta B &= \Delta B \text{ (первичный спирт)} + \Delta B \text{ (поправка)} = \\ &= [-589,44 + (70,519)(16,24)] + 213,68 = 769,47 \end{aligned}$$

$$B_a = 747,43; B = B_a + \Delta B = 1516,9$$

5) Для сложных эфиров, алкилбензолов, галогензамещенных углеводородов и кетонов: если углеводородная цепь имеет метильную группу в изоположении, уменьшить ΔN на 0,24 и увеличить ΔB на 8,93 для каждой такой группировки. В случае простых эфиров и аминов нужно уменьшить ΔN на 0,50 и увеличить ΔB на 8,93 для каждой изогруппы.

6) Для алкилбензолов, нитробензолов, галогензамещенных бензолов, а также для вторичных и третичных аминов, в которых по крайней мере одна ароматическая группа соединена с азотом аминогруппы нужно добавить следующие поправки на каждое ароматическое ядро. Если $N < 16$, увеличить ΔN на 0,60; если $N \geq 16$, увеличить ΔN на $3,055 - 0,161N$ для каждой ароматической группы. При любых N увеличить ΔB на $(-140,04 + 13,869N^*)$.

Результаты расчета сводим в отдельную таблицу:

T, °C	η_L		Погрешность, %
	расчетное значение	экспериментальное значение	
25	12,44	13,61	-8,7
55	5,11	4,67	+9,4
95	1,96	1,74	+12
120	1,19	1,38	-14

Ван-Вельцен и др. проверили свой метод на 314 различных жидкостях приблизительно с 4500 данными точками и произвели тщательную статистическую количественную оценку. Большие погрешности часто замечались для первых членов гомологических рядов. Этот вопрос очень важен, поскольку в табл. 9.12, где сравниваются расчетные и экспериментальные значения вязкости, многие проверенные соединения являются именно первыми членами рядов, что может дать несколько неправильное представление о методе Ван-Вельцена и др.

Другие корреляции. Предложено также большое число других эмпирических методов определения вязкости жидкостей. Гамбайлл [69] сделал обзор многих из них. Олбрайт и Лоренц [1] использовали коррелирующий параметр ZZ_c , а другие авторы в разное время предлагали зависимости, включающие η_L , T и один или несколько следующих параметров: T_b , T_f , M , плотность паров, поверхностное натяжение, скорость звука, вандерваальсовские объемы, давление паров, реохор и т. д. [17, 59, 62, 66, 78, 82, 95, 105, 120, 128, 136, 139, 151, 152, 155, 159, 163, 184, 186, 188, 191, 201]. Большинство этих методов применимо только при температурах, близких к нормальной точке кипения.

Метод Андраде [8] для определения вязкостей в точке плавления исследовали Матсен и Джонсон [142], которые представили его следующим образом: $\eta_L = \beta \rho^{2/3} T^{1/2} / M^{1/6}$, где η_L в точке плавления выражено в сантиметрах, ρ — в граммах на кубический сантиметр, T — в кельвинах, а M — молекулярная масса. Андраде, исходя из теоретических соображений, считал минимальное значение β равным 0,051. Матсен и Джонсон нашли, что в действительности значения β много выше: они табулировали ряд значений β для большого числа соединений. Существует определенная корреляция между β и структурными параметрами, причем для простых симметричных одноатомных жидкостей значения β близки к теоретическим, но увеличиваются, часто на несколько порядков, для сложных несимметричных структур. Например, значения β для ряда n -алканов колеблются от 0,058 для метана до 2,78 для пропана, хотя значения β для большинства соединений, вплоть до эйкозана, находятся в пределах от 0,3 до 0,7.

Для ряда ассоциированных жидкостей Махия и Стейрс [137] табулировали значения параметров A' , B' и T' , используемых в уравнении в форме (9.10.3):

$$\lg \eta_L = A' + \frac{B'}{T - T'} \quad (9.11.12)$$

где η_L — вязкость жидкости, сП; T — температура, К.

Значения A' , B' , T' для десяти простых полярных жидкостей даны в табл. 9.13.

Некоторые исследования были направлены на коррелирование приведенной вязкости жидкости в терминах приведенной температуры. Приведенная вязкость была равна $\eta_L [(me)^{1/2}/\sigma^2]$, а приведенная температура kT/e (m — масса молекулы, e и σ — параметры, характеризующие энергию и линейный размер в результате применения межмолекулярного потенциала). Обычно приемлемые результаты получались только для одноатомных жидкостей, например аргона [18, 202], хотя делались попытки применения такого подхода к жидким металлам [44] и криогенным жидкостям (и смесям) [164].

ТАБЛИЦА 9.12. Сравнение расчетных и экспериментальных значений вязкости жидкостей

Соединение	<i>T</i> , °C	Экспериментальное значение вязкости ¹⁾ , сП	Погрешность расчета ²⁾ по методу			
			Томаса	Оррика и Эрбара	Ван-Вель-циена, Кардозо и Лангенкампа	Морриса
Ацетон	-90	2,075	-15	-25	-20	-5,0
	-60	0,892	5,8	-6,7	-0,1	14
	0	0,389	3,3	-8,3	0,1	7,0
	30	0,292	0,7	-9,4	-0,2	4,2
	60	0,226	0,5	-8,3	1,6	4,1
Уксусная кислота	10	1,45	-51	-22	-34	5,5
	40	0,901	-49	-15	-28	6,1
	80	0,561	-37	-9,5	-24	3,1
	110	0,416	-36	-5,3	-21	2,2
Анилин	-5	13,43	-52	-53
	20	4,38	-23	-20
	60	1,52	-2,8	7,6
	120	0,658	-11	6,5
Бензол	5	0,826	-41	-45	-42	-22
	40	0,492	-31	-35	-30	-16
	80	0,318	-21	-26	-20	-12
	120	0,219	-13	-46	-8,5	-6,4
	160	0,156	-2,5	-7,1	5,8	1,9
<i>n</i> -Бутан	190	0,121	8,3	5,1	20	12
	-90	0,63	8,0	-14	-7,2	-7,7
	-60	0,403	2,7	-20	-9,8	-9,7
	-30	0,282	-0,7	-22	-10,5	-9,3
1-Бутен	0	0,210	-2,4	-23	8,8	-7,5
	-110	0,79	19	-22	-6,1	-16
	-80	0,45	18	-20	0	-12
<i>n</i> -Бутиловый спирт	-40	0,26	15	-18	8,7	-5,7
	0	5,14	-89	-2,1	5,6	-28
	40	1,77	-78	-1,6	0	-19
	80	0,762	-66	0,5	-2,3	-9,3
Тетрахлорметан	120	0,394	-50	-1,4	-5,3	-2,0
	0	1,369	-0,1	20	-10	-26
	30	0,856	1,9	22	-6,1	-19
	70	0,534	1,9	20	-4,3	-12
	100	0,404	0	19	-4,0	-9,1
Хлорбензол	0	1,054	15	1,4	15	12
	40	0,639	4,4	-0,6	7,0	11
	80	0,441	1,4	-0,9	0,2	8,6
	120	0,326	-1,2	-5,1	-5,0	7,4
Хлороформ	0	0,700	24	40	11	12
	30	0,502	18	34	7,0	12
	60	0,390	10	27	2,1	9,2
Циклогексан	5	1,300	...	-51	-51	-28
	30	0,826	...	-45	-40	-24
	60	0,528	...	-38	-27	-19
	80	0,411	...	-34	-19	-17

Соединение	T, °C	Экспериментальное значение вязкости ¹⁾ , СП	Погрешность расчета ²⁾ по методу			
			Томаса	Оррика и Эрбара	Ван-Вельдена, Кардоzo и Лангенкампа	Морриса
Циклопентан	-20	0,72	...	-36	-38	15
	20	0,439	...	-32	-32	2,6
	50	0,323	...	-28	-26	-2,3
2,2-Диметилпропан	-15	0,431	-37	-3,5	7,2	-24
	0	0,328	-31	-1,2	16	-32
	10	0,281	-26	-0,8	20	-28
Этан	-175	0,985	54	30	2,6	-13
	-120	0,257	27	-12	8,2	-3,2
	-85	0,162	20	-22	12	1,7
1,2-Дибромэтан	20	1,714	-24	-26	-0,8	-18
	60	0,995	-18	-22	0,4	-14
	120	0,562	-12	-20	-2,0	-12
1,2-Дихлорэтан	0	1,123	-19	-43	-4,0	-23
	40	0,644	-13	-35	-4,0	-14
	80	0,417	-8,6	-27	-3,5	-4,8
Этиловый спирт	0	1,770	-79	27	69	1,2
	40	0,826	-68	3,5	38	-6,1
	75	0,465	-55	-5,4	27	-6,0
Этилацетат	20	0,458	-3,5	-4,2	3,1	-0,6
	80	0,246	0,4	0,4	7,2	1,4
	140	0,153	4,5	7,4	14	6,4
	190	0,0998	19	27	34	24
Этилбензол	-20	1,24	-5,6	-2,9	-3,8	13
	40	0,535	-1,3	-1,2	-3,3	7,4
	100	0,308	-1,3	-1,7	-4,7	1,7
	140	0,231	-0,4	-1,2	-4,6	-0,2
Бромэтан	20	0,395	4,0	27	2,9	11
	60	0,269	9,3	32	10	19
	100	0,199	12	36	16	26
	160	0,126	25	58	38	50
Этилен	-170	0,70	23	-25	4,0	-41
	-140	0,31	19	-27	40	-23
	-100	0,15	27	-22	92	2,4
Диэтиловый эфир	0	0,289	7,6	0	-4,7	4,3
	20	0,236	7,6	0	-3,9	5,7
	60	0,167	8,4	2	-1,2	9,6
	100	0,118	16	11	8,8	22
Этилформиат	0	0,507	-5,5	-18	-3,3	
	30	0,362	-5,2	-17	-1,8	
	55	0,288	-2,7	-16	-1,2	
Гептан	-90	3,77	-26	-21	18	-17
	-40	0,965	0,1	-0,5	0,8	1,6
	20	0,418	-1,2	-1,9	-1,8	-1,7
	60	0,287	-4,5	-3,8	-4,4	-4,6
	100	0,209	-1,4	-3,3	-4,4	-4,8

Соединение	T, °C	Экспериментальное значение вязкости ¹⁾ , сП	Погрешность расчета ²⁾ по методу			
			Томаса	Оррика и Эрбара	Ван-Вельценса, Кардозо и Лангеманпа	Морриса
Гексан	-60	0,888	8,5	2,9	4,2	4,5
	0	0,381	3,2	-2,4	-0,9	-0,4
	40	0,262	-0,8	-5,3	-4,0	-3,5
	70	0,205	-2,0	-4,9	-3,8	-3,2
Хлористый водород	-115	0,581	-5,5			
	-85	0,458	-24			
Сероводород	-80	0,511	-27			
	-65	0,443	-29			
Изобутан	-80	0,628	-22	-23	-3,5	-19
	-40	0,343	-18	-25	-6,4	-17
	-10	0,239	-15	-24	-5,4	-13
Изопропиловый спирт	10	3,319	-90	-24	-2,8	-57
	30	1,811	-84	-15	-3,4	-49
	50	1,062	-77	-10	-3,6	-40
Метан	-185	0,226	46	60	90	
	-160	0,115	53	23	122	
Метиловый спирт	5	0,746	-56	59	165	94
	20	0,592	-51	39	136	78
	60	0,350	-40	5,1	85	47
2-Метилбутан	-50	0,55	-7,3	-13	-4,0	-15
	-20	0,353	-3,4	-12	-2,7	-9,8
	30	0,205	0	-10	-1,1	-3,2
Пентан	-120	2,35	8,6	-1,0	-1,7	-3,0
	-80	0,791	16	3,8	5,5	-5,8
	-40	0,428	10	-3,3	0,6	1,2
	0	0,279	3,6	-8,2	-3,6	-2,5
	30	0,216	0	-11	-5,2	-3,7
Фенол	50	3,020	-76	0	22	-17
	100	0,783	-42	37	11	-15
Пропан	-190	13,8	-12	-7,3	-40	-49
	-140	0,984	17	-1,5	-8,4	-15
	-80	0,327	1,5	-22	-12	-14
	-40	0,205	-2,9	-25	-9,7	-10
<i>n</i> -Пропиловый спирт	10	2,897	-86	-9,1	4,1	-33
	40	1,400	-78	-9,8	1,4	-27
	100	0,443	-56	-6,5	2,0	-13
Толуол	-20	1,07	-18	-19	-19	-7,2
	20	0,587	-9,2	-13	-29	-4,7
	60	0,380	-6,1	-10	-8,7	-4,8
	110	0,249	-3,2	-6,8	-4,6	-4,2
<i>o</i> -Ксиол	0	1,108	-16	3,1	-9,7	-29
	40	0,625	-9,8	5,0	-13	-23
	100	0,345	-6,1	3,7	-1,1	-18
	140	0,254	-4,7	3,6	-21	-15

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Экспериментальное значение вязкости ¹⁾ , СП	Погрешность расчета ²⁾ по методу			
			Томаса	Оррика и Эрбара	Ван-Вельцена, Кардозо и Лангенкампа	Морриса
<i>m</i> -Ксиол	0	0,808	5,3	1,1	9,9	-11
	40	0,492	16	1,4	3,9	-9,4
	80	0,340	4,7	0,8	-1,9	-9,3
	140	0,218	4,1	1,4	-5,8	-7,1
Средняя погрешность			21,2	16,0	16,1	14,2

¹⁾ По [5a] и [123].²⁾ Погрешность = [(расч. — эксп.)/эксп.] 100%.

Рекомендации для расчета вязкости жидкости при низких температурах. Рассмотрено четыре метода расчета вязкости жидкостей по групповым составляющим. В табл. 9.12 сравниваются расчетные и экспериментальные значения вязкости 40 различных жидкостей (обычно простой структуры). Для всех методов получены большие погрешности. Результаты до некоторой степени вводят в заблуждение, поскольку метод Ван-Вельцена и др. не рекомендуется для первых членов гомологических рядов.

Методы Морриса и Ван-Вельцена и др. предполагают, что $\lg \eta_L$ является линейной функцией $1/T$, тогда как методы Оррика—Эрбара и Томаса имеют несколько иной вид, поскольку включают плотность жидкости. Ни один из методов не надежен для весьма разветвленных структур (методом Ван-Вельцена и др. можно обрабатывать лишь изосоединения) и для неорганических жидкостей (методом Томаса можно обрабатывать только соединения, содержащие серу). Применимость всех методов ограничена диапазоном температур от несколько выше точки замерзания до $T_f \approx 0,75$.

Рекомендуется использовать, когда это возможно, метод Ван-Вельцена, Кардозо и Лангенкампа для расчета вязкости жидкости при низких температурах.

ТАБЛИЦА 9.13. Вязкости полярных жидкостей [137]

$$\lg \eta_L = A' + \frac{B'}{T - T'}, \text{ где } \eta_L \text{ выражено в сантимпуазах, а } T \text{ — в кельвинах.}$$

Жидкость	A'	B'	T'	Погрешность, %	Диапазон, $^\circ\text{C}$
Аммиак	-1,7520	218,76	50,701	0,76	-69 +40
Метиламин	-1,3634	126,389	102,886	0,32	-70 -10
1,2-Диаминпропан	-1,0755	165,754	166,751	1,10	-35 +50
Метиловый спирт	-1,6807	354,876	48,585	2,05	-98 +50
Вода	-1,5668	230,298	146,797	0,51	-10 +160
Этиловый спирт	-2,4401	774,414	-15,249	2,66	-98 +70
Глицерин	-2,8834	997,586	128,481	4,50	-42 +30
Этиленгликоль	-1,5923	438,064	141,617	0,18	+20 +100
<i>n</i> -Пропиловый спирт	-2,4907	725,903	37,474	1,10	0 +70
<i>n</i> -Бутиловый спирт	-3,0037	1033,306	-4,3828	0,80	-51 +100

Исключение должно быть сделано для первых членов гомологических рядов. Погрешности отличаются значительно, но судя по широкой проверке [211] в большинстве случаев они должны быть менее 10—15 %. Если метод Ван-Вельцена не может быть применен, то рекомендуется метод Морриса или Оррика и Эрбара. Однако они не на много точнее метода Томаса.

Для многих веществ значения B и T_0 табулированы в приложении А. Эти параметры были определены по экспериментальным данным [212], а не рассчитывались по методу Ван-Вельцена и др. Очевидно, что именно они должны использоваться, когда это возможно, в уравнении (9.11.5), хотя диапазон их применимости все же ниже $T_r \approx 0,75$.

9.12. РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для насыщенных жидкостей при высоких температурах оказалось возможным применять соотношения, основанные на использовании принципа соответственных состояний, изложенные в разделе 9.6, при условии, что ограничения по плотности не превышены. Так, для неполярных газов уравнение (9.6.4) должно применяться при приведенных плотностях ниже 3. Такое соотношение означает, что

$$\eta_L = f(\eta^0, \xi, \rho_r) \quad (9.12.1)$$

Здесь $\eta^0 = f(\xi, T_r)$ — вязкость газа при низком давлении. Например, на основании уравнения (9.4.17)

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}}$$

где T_c выражено в кельвинах, а P_c — в физических атмосферах. Величина ρ_r — приведенная плотность насыщенной жидкости при T_r . Однако, как показано в разделе 3.15, плотность ρ_r может быть связана с T_r и либо с ω , либо с Z_c . Объединяя эти соотношения, можно выразить η_L как

$$\eta_L = f(T_r, \xi, \omega \text{ или } Z_c) \quad (9.12.2)$$

Разработано аппроксимационное соотношение, использующее Z_c [173]. В более современной корреляции, предложенной Лецу и Стилом [126], применяется фактор ацентричности.

$$\eta_L \xi = (\eta_L \xi)^{(0)} + \omega (\eta_L \xi)^{(1)} \quad (9.12.3)$$

где параметры $(\eta_L \xi)^{(0)}$ и $(\eta_L \xi)^{(1)}$ являются функциями только приведенной температуры. Лецу и Стил табулировали эти функции, однако с близким приближением в диапазоне $0,76 \leqslant T_r \leqslant 0,98$ они могут быть выражены как

$$(\eta_L \xi)^{(0)} = 0,015174 - 0,02135 T_r + 0,0075 T_r^2 \quad (9.12.4)$$

$$(\eta_L \xi)^{(1)} = 0,042552 - 0,07674 T_r + 0,0340 T_r^2 \quad (9.12.5)$$

где η_L выражено в сантиметрах, а ξ определяется по уравнению (9.12.1).

На рис. 9.19 величина $\eta_L \xi$ представлена как функция приведенной температуры T_r при различных значениях фактора ацентричности ω . При T_r выше 0,98 функция $\eta_L \xi$ быстро уменьшается до значения примерно 0,00072—0,00078, и в диапазоне $T_r = 0,98 \pm 1,0$ уравнения (9.12.4) и (9.12.5) неприменимы. Заметим, что значение $\eta_L \xi$ в критической точке хорошо совпадает со значением, найденным в разделе 9.6, т. е. 0,00077—0,00079, когда вязкость выражена в сантиметрах.

Пример 9.17. Рассчитать вязкость жидкого n -гептана при 210 °C, используя корреляцию Лецу—Стила.

Решение. По приложению А для n -гептана находим: $T_c = 540,2$ K; $P_c = 27,0$ атм; $M = 100,205$; $\omega = 0,351$. Таким образом, $T_r = (210 + 273,2)/540,2 = 0,894$. По уравнениям (9.12.4) и (9.12.5)

$$(\eta_L \xi)^{(0)} = 0,015174 - (0,02135)(0,894) + (0,0075)(0,894)^2 = 0,00208$$

$$(\eta_L \xi)^{(1)} = 0,042552 - (0,07674)(0,894) + (0,0340)(0,894)^2 = 0,00112$$

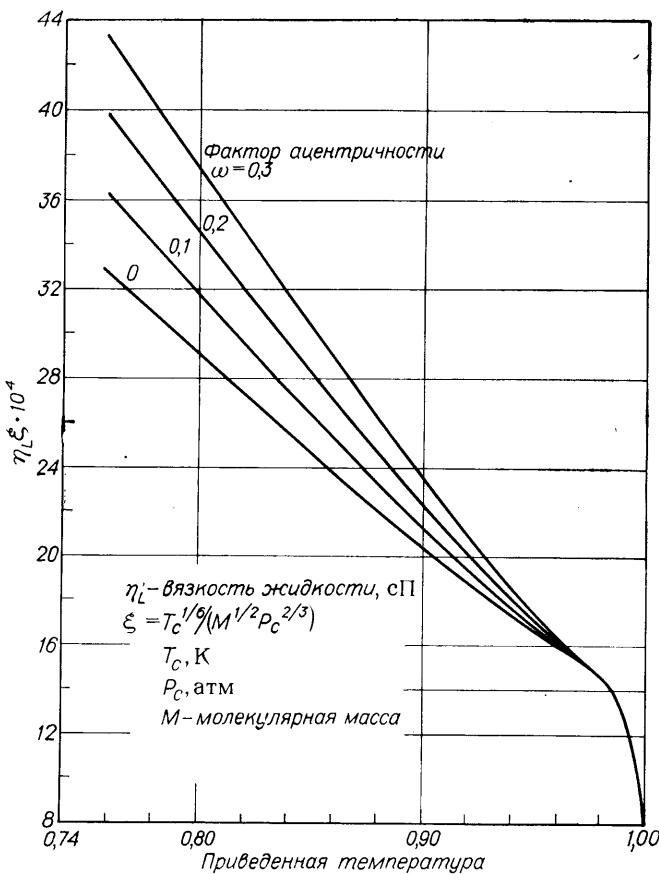


Рис. 9.19. Корреляция Лецу — Стила для вязкости жидкостей при высоких температурах.

Тогда

$$\eta_L \xi = 0,00208 + (0,351) (0,00112) = 0,00247$$

Поскольку

$$\xi = \frac{T_c^{2/6}}{M^{1/2} P_c^{2/3}} = \frac{(540,2)^{1/6}}{(100,205)^{1/2} (27,0)^{2/3}} = 0,03168$$

окончательно имеем:

$$\eta_L = \frac{0,00247}{0,03168} = 0,078 \text{ сП}$$

Экспериментальное значение при этой температуре равно 0,085 сП [136]. Следовательно

$$\text{Погрешность} = \frac{0,078 - 0,085}{0,085} 100 = -8,2\%$$

Уравнения (9.12.3) — (9.12.5) представляют лучший метод расчета вязкости насыщенных жидкостей при температурах $T_r = 0,76$ и выше. Он был разработан на основании данных только по 14 жидкостям, в основном простых углеводородов, и не был широко проверен. Авторы метода сообщают, что средняя погрешность

составила около 3 % для большинства веществ вплоть до $T_r \approx 0,92$. Более значительные погрешности обнаруживались по мере приближения к критической точке.

В дополнение к этой корреляции Грюнберг и Ниссан [80] предложили номограмму, связывающую η_L , η^0 , T_r и ρ_r . Диаграмма Уехары и Ватсона (рис. 9.10) также применима к области жидкости. Однако корреляция Лецу — Стила предпочтительнее этих методов.

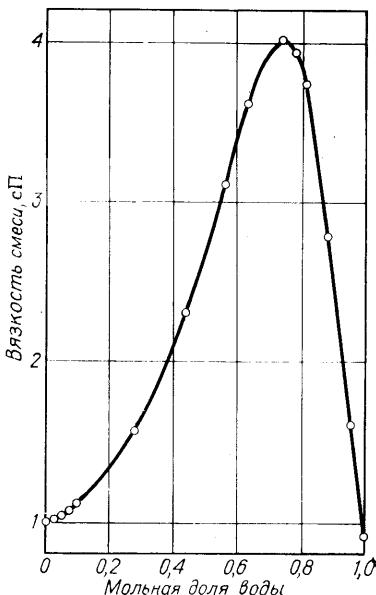
Существует проблема выбора метода, который объединял бы расчет вязкости жидкостей при низких и высоких температурах. Применяемые при низких температурах методы, описанные в разделе 9.11, были главным образом структурными по существу, тогда как при высоких температурах, поскольку жидкости начинают приобретать некоторые характеристики, свойственные газообразному состоянию, использовались методы, основанные на принципе соответственных состояний. Маловероятно, чтобы различные расчеты вязкости жидкостей в этих двух температурных областях привели к одинаковым результатам в согласующейся области $0,74 < T_r < 0,76$. Одной из особых проблем является то, что около значения $T_r = 0,76$, как это можно видеть по рис. 9.19, величина $d\eta_L/dT$ приблизительно постоянна. Этот наклон нельзя предсказать, исходя из уравнения Андраде (9.10.1), которое составляет основу большинства методов расчета вязкости при низких температурах. Точные данные о вязкости многих насыщенных жидкостей в широком интервале температур были бы очень желательны для того, чтобы можно было разработать единую корреляцию вязкость жидкости — температура.

9.13. ВЯЗКОСТЬ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ

Влияние состава на вязкость жидкостей при низких температурах не может быть определена с какой-либо определенной точностью, если только свойства чистых компонентов неизвестны. При низких температурах, т. е. ниже значения приведенной температуры около 0,75, вязкость очень чувствительна к структуре жидкости, которая зависит, конечно, от состава. Для пояснения этого вопроса на рис. 9.20 представлен крайний случай зависимости вязкости от состава. Максимум вязкости раствора часто замечается, когда один из компонентов совсем полярен или когда может существовать некоторая свободная ассоциация веществ, составляющих смесь. В этом особом случае DMA (*N,N*-диметилацетамид) обычно не считается особенно полярным, тогда как вода является сильно ассоциированным веществом. Максимум вязкости означает, что существует какой-то тип ассоциации DMA — вода. Петерсен интерпретировал этот конкретный случай с точки зрения резонансных структур, включающих в себя карбонильную связь. Большинство других функций вязкость раствора — состав, проявляющих максимальный или минимальный характер, также может быть объяснено на основе свойств рассматриваемых конкретных веществ. Однако общей теории, которая позволила бы априори получить хорошие результаты, не существует.

Чтобы качественно проанализировать понятие вязкости смеси жидкостей

Рис. 9.20. Вязкость раствора *N,N*-диметилацетамид — вода при 24 °C [160].



необходимо наглядно представить себе молекулярные процессы, которые имеют место в действительности. В бинарной смеси, состоящей из компонентов А и В, существует взаимодействие между молекулярными группами А-А, В-В, а также А-В. Введение взаимодействия типа А-В неизменно приводит к неопределенным константам для смеси. Хороший пример такого подхода можно найти у Макаллистера [134], который переработал полутореотетический метод Эйринга [16, 75]. В этой механистической картине взаимодействие между слоями молекул при градиенте скорости обуславливает «активированные» скачки молекул из слоя в слой. Молекула, перемещающаяся таким образом, рассматривается как подвергающаяся воздействию химической реакции. Проталкивание или сдавливание такой движущейся молекулы требует, чтобы она преодолела во время этого процесса определенный барьер потенциальной (свободной) энергии ΔG^* . Такой наглядный механизм приводит, после упрощения, к уравнению, напоминающему выражение (9.10.1):

$$v_L = \left(\frac{\eta}{\rho} \right)_L = \frac{hN_0}{M} \exp \frac{\Delta G^*}{RT} \quad (9.13.1)$$

$$= \frac{hN_0}{M} \exp \left(- \frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (9.13.2)$$

Группа $(\rho_L hN_0/M) \exp(-\Delta S^*/R)$ является эквивалентом *A*, а $\Delta H^*/R$ — эквивалентом *B* в уравнении (9.10.1). Здесь величины ΔG^* , ΔH^* и ΔS^* — соответствующие энергии Гиббса, энталпии и энтропии активации в процессе перемещения молекулы из одного слоя в другой. В настоящее время не существует надежных методов определения количества этой энергии, но с помощью описанных качественных представлений можно составить модель смеси.

В смеси, состоящей из компонентов А и В, молекулы А при перемещении через энергетический барьер может взаимодействовать главным образом с А, с В или с какой-то комбинацией А и В, в зависимости от локальной концентрации. Кроме того, это взаимодействие можно было бы рассматривать как бинарное или, что более реально, как тройное, четверное и т. д. Пожалуй, наиболее простым с точки зрения наглядного изображения является двухмерное тройное взаимодействие, принятое Макаллистером¹⁾. Основная идея такого взаимодействия может быть выражена следующей схемой:



Здесь молекула *Z* проскаивает или протекает между молекулами *X* и *Y*, где, в случае бинарной смеси, *Z*, *X* и *Y* могут быть А или В. Если все три являются А, взаимодействие будет типа А-А-А; вообще, для бинарной смеси может существовать шесть типов взаимодействия, т. е. А-А-А, В-В-В, А-В-А, В-А-В, А-А-В, А-В-В. Предполагается, что значение ΔG^* для вязкого взаимодействия может быть выражено в общем виде как

$$\Delta G_m^* = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 x_i x_j x_k \Delta G_{ijk}^* \quad (9.13.3)$$

где *x* — мольная доля. Более того

$$\begin{aligned} \Delta G_{AAB}^* &= \Delta G_{ABA}^* \equiv \Delta G_{AB}^* \\ \Delta G_{BBA}^* &= \Delta G_{BAB}^* \equiv \Delta G_{BA}^* \end{aligned} \quad (9.13.4)$$

¹⁾ Если отношение молекулярных диаметров велико ($>1,5$), необходимо, по мнению Макаллистира, использовать модель четверного взаимодействия или взаимодействия более высокого порядка.

Объединяя уравнения (9.13.3) и (9.13.4) с уравнением (9.13.1) и определяя кинематическую вязкость смеси ν_{AB} (и ν_{BA}) по уравнению (9.13.1)¹⁾, получаем:

$$\ln \nu_m = x_A^3 \ln \nu_A + 3x_A^2 x_B \ln \nu_{AB} + 3x_A x_B^2 \ln \nu_{BA} + x_B^3 \ln \nu_B + R^\circ \quad (9.13.5)$$

$$R^\circ = x_B^3 \ln \frac{M_B}{M_A} + 3x_A x_B^2 \ln \frac{1 + 2M_B/M_A}{3} + \\ + 3x_A^2 x_B \ln \frac{2 + M_B/M_A}{3} - \ln \left(x_A + x_B \frac{M_B}{M_A} \right) \quad (9.13.6)$$

Уравнение (9.13.6) содержит два параметра: ν_{AB} и ν_{BA} . Они принимаются независимыми от состава, но меняются с температурой в соответствии с уравнением (9.13.1). Таким образом, если значения этих констант установлены для данной бинарной смеси, то могут быть определены вязкости при других температурах и составах. Аналогичные выражения, но с большим числом параметров можно получить, если рассматривать взаимодействие четырех, восьми и т. д. компонентов.

Величина R° в уравнении (9.13.6) стремится к нулю, если $M_A = M_B$, и является отрицательной, за исключением тех случаев когда, отношение M_A/M_B велико или мало.

Макаллистер применил уравнение (9.13.5) для определения вязкости систем бензол—толуол, циклогексан—гептан, метилового спирта—толуол и ацетон—вода при различных температурах. Значения параметров ν_{AB} и ν_{BA} подбирались методом наименьших квадратов по экспериментальным данным (действительные ΔS^* и ΔH^* были найдены для A-A, A-B, B-A, B-B), и данные хорошо коррелировались с этими значениями. Для наиболее неидеальной системы ацетон—вода были получены самые высокие погрешности: среднее отклонение 6,4 %, максимальное отклонение 15,8 %. Однако Макаллистер с помощью аналогичного анализа четверного взаимодействия показал, что результат, полученный по трем параметрам, даже для этой системы коррелируется с точностью 2—4 %.

Установлено также, что метод Макаллистера применим к тройным системам, содержащим различные смеси воды, этилового спирта, этиленгликоля, метилового спирта и ацетона [42, 109]. Параметрами, значения которых нужно было знать, являлись только ν_{AB} , ν_{BA} и вязкости чистых компонентов.

Лучшие корреляции вязкости смеси жидкостей могут быть обобщены и выражены в следующем виде:

$$f(\eta_m)_L = \sum_i \sum_j x_i x_j f(\eta_{ij})_L \quad (9.13.7)$$

или

$$f(\eta_m)_L = \sum_i x_i f(\eta_i)_L \quad (9.13.8)$$

В этих зависимостях $f(\eta)_L$ может быть η_L , $\ln \eta_L$, $1/\eta_L$ и т. д., а x_i может представлять собой объем жидкости, массу или мольную долю [135]. Некоторые исследователи утверждают, что получены хорошие результаты с помощью простых уравнений типа (9.13.8), но вполне ясно, что такая форма зависимости не может точно описывать системы, проявляющие максимум, минимум или одновременно максимум и минимум вязкости при изменении состава. Ацетон—вода [96], *N,N*-диметилацетамид—вода [160] и метиловый спирт—толуол [87] являются хорошими примерами таких систем.

Хэрик и Брювер [91] проверили ряд корреляций вязкости смеси жидкостей, включая некоторые формы, представляющие уравнения (9.13.7) и (9.13.8). Они пришли к выводу, что наиболее точным был метод Макаллистера. Кроме значений вязкости чистых компонентов требуются данные только по двум точкам вязкости бинарной смеси для каждой из разных температур, чтобы определить весь диапазон составов и температур, в котором применимо уравнение (9.13.1), хотя, оче-

¹⁾ Здесь принимается, что $M_{AB} = (2M_A + M_B)/3$ и $M_{BA} = (2M_B + M_A)/3$.

видно, что чем больше будет использовано данных, тем лучше будет полученная корреляция.

Лобе [129] тоже проверил большое число корреляций вязкости смеси жидкостей. Он установил, что самые лучшие результаты получаются с помощью уравнения

$$v_m = \sum_{i=1}^n \Phi_i v_i \exp \left(\sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j \Phi_j}{RT} \right); \quad j \neq i \quad (9.13.9)$$

где $v = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость, сСт; Φ_j — объемная доля компонента j ; α_j — характеристический параметр вязкости для j в смеси, кал/(моль · К); $R = 1,987$ кал/(моль · К) — универсальная газовая постоянная; T — температура, К.

Используя уравнение (9.13.9) для n -компонентной смеси, необходимо знать по крайней мере n значений вязкости смесей, чтобы получить все значения α_j . Уравнение (9.13.9) даст, однако, соотношения между v_m и составом, который допускает максимум, минимум или точки перегиба.

Для бинарной системы, состоящей из компонентов А и В, Лобе представил уравнение (9.13.9) в следующем виде:

$$v_m = \Phi_A v_A e^{\Phi_B \alpha_A^*} + \Phi_B v_B e^{\Phi_A \alpha_B^*} \quad (9.13.10)$$

(где $\alpha_A^* = \alpha_A/RT$ и $\alpha_B^* = \alpha_B/RT$) и предположил, что если А выбрать в качестве компонента с меньшей вязкостью и если кинематическая вязкость смеси монотонно изменяется с составом, то

$$\alpha_A^* = -1,7 \ln \frac{v_B}{v_A} \quad (9.13.11)$$

$$\alpha_B^* = 0,27 \ln \frac{v_B}{v_A} + \left(1,3 \ln \frac{v_B}{v_A} \right)^{1/2} \quad (9.13.12)$$

Таким образом, располагая только кинематическими вязкостями чистых компонентов, можно рассчитать вязкость жидкой бинарной смеси.

Все сказанное относится к вязкостям жидких смесей при низких температурах. По существу нет никаких экспериментальных данных и отсутствуют корреляции вязкости жидких смесей при высоких температурах ($T_r > 0,75$). Можно только предположить, что в этой области подход, основанный на использовании принципа соответственных состояний, мог бы быть применен там, где могли бы использоваться корреляции, рассмотренные в разделе 9.12, а приведенные температура, давление и фактор ацентричности для смеси были бы определены. по правилам смешения, таким как представленные уравнения (9.7.2)–(9.7.5). В противоположном случае могла бы быть применена корреляция, основанная на понятии остаточной вязкости (см. раздел 9.7).

Рекомендации: вязкость смесей жидкостей. Для определения низкотемпературной вязкости жидких смесей, состоящих из двух компонентов, рекомендуется при наличии достаточного количества экспериментальных точек и данных по объему смеси использовать уравнения (9.13.5) или (9.13.9). Если имеется только одна экспериментальная точка при каждой из двух температур, можно применять уравнение (9.13.7); удобной формой для $f(\eta)_L$ является $\ln \eta_L$, а x — мольная доля. Величину η_{Lij} определяют при каждой температуре и принимают, что она описывается уравнением (9.10.1).

Если нет никаких данных о вязкости для смеси, то применяются уравнение (9.13.8) или уравнение (9.13.10)–(9.13.12). При использовании уравнения (9.13.8) $f(\eta)_L = \ln \eta_L$. Предполагаемые погрешности могут иметь широкий диапазон для смесей, состоящих из химически подобных веществ, но должны быть менее 15 %.

Пример 9.18. Рассчитать вязкость жидкой смеси этилбензоата и бензилбензоата при 25 °С. Мольная доля бензилбензоата составляет 0,606. Экспериментальное значение равно 4,95 сП [99].

Решение. Примем индексы ЕВ для этилбензоата и ВВ для бензилбензоата. Данные для чистых компонентов смеси при 25 °C [99]: $\eta_{\text{EB}} = 2,01$ сП; $\eta_{\text{BB}} = 8,48$ сП; $\rho_{\text{EB}} = 1,043 \text{ г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{BB}} = 1,112 \text{ г}/\text{см}^3$.

1. Используя уравнение (9.13.8) с $f(\eta)_L = \ln \eta_L$, получаем:

$$\ln \eta_m = 0,394 \ln 2,01 + 0,606 \ln 8,48$$

$$\eta_m = 4,81 \text{ сП}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{4,81 - 4,95}{4,95} 100 = -2,8\%$$

2. По уравнениям (9.13.10)–(9.13.12)

$$v_A = v_{\text{EB}} = \frac{2,01}{1,043} 1,927 \text{ сСт}$$

$$v_B = v_{\text{BB}} = \frac{8,48}{1,112} = 7,626 \text{ сСт}$$

$$\alpha_A^* = \alpha_{\text{FB}}^* = -1,7 \ln \frac{7,626}{1,927} = -2,338$$

$$\alpha_B^* = \alpha_{\text{BB}}^* = 0,27 \ln \frac{7,626}{1,927} + \left(1,3 \ln \frac{7,626}{1,927} \right)^{1/2} = 1,709$$

Мольные объемы этилбензоата и бензилбензоата равны соответственно 144 и 178 см³/моль. Тогда

$$\Phi_B = \Phi_{\text{BB}} = \frac{(0,606)(178)}{(0,606)(178) + (0,394)(144)} = 0,655$$

$$\Phi_A = \Phi_{\text{EB}} = 0,345$$

Затем

$$\nu_m = (0,345)(1,927) e^{(0,655)(1,709)} + (0,665)(7,626) e^{(0,345)(-2,338)} = 4,27 \text{ сСт}$$

Плотность раствора равна 1,091 г/см³. Таким образом, вязкость жидкой смеси этилбензоата и бензилбензоата составляет (1,091)(4,27) = 4,66 сП.

$$\text{Погрешность} = \frac{4,66 - 4,95}{4,95} 100 = -5,8\%$$

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Константы, используемые в специальных уравнениях, ниже не приводятся.

A_{ij} — параметр взаимодействия в уравнении (9.5.8)

b_i — групповая составляющая в методе Морриса (табл. 9.10)

$b_0 = 2/\pi N_0 \sigma^3$ — объем твердых сфер

B — параметр вязкости в методе Ван-Вельцена и др. [уравнение (9.11.5)] (см. приложение А); энергия активации в уравнении (9.10.1)

C_v — теплоемкость при постоянном объеме, кал/(моль · К)

F — фактор в уравнении (9.6.1)

ΔG^* — энергия Гиббса активации потока, кал/моль

h — постоянная Планка

ΔH^* — энталпия активации

J — константа вязкости в методе Морриса (табл. 9.10)

k — постоянная Больцмана

l, L — средняя длина свободного пробега молекул; длина

m — масса молекулы

M — молекулярная масса

n — плотность молекул (число молекул в 1 см³)

N — число атомов углерода; N^* — эквивалентная длина цепи; ΔN_i — структурная составляющая [уравнение (9.11.6), табл. 9.11]

N_0 — число Авогадро

P — давление, атм; P_c — критическое давление; $P_r = P/P_c$ — приведенное давление; P_{cm} — псевдокритическое давление (для смеси)

- q — объемная скорость потока; параметр полярности в уравнении (9.6.9)
 r — расстояние между молекулами; r_w — радиус
 R — универсальная газовая постоянная
 R^o — параметр, определяемый уравнением (9.13.6)
 S_{ij} — параметр полярности в уравнении (9.5.12)
 ΔS^* — энтропия активации
 T — температура, К; T_c — критическая температура; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; T_{cm} — псевдокритическая температура смеси;
 T_f — температура плавления; T_0 — параметр в методе Ван-Вельзена и др. [уравнение (9.11.5)] (см. приложение А); T_b — нормальная температура кипения
 $T^* = kT/e$
 v — скорость молекулы
 V — мольный объем, $\text{см}^3/\text{моль}$; V_c — критический мольный объем; $V_r = V/V_c$ — приведенный мольный объем; V_{cm} — псевдокритический мольный объем смеси; V_b — мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения; V_m — мольный объем смеси; \bar{V}_j — парциальный мольный объем компонента j
 x — мольная доля (жидкости)
 y — мольная доля (пара)
 Z — коэффициент сжимаемости; Z_c — в критической точке; Z_{cm} — псевдокритический коэффициент сжимаемости (для смеси)

Греческие

- α — параметр в уравнении (9.13.7)
 δ — параметр полярности в уравнении (9.4.10) и табл. 9.2
 Δ — корректирующий член в уравнении (9.6.8)
 ε — энергетический параметр потенциала
 θ — константа вязкости в методе Томаса (табл. 9.8)
 η — вязкость (обычно измеряется в микропузырях для газов и в сантитуазах для жидкости); η^o — специальное обозначение вязкости при давлении около 1 атм; η_L — для жидкости; η_c — в критической точке; η_m — для смеси; η_r — приведенная вязкость [уравнение (9.4.13)]; η_c^* или η_c^* — при критической температуре, но 1 атм; η_{Lij} — параметр взаимодействия (для вязкости жидкости)
 λ — теплопроводность, кал/(см·с·К)
 μ_p — дипольный момент
 $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость
 $\xi = T_c^{1/6} M^{-1/2} \rho_c^{-2/3}$; ξ_m — для смеси
 ρ — мольная плотность, моль/ см^3 ; ρ_c — критическая плотность; $\rho_r = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность; ρ_m — плотность смеси; ρ_L — плотность жидкости; ρ_{cm} — псевдокритическая плотность смеси
 σ — диаметр молекулы, \AA
 Φ — параметр вязкости смеси в уравнении (9.5.1); объемная доля
 χ — фактор в уравнении Энскога [уравнение (9.6.2)]
 ψ — межмолекулярная потенциальная энергия как функция расстояния r
 ω — фактор ацентричности (см. раздел 2.3)
 Ω_v — интеграл столкновений для вязкости; Ω_D — интеграл столкновений для диффузии

Индексы

- i, j — компоненты i, j
 A, B — компоненты A, B
 L — жидкость

ЛИТЕРАТУРА

1. Albright, L. F., and J. Lohrenz: *AIChE J.*, 2: 290 (1956). 2. Alder, B., J.: Prediction of Transport Properties of Dense Gases and Liquids, UCRL-14891-T, University of California, Berkeley, May 1966. 3. Alder, B. J., and J. H. Dymond: Van der Waals Theory of Transport in Dense Fluids, UCRL-1480-T, University of California, Berkeley, April 1966. 4. Alder, B. J., and T. Wainwright: The Many-Body Problem, pp. 511—522, in J. K. Percus (ed.), *Proc. Symp. Stevens Inst. Tech.*, 1957, Interscience, New York, 1963. 5. Amdur, I., and E. A. Mason: *Phys. Fluids*, 1: 370 (1958). 5a. American Petroleum Institute: «Selected Values of Physical Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds», project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, Pa., 1953, and supplements. 6. Andrade, E. N. da C.: *Nature*, 125: 309 (1930). 7. Andrade, E. N. da C.: *Phil.*

Mag., 17: 497, 698 (1934). 8. Andrade, E. N. da C.: *Endeavour*, 13: 117 (1954). 9. Андрусов Л. — *Журн. электрохим.*, 1957, № 61, с. 253. 10. Babb, S. E., and G. J. Scott: *J. Chem. Phys.*, 40: 3666 (1964).

11. Bae, J. H., and T. M. Reed III: *Ind. Eng. Chem.*, 10: 36, 269 (1971). 12. Barker, J. A., W. Fock, and F. Smith: *Phys. Fluids*, 7: 897 (1964). 13. Baron, J. D., J. G. Root, and F. W. Wells: *J. Chem. Eng. Data*, 4: 283 (1959). 14. Bicher, L. B.: Ph. D. thesis, University of Michigan, Ann Arbor, 1943. 15. Bingham, E. C., and S. D. Stoney: *J. Am. Chem. Soc.*, 61: 1625 (1939). 16. Bloomfield, V. A., and R. K. Dewan: *J. Phys. Chem.*, 75: 3113 (1971). 17. Bondi, A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2: 95 (1963); *J. Phys. Chem.*, 68: 441 (1964); *J. Polym. Sci.*, (A) 2: 3159 (1964). 18. Boon, J. P., J. C. Legros, and G. Thomaes: *Physica*, 33: 547 (1967). 19. Bradley, R. S. (ed.): «High Pressure Physics and Chemistry», p. 18, Academic, New York, 1963. 20. Brebach, W. J., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem.*, 50: 1095 (1958).
21. Bridgman, P. W.: *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 61: 57 (1926). 22. Brokaw, R. S.: *NASA Tech. Rep. R-81*, 1961. 23. Brokaw, R. S.: *NASA Tech. Note D-2502*, November 1964. 24. Brokaw, R. S.: *J. Chem. Phys.*, 42: 1140 (1965). 25. Brokaw, R. S.: *NASA Tech. Note D-4496*, April 1968. 26. Brokaw, R. S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8: 240 (1969). 27. Brokaw, R. S., R. A. Svehla, and C. E. Baker: *NASA Tech. Note D-2580*, January 1965. 28. Bromley, L. A., and C. R. Wilke: *Ind. Eng. Chem.*, 43: 1641 (1951). 29. Brown, G. P., A. Dinardo, G. K. Cheng, and T. K. Sherwood: *J. Appl. Phys.*, 17: 802 (1946). 30. Brush, S. G.: *Chem. Rev.*, 62: 513 (1962).
31. Burch, L. G., and C. J. G. Raw: *J. Chem. Phys.*, 47: 2798 (1967). 32. Burnett, D.: *J. Chem. Phys.*, 42: 2533 (1965). 33. Carmichael, L. T., V. Berry, and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 44 (1967). 34. Carmichael, L. T., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 94 (1963). 35. Carmichael, L. T., and B. H. Sage: *AIChE J.*, 12: 559 (1966). 36. Carmichael, L. T., H. H. Reamer, and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 400 (1963). 37. Carnahan, N. F., and C. J. Vadovic: *Hydrocarbon Process.*, 49 (5): 159 (1970). 38. Carr, N. L., R. Kobayashi, and D. B. Burroughs: *J. Pet. Technol.*, 6 (10): 47 (1954). 39. Carr, N. L., J. D. Parent, and R. E. Peck: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 51 (16): 91 (1955). 40. Chakraborti, P. K., and P. Gray: *Trans. Faraday Soc.*, 61: 2422 (1965).
41. Chakraborti, P. K., and P. Gray: *Trans. Faraday Soc.*, 62: 1769 (1966). 42. Chandramouli, V. V., and G. S. Laddha: *Indian J. Technol.*, 1: 199 (1963). 43. Chapman, S., and T. G. Cowling: «The Mathematical Theory of Nonuniform Gases», Cambridge University Press, New York, 1939. 44. Chapman, T. W.: *AIChE J.*, 12: 395 (1966). 45. Cheung, H.: UCRL Report 8230, University of California, Berkeley, April 1958. 46. Childs, G. E., and H. J. M. Hanley: *Cryogenics*, 8: 94 (1968). 47. Comings, E. W., and R. S. Egly: *Ing. Eng. Chem.*, 32: 714 (1940). 48. Comings, E. W., and B. J. Mayland: *Chem. Metall. Eng.*, 42 (3): 115 (1945). 49. Coremans, J. M. J., and J. J. M. Be-enaker: *Physica*, 26: 653 (1960). 50. Cornelissen, J., and H. I. Waterman: *Ghem Eng. Sci.*, 4: 238 (1955).
51. Dahler, J. S.: «Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids, and Solids», pp. 14—24, McGraw-Hill, New York, 1959. 52. Damasius, G., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 2: 73 (1963). 53. Dean, D. E., and L. I. Stiel: *AIChE J.*, 11: 526 (1965). 54. Dolan, J. P.: M. S. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1962. 55. Dolan, J. P., K. E. Starling, A. L. Lee, B. E. Eakin, and R. T. Ellington: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 396 (1963). 56. Eakin, B. E., and R. T. Ellington: *J. Pet. Technol.*, 15: 210 (1963). 57. Ellington, R. T.: Ph. D. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1962. 58. Ertl, H., and F. A. L. Dullien: *AIChE J.*, 19: 1215 (1973). 59. Ertl, H., and F. A. L. Dullien, *J. Phys. Chem.*, 77: 3007 (1973). 60. Eversteyn, F. C., J. M. Stevens, and H. I. Waterman: *Chem. Eng. Sci.*, 11: 267 (1960).
61. Ewell, R. H., and H. Eyring: *J. Chem. Phys.*, 5: 726 (1937). 62. Eyring, H., and R. P. Marchi: *J. Chem. Ed.*, 40: 562 (1963). 63. Flynn, L. W., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, 6: 457 (1961). 64. Flynn, L. W., and G. Thodos: *AIChE J.*, 8: 362 (1962). 65. Francis, W. E.: *Trans. Faraday Soc.*, 54: 1492 (1958). 66. Friend, J. N.: *Trans. Faraday Soc.*, 31: 542 (1935). 67. Galloway, T. R., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 59 (1967). 68. Gambill, W. R.: *Chem. Eng.*, 65 (23): 157 (1958). 69. Gambill, W. R.: *Chem. Eng.*, 66 (1): 127 (1959). 70. Gambill, W. R.: *Chem. Eng.*, 66 (3): 123 (1959).
71. Gandhi, J. M., and S. C. Saxena: *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 2: 83 (1964). 72. Germant, A.: *J. Appl. Phys.*, 12: 827 (1941). 73. Giddings, J. D.: Ph. D. thesis, Rice University, Houston, Tex., 1963. 74. Girifalco, L. A.: *J. Chem. Phys.*, 23: 2446 (1955). 75. Glassstone, S., K. J. Laidler, and H. Eyring: «The Theory of Rate Processes», McGraw-Hill, New York, 1941. 76. Голубев И. Ф. Вязкость газов газовых смесей. Справочное руководство. М., Физматгиз, 1959. 77. Gonzalez, M. H., and A. L. Lee: *AIChE J.*, 14: 242 (1968). 78. Greet, R. J., and J. H. Magill: *J. Phys. Chem.*, 71: 1746 (1967). 79. Griest, E. M., W. Webb, and R. W. Schiessler: *J. Chem. Phys.*, 29: 711 (1958). 80. Grunberg, L., and A. H. Nissan: *Trans. Faraday Soc.*, 44: 1013 (1948).
81. Grunberg, L., and A. H. Nissan: *Ind. Eng. Chem.*, 42: 885 (1950). 82. Gubbins, K. E., and M. J. Tham: *AIChE J.*, 15: 264 (1969). 83. Gupta, G. P., and S. C. Saxena: *AIChE J.*, 14: 519 (1968). 84. Gururaja, G. J., M. A. Tirunarayanan, and A. Ramachandran: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 562 (1967). 85. Gutman, F., and L. M. Simmons: *J. Appl. Phys.*, 23: 977 (1952). 86. Halkiadakis, E. A., and R. G. Bowery: *Chem. Eng.*

Sci., **30**: 53 (1975). 87. Hammond, L. W., K. S. Howard, and R. A. McAllister: *J. Phys. Chem.*, **62**: 637 (1958). 88. Hamrin, C. E., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, **13**: 57 (1968). 89. Hanley, H. J. M., R. D. McCarty, and J. V. Sengers: *J. Chem. Phys.*, **50**: 857 (1969). 90. Hattikudur, U. R., and G. Thodos: *AICHE J.*, **17**: 1220 (1971).

91. Heric, E. L., and J. G. Brewer: *J. Chem. Eng. Data*, **12**: 574 (1967). 92. Herring, F., and L. Zipperer: *Gas Wasserfach*, **79**: 49 (1936). 93. Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird: «Molecular Theory of Gases and Liquids», Wiley, New York, 1954. 94. Hirschfelder, J. O., M. H. Taylor, and T. Kihara: *Unter Wisconsin Theoret. Chem. Lab.*, WIS-OOR-29, Madison, Wis., July 8, 1960. 95. Hogenbloom, D. L., W. Webb, and J. A. Dixon: *J. Chem. Phys.*, **46**: 2586 (1967). 96. Howard, J. S., and R. A. McAllister: *AICHE J.*, **4**: 362 (1958). 97. Hu, A. T., P. S. Chappelar, and R. Kobayashi: *AICHE J.*, **16**: 490 (1970). 98. Innes, K. K.: *J. Phys. Chem.*, **60**: 817 (1956). 99. International Critical Tables, McGraw-Hill, New York, 1928, vol. III, p. 193; vol. V, p. 51. 100. Irany, E. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**: 2106 (1938).

101. Irany, E. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**: 1734 (1939). 102. Irany, E. P.: *J. Am. Chem. Soc.*, **65**: 1392 (1943). 103. Itean, E. C., A. R. Glueck, and R. A. Syehla: NASA Lewis Research Center, TND-481, Cleveland, Ohio, 1961. 104. Iyer, M. P. V.: *Indian J. Phys.*, **5**: 371 (1930). 105. Jagannathan, T. K., D. S. Viswanath, and N. R. Kuloor: *Hydrocarbon Process.*, **47** (2): 133 (1968). 106. Jobling, A., and A. S. C. Laurence: *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A206**: 257 (1951). 107. Johnson, D. W., and C. P. Colver: *Hydrocarbon Process.*, **48** (3): 113 (1969). 108. Jossi, J. A., L. I. Stiel, and G. Thodos: *AICHE J.*, **8**: 59 (1962). 109. Kalidas, R., and G. S. Laddha: *J. Chem. Eng. Data*, **9**: 142 (1964). 110. Kennedy, J. T., and G. Thodos: *AICHE J.*, **7**: 625 (1961).

111. Кессельман П. М., Литвинов А. С. — Изв. физ. №, 1966, № 10, с. 385. 112. Kestin, J., and W. Leidenfrost: *Physica*, **25**: 525 (1959). 113. Kestin, J., and W. Leidenfrost: *Physica*, **25**: 1033 (1959). 114. Kestin, J., and W. Leidenfrost: pp. 321–338, in Y. S. Touloukian (ed.), «Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids, and Solids», ASME and McGraw-Hill, New York, 1959. 115. Kestin, J., and J. R. Moszynski: pp. 70–77, in Y. S. Touloukian (ed.), «Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids, and Solids», ASME and McGraw-Hill, New York, 1959. 116. Kestin, J., and J. H. Whitelaw, and T. F. Zien: *Physica*, **30**: 161 (1964). 117. Kestin, J., and J. Yata: *J. Chem. Phys.*, **49**: 4780 (1968). 118. Kim, S. K., and J. Ross: *J. Chem. Phys.*, **46**: 818 (1967). 119. Klein, M., and F. J. Smith: *J. Res. Bur. Stand.*, **72A**: 359 (1968). 120. Kreps, S. I., and M. L. Druin: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**: 79 (1970).

121. Krieger, F. A.: Rand Corp. Rep. RM-646, Santa Monica, Calif. 122. Kuss, E.: *Z. Angew. Phys.*, **7**: 372 (1955). 123. «Landolt – Börnstein Tabellen», vol. 4, pt. 1, Springer-Verlag, Berlin, 1955. 124. Lefrançois, B.: *Chim. Ind. Paris*, **98** (8): 1377 (1967). 125. Lennert, D. A., and G. Thodos: *AICHE J.*, **11**: 155 (1965). 126. Letsou, A., and L. I. Stiel: *AICHE J.*, **19**: 409 (1973). 127. Lewis, W. K., and L. Squires: *Refiner Nat. Gasoline Manuf.*, **13** (12): 448 (1934). 128. Li, C. C., and T. R. Poole: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **6**: 293 (1973). 129. Lobe, V. M.: M. S. thesis, University of Rochester, Rochester, N. Y., 1973. 130. Lowitz, D. A., J. W. Spencer, W. Webb, and R. W. Schliessler: *J. Chem. Phys.*, **30**: 73 (1959).

131. Lucas, K.: *Int. J. Heat Mass Trans.*, **16**: 371 (1973). 132. Lucas, K.: *Chem. Ing. Tech.*, **46**: 157 (1974). 133. Luft, N. W., and O. P. Kharbanda: *Res. Corresp.*, **7** (6): 536 (1954). 134. McAllister, R. A.: *AICHE J.*, **6**: 427 (1960). 135. McLaughlin, E.: *Q. Rev.*, **14**: 236 (1960). 136. Magill, J. H., and R. J. Greet: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**: 701 (1969). 137. Makhlja, R. C., and R. A. Stairs: *Can. J. Chem.*, **48**: 1214 (1970). 138. Malek, K. R., and L. I. Stiel: *Can. J. Chem. Eng.*, **50**: 491 (1972). 139. Marks, G. W.: *J. Phys. Chem.*, **43**: 549 (1939). 140. Marschalko, B., and J. Barna: *Acta Tech. Acad. Sci. Hung.*, **19**: 85 (1957).

141. Mathur, G. P., and G. Thodos: *AICHE J.*, **9**: 596 (1963). 142. Matsen, J. M., and E. F. Johnson: *J. Chem. Eng. Data*, **5**: 531 (1960). 143. Michels, A., A. Bolzen, and W. Schuurman: *Physica*, **20**: 1141 (1941). 144. Miller, A. A.: *J. Chem. Phys.*, **38**: 1568 (1963). 145. Miller, A. A.: *J. Phys. Chem.*, **67**: 1031 (1963). 146. Miller, A. A.: *J. Phys. Chem.*, **67**: 2809 (1963). 147. Monchick, L., and E. A. Mason: (a) Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory, CM-993, February 1961; (b) *J. Chem. Phys.*, **35**: 1676 (1961). 148. Morris, P. S.: M. S. thesis, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., 1964. 149. Mueller, C. R., and J. E. Lewis: *J. Chem. Phys.*, **26**: 286 (1957). 150. Neufeld, P. D., A. R. Janzen, and R. A. Aziz: *J. Chem. Phys.*, **57**: 1100 (1972).

151. Nissan, A. H.: *Nature*, **144**: 383 (1939). 152. Nissan, A. H., and L. V. W. Clark: *Nature*, **143**: 722 (1939). 153. Nissan, A. H., L. V. W. Clark, and A. W. Nash: *J. Inst. Pet. Technol.*, **26**: 155 (1940). 154. Orrick, C. and J. H. Erbar: private communication, December 1974. 155. Othmer, D. F., and J. W. Conwell: *Ind. Eng. Chem.*, **37**: 1112 (1945). 156. Pal, A. K., and A. K. Barua: *J. Chem. Phys.*, **48**: 872 (1968). 157. Pal, A. K., and A. K. Barua: *J. Chem. Phys.*, **47**: 216 (1967). 158. Pal, A. K., and P. K. Bhattacharya: *J. Chem. Phys.*, **51**: 828 (1969). 159. Palit, S. R.: *J. Indian Chem. Soc.*, **40**: 721 (1963). 160. Petersen, R. C.: *J. Phys. Chem.*, **64**: 184 (1960).

161. Powell, R. E., W. E. Rosveare, and H. Eyring: *Ind. Eng. Chem.*, **33**: 430 (1941). 162. Prasad, B.: *Phil. Mag.*, **39**: 884 (1948). 163. Pratap, R., and G. Narsimhan: *Brt. Chem. Eng.*, **7**: 757 (1962). 164. Preston, G. T., T. W. Chapman, and J. M. Prausnitz: *Cryogenics*, **7**: 274 (1967). 165. Ranz, W. E., and H. A. Brodowsky: *Unit. Minn. OOR Proj. 2340 Tech. Rep.*, 1, Minneapolis, Minn., March 15, 1962. 166. Ratcliffe, G. A., and M. A. Khan: *Can. J. Chem. Eng.*, **49**: 125 (1971). 167. Raw, C. J. G., and H. Tang: *J. Chem. Phys.*, **39**: 2616 (1963). 168. Reamer, H. H., G. Cokelet, and B. H. Sage: *Anal. Chem.*, **31**: 1422 (1959). 169. Reichenberg, D.: The Viscosities of Gas Mixtures at Moderate Pressures, *NPL Rep. Chem.*, **29**, National Physical Laboratory, Teddington, England, May 1974. 170. Reichenberg, D.: (a) *DCS Rep.* 11, National Physical Laboratory, Teddington, England, August 1971; (b) *AIChE J.*, **19**: 854 (1973); (c) **21**: 181 (1975). 170a. Reichenberg, D.: The Viscosities of Pure Gases at High Pressures, *NPL Rep. Chem.*, **38**, National Physical Laboratory, Teddington, England, August 1975.
171. Reid, R. C.: *Chem. Eng. Prog. Monogr. Ser.*, no. 5, 1968. 172. Reid, R. C., and L. I. Belenyessy: *J. Chem. Eng. Data*, **5**: 150 (1960). 173. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1971. 174. Rogers, J. D., and F. G. Brickwedde: *AIChE J.*, **11**: 304 (1965). 175. Ross, J.: *J. Chem. Phys.*, **42**: 263 (1965). 176. Ross, J. F., and G. M. Brown: *Ind. Eng. Chem.*, **49**: 2026 (1957). 177. Rutherford, R., M. H. Taylor, and J. O. Hirschfelder: *Unit. Wisconsin Theoret. Chem. Lab.*, WIS-OOR-29a, Madison, Wis., August 23, 1960. 178. Saksena, M. P., and S. C. Saxena: *Proc. Natl. Inst. Sci. India*, **31A** (1): 18 (1965). 179. Saxena, S. C., and R. S. Gambhir: *Br. J. Appl. Phys.*, **14**: 436 (1963). 180. Saxena, S. C., and R. S. Gambhir: *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **81**: 788 (1963).
181. Shimotake, H., and G. Thodos: *AIChE J.*, **4**: 257 (1958). 182. Shimotake, H., and G. Thodos: *AIChE J.*, **9**: 68 (1963). 183. Shimotake, H., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, **8**: 88 (1963). 184. Shukla, B. P., and R. P. Bhatinagu: *J. Phys. Chem.*, **59**: 988 (1955). 185. Singh, Y., and P. K. Bhattacharyya: *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.)*, (2) 1: 922 (1968). 186. Smith, A. S., and G. G. Brown: *Ind. Eng. Chem.*, **35**: 705 (1943). 187. Souders, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **59**: 1252 (1937). 188. Souders, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**: 154 (1938). 189. Srinivasan, M. K., and B. Prasad: *Phil. Mag.*, **33**: 258 (1942). 190. Starling, K. E.: M. S. thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago, 1960.
191. Starling, K. E., and R. T. Ellington: *AIChE J.*, **10**: 11 (1964). 192. Starling, K. E., B. E. Eakin, and R. T. Ellington: *AIChE J.*, **6**: 438 (1960). 193. Stavely, L. A. K., and P. F. Taylor: *J. Chem. Soc. Lond.*, **1956**: 200. 194. Stiel, L. I., and G. Thodos: *AIChE J.*, **7**: 611 (1961), **8**: 229 (1962), **10**: 266 (1964). 195. Stiel, L. I., and G. Thodos: *AIChE J.*, **10**: 275 (1964). 196. Strunk, M. R., W. G. Custead, and G. L. Stevenson: *AIChE J.*, **10**: 483 (1964). 197. Strunk, M. R., and G. D. Fehsenfeld: *AIChE J.*, **11**: 389 (1965). 198. Svehla, R. A.: Estimated Viscosities and Thermal Conductivities at High Temperatures, NASA-TRR-132, 1962. 199. Swift, G. W., J. A. Christy, and F. Kurata: *AIChE J.*, **5**: 98 (1959). 200. Telang, M. S.: *J. Phys. Chem.*, **49**: 579 (1945), **50**: 373 (1946).
201. Telang, M. S.: *J. Chem. Phys.*, **17**: 536 (1949). 202. Tham, M. J., and K. E. Gubbins: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**: 791 (1969). 203. Thomas, L. H.: *J. Chem. Soc.*, **1946**: 573. 204. Titani, T.: *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **8**: 433 (1929). 205. Tondon, P. K., and S. C. Saxena: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**: 314 (1968). 206. Trautz, M.: *Ann. Phys.*, **11**: 190 (1931). 207. Trautz, M., and P. B. Baumann: *Ann. Phys.*, **5**: 733 (1929). 208. Trautz, M., and R. Heberling: *Ann. Phys.*, **10**: 155 (1931). 209. Uyehara, O. A., and K. M. Watson: *Natl. Pet. News*, **36**: R-714 (1944). 210. Vanderslice, J. T., S. Weissman, E. A. Mason, and R. J. Fallon: *Phys. Fluids*, **5**: 155 (1962).
211. van Velzen, D., R. L. Cardozo, and H. Langenkamp: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**: 20 (1972). 212. van Velzen, D., R. L. Cardozo, and H. Langenkamp: Liquid Viscosity and Chemical Constitution of Organic Compounds: A New Correlation and a Compilation of Literature Data, *Euratom 4735e*, Joint Nuclear Research Centre, Ispra Establishment, Italy, 1972. 213. van Velzen, D.: private communication, September 1973. 214. van Wyk, W. R., J. H. van der Veen, H. C. Brinkman, and W. A. Seeder: *Physica*, **7**: 45 (1940). 215. Wakeham, W. A., J. Kestin, E. A. Mason, and S. I. Sandler: *J. Chem. Phys.*, **57**: 295 (1972). 216. Watson, K. M., F. R. Wien, and G. B. Murphy: *Ind. Eng. Chem.*, **28**: 605 (1936). 217. Wedlake, G. D., and G. A. Ratcliffe: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**: 511 (1973). 218. Wilke, C. R.: *J. Chem. Phys.*, **18**: 517 (1950). 219. Wobser, R., and F. Mueller: *Kolloid Beih.*, **52**: 165 (1941). 220. Wright, F. J.: *J. Chem. Eng. Data*, **6**: 454 (1961).
221. Wright, P. G., and P. Gray: *Trans. Faraday Soc.*, **58**: 1 (1962). 222. Yoon, P., and G. Thodos: *AIChE J.*, **16**: 300 (1970).

Глава 10

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

10.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В этой главе рассматривается теплопроводность газов и жидкостей. Теории теплопроводности газов посвящен раздел 10.2, теории теплопроводности жидкостей — раздел 10.8. Методы расчета теплопроводности газов при низких давлениях обсуждаются в разделе 10.3, а влияния температуры и давления — в разделе 10.4 и 10.5. Аналогичные темы, относящиеся к жидкости, изложены в разделах 10.9—10.11. Теплопроводности смесей газов и смесей жидкостей отведены разделы 10.6, 10.7 и 10.12.

В качестве единицы измерения теплопроводности в данной главе используется кал/(см·с·К). Для пересчета этой единицы в БЕТ/(фут·ч·°Р) ее необходимо умножить на 241,9, а для пересчета в Вт/(см·К) или Дж/(см·с·К) — на 4,186.

10.2. ТЕОРИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ГАЗОВ

В разделе 9.3 представлена элементарная кинетическая модель, в которой теплопроводность газов была равна $vLC_vn/3$ [уравнение (9.3.7)], где v — средняя скорость молекулы, L — средняя длина свободного пробега, C_v — теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу, n — число молекул в единице объема (плотность). Аналогичные уравнения были получены для вязкости и коэффициентов диффузии газов. В двух последних случаях такая элементарная модель дает приблизительные, но приемлемые результаты. Для теплопроводности она неточна. Необходима более детальная трактовка, которая могла бы объяснить имеющийся эффект широкого спектра скоростей молекул; кроме того, энергия молекулы может проявляться в иных формах, а не только как энергия поступательного движения. Для одноатомных газов, которые не имеют вращательных или колебательных степеней свободы, более строгий анализ дает

$$\lambda = \frac{25}{32} (\pi m k T)^{1/2} \frac{C_v m}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (10.2.1)$$

или в более удобном для вычислений виде

$$\lambda = \frac{1,989 \cdot 10^{-4} (T/M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (10.2.2)$$

где λ — теплопроводность, кал/(см·с·К); T — температура, К; m — масса молекулы; M — молекулярная масса; σ — характеристический размер молекулы, Å; Ω_v — интервал столкновений, безразмерный.

Чтобы получить уравнение (10.2.2) из уравнения (10.2.1), величина C_v была принята равной $3/2 k$, где k — постоянная Больцмана. Для молекул-твердых сфер интеграл столкновений $\Omega_v = 1$; однако обычно он является функцией температуры, и точная зависимость относится к выбранному закону межмолекулярных сил. Если выбирается потенциал Леннарда—Джонса 12-6 [уравнение (9.4.2)], то интеграл столкновений Ω_v дается уравнением (9.4.3).

Если уравнение (10.2.1) разделить на уравнение (9.3.9)

$$\frac{\lambda M}{\eta C_v} = 2,5 \quad (10.2.3)$$

При $\gamma = C_p/C_v$ критерий Прандтля будет равен

$$Pr = \frac{C_p \eta}{\lambda M} = \frac{\gamma}{2,5} \quad (10.2.4)$$

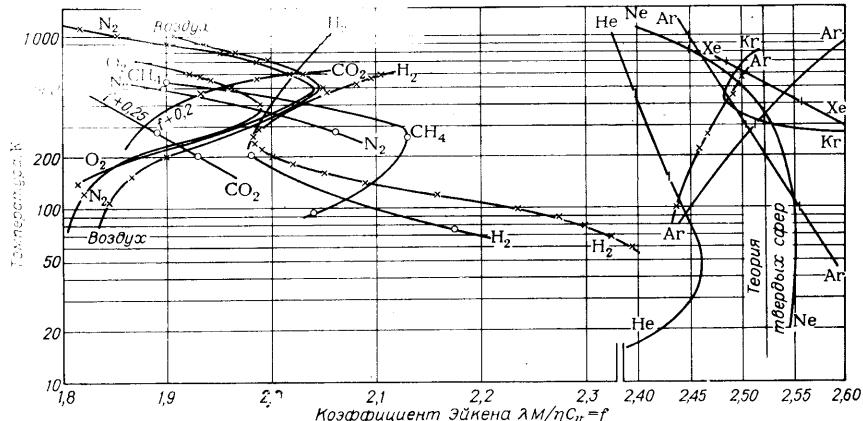


Рис. 10.1. Изменение коэффициента Эйкена с температурой при низком давлении [93].

Поскольку значение γ для одноатомных газов близко $\frac{5}{3}$, кроме области очень низких температур, уравнение (10.2.4) дает $\text{Pr} \approx \frac{2}{3}$ — значение, близкое к найденному экспериментально.

При получении уравнения (10.2.3) члены σ^2 и Ω_v исключаются, и результат по существу не зависит от выбора межмолекулярного потенциала. Лили [93] представил группу $\lambda M / \eta C_v$ в виде функции температуры для разных газов (рис. 10.1). Как следует из рис. 10.1, значение этой группы для одноатомных газов близко к теоретическому значению 2,5. Отклонение от предсказанного значения обсуждалось Кестином и др. [79]; сделан вывод, что расхождения обусловлены главным образом ошибками эксперимента.

Из рис. 10.1 также следует, что группа $\lambda M / \eta C_v = f$, известная как коэффициент Эйкена, значительно меньше 2,5 для иных, неодноатомных газов. До сих пор рассматривалась только энергия поступательного движения; поскольку теплоемкость многоатомных газов часто значительно выше теплоемкостей одноатомных газов, существенная доля молекулярной энергии может быть связана не с энергией поступательного движения, а с другими ее формами.

10.3. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МНОГОАТОМНЫХ ГАЗОВ

Метод Эйкена и его модификация. Эйкен предложил модифицировать уравнение (10.2.3) для многоатомных газов, выделив составляющие энергии поступательного движения и внутренней энергии в отдельные члены:

$$\frac{\lambda M}{\eta} = f_{tr} C_{tr} + f_{int} C_{int} \quad (10.3.1)$$

(индекс tr указывает на поступательное движение, индекс int — на внутреннюю энергию). Таким образом, составляющую энергии поступательного движения отделяют от любой внутренней энергии взаимодействия [29, 85, 105, 124, 162, 176, 195, 196], хотя обоснованность этого действия сомнительна [60, 94, 159, 180]. Неизменно значение f_{tr} принимается равным 2,5, чтобы уравнение (10.3.1) можно было свести к уравнению (10.2.3) для одноатомного газа. Значение C_{tr} принимается равным классическому $\frac{3}{2}R$, а C_{int} удобно выразить как $C_v - C_{tr}$. Тогда

$$\frac{\lambda M}{\eta} = \frac{15R}{4} + f_{int} \left(C_v - \frac{3}{2} R \right) \quad (10.3.2)$$

Эйкен выбрал $f_{\text{int}} = 1,0$, тем самым уравнение (10.3.2) было сведено к виду

$$\frac{\lambda M}{\eta} = C_v + \frac{9R}{4} = C_v + 4,47 = 4,47 + \frac{C_p}{\gamma} \quad (10.3.3)$$

Уравнение (10.3.3) — это хорошо известная корреляция Эйкена для многоатомных газов.

Справедливость многих предположений, которые привели к уравнению (10.3.3) не доказана, особенно выбор $f_{\text{int}} = 1,0$. Уббелоде [186], Чэпмен и Каулинг [22], Гиршфельдер [60] и Шефер [166] предположили, что молекулы с возбужденными внутренней энергией состояниями могут рассматриваться как отдельная химическая разновидность, а перенос внутренней энергии является в таком случае аналогом диффузионного процесса. Эта концепция приводит к следующему результату:

$$f_{\text{int}} = \frac{M\rho D}{\eta} \quad (10.3.4)$$

где M — молекулярная масса; η — вязкость; ρ — мольная плотность; D — коэффициент диффузии.

В большинстве ранних теорий величина D представлялась эквивалентом коэффициента молекулярной самодиффузии, а f_{int} — обратной величиной критерия Шмидта. На основании уравнений (9.3.9) и (11.3.2) можно показать, что $f_{\text{int}} \approx 1,32$ и почти не зависит от температуры. При такой формулировке уравнение (10.3.2) принимает вид

$$\frac{\lambda M}{\eta} = 1,32C_v + 3,52 = 3,52 + \frac{1,32C_p}{\gamma} \quad (10.3.5)$$

Уравнение (10.3.5) часто называют модифицированной корреляцией Эйкена. Свехла [180] использовал ее в работе, посвященной свойствам газов при высокой температуре.

Модифицированная корреляция Эйкена [уравнение (10.3.5)] дает более высокие значения λ , чем его же корреляция в форме (10.3.3), и разница становится еще большей, когда C_v превышает значение для одноатомных газов приблизительно на 3 кал/(моль·К). [Обе корреляции сводятся к уравнению (10.2.3), когда $C_v = \frac{3}{2}R$.] Обычно экспериментальные значения λ лежат между значениями, рассчитанными по обеим корреляциям Эйкена, кроме полярных газов, когда уравнения (10.3.3) и 10.3.5) дают значения λ , которые слишком высоки.

Анализ Мэсона и Мончика. В работе, опубликованной в 1962 г. [105], Мэсон и Мончик применили формальную динамическую теорию Van-Чена и Уленбека [199] и Таксмена [181] для вывода аппроксимационного уравнения теплопроводности многоатомных газов. В формализме уравнения (10.3.1) они нашли

$$f_{\text{tr}} = \frac{5}{2} \left[1 - \frac{10}{3\pi} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{M\rho D}{\eta} \frac{C_{\text{rot}}}{kZ_{\text{rot}}} \right) \right] \quad (10.3.6)$$

$$f_{\text{int}} = \frac{M\rho D}{\eta} \left[1 + \frac{5}{\pi} \left(1 - \frac{2}{5} \frac{M\rho D}{\eta} \right) \frac{C_{\text{rot}}}{C_{\text{int}} Z_{\text{rot}}} \right] \quad (10.3.7)$$

Величина C_{rot} является составляющей теплоемкости, обусловленной вращением молекул, и получается из классического значения $F_r R/2$, где F_r — число степеней свободы для внешнего вращения. Величина $C_{\text{int}} = C_v - C_{\text{tr}}$, а Z_{rot} — число столкновений (представляет собой число столкновений, требуемых для взаимного обмена кванта энергии вращения с энергией поступательного движения). [В уравнениях (10.3.6) и (10.3.7) пренебрежимо малая величина, учитывающая составляющую энергии колебания, опущена.] При больших значениях Z_{rot} уравнения (10.3.6) и (10.3.7) приводят к $f_{\text{tr}} = 2,5$ и $f_{\text{int}} = M\rho D/\eta$, т. е. к тому, что раньше использовалось для модифицированной корреляции Эйкена.

Рис. 10.2. Коэффициенты Эйкена как функция температуры [11]:

a — водород; *б* — азот; *в* — двуокись азота;
I — модифицированная корреляция Эйкена ($Z_{\text{rot}} = \infty$); *II* — $Z_{\text{rot}} = 200$; *III* — корреляция Эйкена; *IV* — $Z_{\text{rot}} = 7$; *V* — $Z_{\text{rot}} = 2,4$.

Если уравнения (10.3.6) и (10.3.7) подставить в уравнение (10.3.1), а группу $\rho D/\eta$ принять равной 1,32, то

$$\frac{\lambda M}{\eta} = 1,32 C_v + 3,54 - \frac{0,886 C_{\text{rot}}}{Z_{\text{rot}}} \quad (10.3.8)$$

Уравнение (10.3.8) следует применять только для неполярных многоатомных молекул. Ключом к его использованию является точное определение значения Z_{rot} . В настоящее время сделать это невозможно, хотя многие авторы рассматривают данную проблему [2, 11, 13, 32, 105, 106, 124, 125, 134, 158—160, 162, 176]. На рис. 10.2 приведены значения так называемого коэффициента Эйкена $\lambda M/\eta C_v$ для водорода, азота и двуокиси углерода. Как было отмечено выше, большинство экспериментальных данных дает значения $\lambda M/\eta C_v$, которые лежат между рассчитанными по корреляции Эйкена и ее модификации. На рис. 10.2 показаны те значения Z_{rot} , которые находятся в наилучшем соответствии с экспериментальными данными.

Величина Z_{rot} была принята независимой от температуры, хотя Хейли и Сторвик [59] ясно показали, что Z_{rot} существенно возрастает с температурой, а Баруа и др. [2] высказали предположение, что для некоторых полярных молекул Z_{rot} может уменьшаться с температурой.

Анализ Месона и Мончика был модифицирован Броке [12] для полярных газов, но предложенный расчетный метод требует знания момента инерции молекул. К тому же группа $M\rho D/\eta$ рассматривалась как зависящая от температуры, а для каждого вида полярных молекул необходима особая константа.

Хотя соотношение (10.3.8) является, вероятно, лучшим теоретическим уравнением, пригодным для определения теплопроводности неполярных многоатомных газов, без какого-либо знания априори Z_{rot} оно не имеет большого практического значения. Обычно $Z_{\text{rot}} = 1 \div 10$ и, по-видимому, зависит от температуры; в литературе приводятся широко отличающиеся значения Z_{rot} . Попытки связать Z_{rot} с другим, более быстро находимым свойством молекулы не были удачны.

Анализ Бромли. Бромли [14] начал с уравнения (10.3.1), но преобразовал f_{tr} и разложил $f_{\text{int}}C_{\text{int}}$ следующим образом:

$$\frac{\lambda M}{\eta} = (2,5 - \alpha) C_{\text{tr}} + \beta C_{\text{vib}} + \psi C_{\text{rot}} + C_{\text{ir}} \quad (10.3.9)$$

Здесь C_{tr} и C_{rot} были взяты равными классическим значениям $^{3/2}R$ и $F_r R/2$, соответственно (где R — универсальная газовая постоянная, F_r — число степеней свободы для внешнего вращения, а составляющая теплоемкости, обусловленная колебательным движением, $C_{\text{vib}} = C_v - {5/2}R$ для линейных молекул и $C_{\text{vib}} = C_v - 3R - C_{\text{ir}}$ для нелинейных молекул). Составляющая теплоемкости, обусловленная внутренним вращением, C_{ir} была рассчитана по величине потенциального барьера для внутреннего вращения и приведенного момента инерции вращающихся групп. Значения C_{ir} как функции температуры для некоторых типов связи представлены в табл. 10.1.

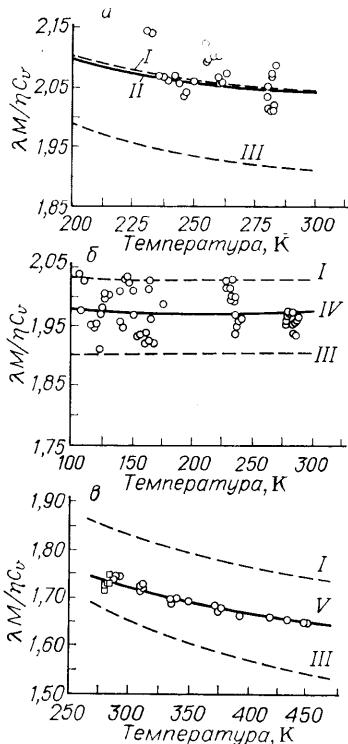


Таблица 10.1. Составляющие теплоемкости, обусловленные внутренним вращением, C_{ir} , кал/(моль·К)¹⁾

Тип связи	T, K								
	200	298	400	500	600	700	800	900	1000
—CH ₂ —CH ₂ —	2,64	3,18	2,74	2,39	2,12	1,90	1,73	1,60	1,51
CH ₃ —CH ₂ —	1,74	2,10	2,17	2,09	1,96	1,82	1,69	1,59	1,51
R—C—H 	1,76	2,12	2,19	2,12	2,00	1,85	1,71	1,62	1,55
R—C— 	1,60	1,99	2,18	2,23	2,18	2,08	1,96	1,85	1,76
R—CH= ²⁾	2,02	2,02	1,82	1,65	1,60	1,40	1,32	1,26	1,21
R—CH= ³⁾	1,48	1,26	1,16	1,11	1,07	1,05	1,04	1,03	1,02
=CH—CH=	2,09	3,02	3,25	2,96	2,67	2,44	2,24	2,09	1,96
≡C—C≡	0,81	0,92	0,76	0,60	0,48	0,39	0,35	0,32	0,31
R—C= 	1,91	2,15	2,10	1,95	1,79	1,65	1,54	1,46	1,38
CH ₃ —C=O R	1,79	1,52	1,34	1,24	1,18	1,10	1,09	1,08	1,06
—CH ₂ —OH	1,4	1,35	1,25	1,20	1,18	1,16	1,15	1,14	1,13
RCH ₂ —O—CH ₂ R	2,24	2,33	2,26	2,09	1,91	1,71	1,66	1,55	1,47

1) M. Souders, C. S. Matthews, and C. O. Hurd, *Ind. Eng. Chem.*, 41: 1037 (1949).

2) Основано на пропилене.

3) Основано на цис-2-бутене.

Коэффициент α — поправка на усиление взаимодействия при каждом соударении, обусловленное полярным характером сталкивающихся молекул. Заметив, что это можно было бы лучше выразить в виде функции безразмерной группы, включающей дипольный момент, Бромли тем не менее нашел удобным связать эмпирически α с разностью между действительной энтропией парообразования на единицу объема и энтропией парообразования, выраженной уравнением Кистяковского¹⁾. Коэффициент пропорциональности эмпирически был найден равным 3,0:

$$\alpha = 3,0 \rho_b (\Delta S_{v_b} - 8,75 - R \ln T_b) \quad (10.3.10)$$

где ρ_b — плотность жидкости при нормальной температуре кипения, моль/см³; ΔS_{v_b} — действительная энтропия парообразования при нормальной температуре кипения, кал/(моль·К); $R = 1,987$ кал/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; T_b — нормальная температура кипения, К. Коэффициент α имеет единицу измерения кал/(моль·К). Типичные значения α : вода — 0,90; аммиак — 0,51; метиловый спирт — 0,33; *n*-пропилический спирт — 0,24; ацетон — 0,06; бензол — 0. Значения ρ_b могут быть определены по уравнениям, приведенным в гл. 3, а $\Delta S_{v_b} = \Delta H_{v_b}/T_b$ — по уравнениям, данным в гл. 6.

В случае линейных молекул предполагается, что энергия колебания передается по диффузионному механизму, а величина β должна при этом представлять собой примерно, то же, что и группа самодиффузии $M\rho D/\eta$, значение которой, как отмечалось выше, близко к 1,30; для нелинейных молекул значение β может быть меньше 1,30. Бромли попытался связать β с группой

$$\frac{C_v - 3R - C_{lr}}{3n - 6 - F_{lr}} = Y$$

где F_{lr} — число степеней свободы для внутреннего вращения, а n — число атомов в молекуле. График Бромли для этого соотношения показывает, что значение β постоянно и приблизительно равно 1,30 для $Y < 0,6$, а затем быстро уменьшается до 1,0 при $Y > 0,85$. Эта корреляция не является, однако, удовлетворительной и, по-видимому, следует принять, что β — постоянная величина, равная приблизительно 1,30.

Эмпирически установлено, что коэффициент ψ возрастает с температурой:

$$\psi = \begin{cases} 1,25 - \frac{0,35}{T_r} & \text{для линейных молекул} \\ 1,32 - \frac{0,23}{T_r} & \text{для нелинейных молекул} \end{cases}$$

Таким образом, корреляция Бромли может быть представлена в следующем виде:

1) для одноатомных газов

$$\frac{\lambda M}{\eta} = 2,5 C_v$$

2) для линейных молекул

$$F_r = 2; \quad C_{rot} = R; \quad C_{vib} = C_v - \frac{5}{2}R; \quad \beta = 1,30$$

$$\frac{\lambda M}{\eta} = 1,30 C_v + 3,50 - \frac{0,70}{T_r} \quad (10.3.11)$$

3) для нелинейных молекул

$$F_r = 3; \quad C_{rot} = \frac{3}{2}R; \quad C_{vib} = C_v - 3R - C_{lr}; \quad \beta = 1,30$$

$$\frac{\lambda M}{\eta} = 1,30 C_v + 3,66 - 0,3 C_{lr} - \frac{0,69}{T_r} - 3\alpha \quad (10.3.12)$$

¹⁾ $\Delta S_{v_b} = 8,75 + R \ln T_b$ [уравнение (6.17.1)].

где λ — теплопроводность при низком давлении, кал/(см·с·К); η — вязкость, П; C_v — мольная теплоемкость при постоянном давлении, кал/(моль·К); M — молекулярная масса; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; α — коэффициент, определяемый по уравнению (10.3.10); C_{1r} — составляющая теплоемкости, обусловленная внутренним вращением (находится по табл. 10.1), кал/(моль·К).

Уравнение (10.3.11) и, особенно, уравнение (10.3.12) обнаруживают поразительное сходство с выражением (10.3.8) и могут рассматриваться как дающие эмпирический метод определения последнего члена уравнения (10.3.8), который содержит число столкновений Z_{rot} , т. е.

$$\frac{0,886C_{\text{rot}}}{Z_{\text{rot}}} = \begin{cases} \frac{0,70}{T_r} & \text{для линейных молекул} \\ 0,3C_{1r} + 3\alpha + \frac{0,69}{T_r} & \text{для нелинейных молекул} \end{cases}$$

Уравнение полуэмпирической формы (10.3.12) также может служить для определения теплопроводности нелинейных полярных молекул.

Эмпирические аппроксимации метода Эйкена. Различные авторы пытались выразить $\lambda M/\eta$ простым способом, задаваясь при этом целью получить более высокие значения этого отношения, чем по корреляции Эйкена [уравнение (10.3.3)], но и более низкие, чем по модифицированной корреляции Эйкена [уравнение (10.3.5)]. Чтобы показать характер полученных эмпирических результатов некоторые из них представлены ниже:

	$\lambda M/\eta$
Кинетическая теория, одноатомные газы	$2,5C_v$
Корреляция Эйкена	$C_v + 4,47$
Модифицированная корреляция Эйкена	$1,32C_v + 3,52$
Стил и Тодос [178]	$1,15C_v + 4,04$

Другие зависимости аналогичного характера приведены Лили [93]. Брокай [9] опубликовал nomограмму модифицированной корреляции Эйкена, а Свехла рассчитал теплоемкости 200 газов при температурах от 100 до 5000 К. На рис. 10.3

некоторые из этих зависимостей сравниваются с экспериментальными значениями для хлорэтана, приводимыми Вайнесом и Беннетом [196], которые табулировали такие данные для многих газов. Ясно, что по кинетической теории для одноатомных газов [уравнение (10.2.3)] получаются несколько завышенные результаты; значения, рассчитанные по модифицированной корреляции Эйкена [уравнение (10.3.5)] и корреляции Эйкена [уравнение (10.3.3)], относятся к верхнему и нижнему пределам, соответственно, причем первое из этих уравнений дает лучшие результаты при более высоких температурах, а второе — при более низких.

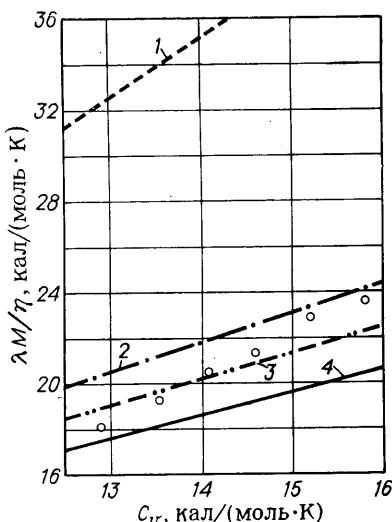


Рис. 10.3. Изменения $\lambda M/\eta$ для хлорэтана:
1 — кинетическая теория [уравнение (10.2.3)]; 2 — модифицированная корреляция Эйкена [уравнение (10.3.5)]; 3 — Бромли [14]; 4 — Стил и Тодос [178]; 5 — корреляция Эйкена [уравнение (10.3.3)]; точками отмечены экспериментальные данные.

Рис. 10.3 построен для диапазона температур 40—140 °С. Эмпирическая зависимость Стила и Тодоса дает промежуточные результаты. То же относится и к методу Бромли. Хотя этого нельзя установить по рис. 10.3, безразмерная группа $\lambda M/\eta C_v$ почти не зависит от температуры, изменяясь от 1,40 при 40 °С до 1,49 при 150 °С; такая нечувствительность $\lambda M/\eta C_v$ к температуре является, в узких температурных диапазонах, типичной для большинства веществ — полярных и неполярных [196]. Однако Грилли [55] указал на наличие исключений (особенно, водород) и исследовал влияние температуры на $\lambda M/\eta C_v$ в более широком диапазоне температур (см. также рис. 10.2).

Расчетный метод Мисика и Тодоса. Все методы, описанные выше, базировались на кинетической теории, а отношение $\lambda M/\eta C_v$ было коррелирующей группой. Мисик и Тодос [113, 114], при ином подходе, предложили эмпирический расчетный метод λ , который основывается на методе анализа размерностей. Если предположить

$$\lambda = f(M^a T_c^b P_c^d V_c^e C_p^f R^g) \quad (10.3.13)$$

то нетрудно показать с помощью метода анализа размерностей, что

$$\lambda \Gamma = f\left(T_r^c \left(\frac{C_p}{R}\right)^f Z_c^{b/6 - g - f} R^{g/6}\right) \quad (10.3.14)$$

где Γ определяется как

$$\Gamma \equiv \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}} \quad (10.3.15)$$

Метод Мисика и Тодоса сводится к нахождению наилучшей функциональной зависимости между λ , Γ и T_r , C_p и Z_c . Получено несколько уравнений для различных типов соединений и для разных диапазонов приведенной температуры. Ниже представлены уравнения только для углеводородов, поскольку другие установленные Мисиком и Тодосом соотношения применимы только в случае простых молекул и не точны, в основном, для большинства органических соединений.

Для метана, нафтенов и ароматических углеводородов при $T_r < 1$

$$\lambda = 4,45 \cdot 10^{-6} T_r \frac{C_p}{\Gamma} \quad (10.3.16)$$

Для всех других углеводородов и других областей приведенной температуры

$$\lambda = (10^{-6}) (14,52 T_r - 5,14)^{2/3} \frac{C_p}{\Gamma} \quad (10.3.17)$$

В уравнениях (10.3.13)—(10.3.17) приняты следующие обозначения: λ — теплопроводность газа при низком давлении, кал/(см·с·К); T_c — критическая температура, К; P_c — критическое давление, атм; M — молекулярная масса; C_p — мольная теплоемкость при постоянном давлении, кал/(моль·К).

Расчетный метод Роя—Тодоса. В развитие расчетного метода Мисика—Тодоса, рассмотренного выше, Рой и Тодос [150, 151] разделили величину $\lambda \Gamma$ на две части. Первая из них, относящаяся только к энергии поступательного движения, была получена по кривой, соответствующей данным для разреженных газов [149]; эта часть изменяется только с T_r . Вторая часть, учитывающая взаимный обмен энергией вращения, колебания и т. д., была связана с приведенной температурой и особой константой, определяемой по групповым составляющим. Основное уравнение может быть записано в виде

$$\lambda \Gamma = (\lambda \Gamma_{tr} + (\lambda \Gamma)_{int}) \quad (10.3.18)$$

ТАБЛИЦА 10.2. Рекомендуемые уравнения для $f(T_r)$ в методе Роя—Тодоса

Вещества	$f(T_r)$
Насыщенные углеводороды ¹⁾	$-0,152T_r + 1,191T_r^2 - 0,039T_r^3$
Олефины	$-0,255T_r + 1,065T_r^2 + 0,190T_r^3$
Ацетиленовые углеводороды	$-0,068T_r + 1,251T_r^2 - 0,183T_r^3$
Нафтины и ароматические углеводороды	$-0,364T_r + 1,501T_r^2 - 0,147T_r^3$
Спирты	$1,000T_r^2$
Альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры	$-0,082T_r + 1,045T_r^2 + 0,037T_r^3$
Амины и нитрилы	$0,633T_r^2 + 0,367T_r^3$
Галогениды	$-0,107T_r + 1,330T_r^2 - 0,223T_r^3$
Циклические соединения ²⁾	$-0,354T_r + 1,501T_r^2 - 0,147T_r^3$

1) Не рекомендуется для метана.

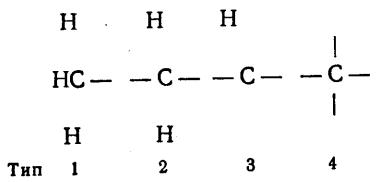
²⁾ Т. е. пиридин, тиофен, окись этилена, диоксан, пиперидин.

где λ — теплопроводность газа при низком давлении, кал/(см·с·К); $\Gamma = T_c^{1/6} M^{1/2} / P_c^{2/3}$; T_c — критическая температура, К; M — молекулярная масса; P_c — критическое давление, атм;

$$(\lambda\Gamma)_{\text{tr}} = 99,6 \cdot 10^{-6} \left(e^{0,0464T_r} - e^{-0,2412T_r} \right) \quad (10.3.19)$$

Соотношения для $f(T_r)$ представлены в табл. 10.2. Константа b — особая для каждого вещества и определяется по методике групповых составляющих, рассматриваемой ниже.

Определение постоянной b . В дальнейшем изложении метода Роя—Тодоса будут использоваться следующие типа атомов углерода:



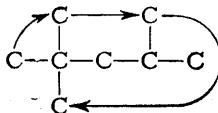
Парафиновые углеводороды	$\Delta b \cdot 10^5$
Основная группа — метан	0,83
Первое метильное замещение	2,27
Второе метильное замещение	3,62
Третье метильное замещение	4,18
Четвертое и последующие метильные замещения	5,185

Например, значение b для η -октана равно $[0,83 + 2,27 + 3,62 + 4,18 + 4(5,185)](10^{-5}) = 31,64 \cdot 10^{-5}$.

Изопарафины. Сначала определяется значение b для парафина с наиболее длинной прямой цепью углеродных атомов, а затем осуществляются последовательные замещения атомов водорода метильными группами. Значения Δb для таких замещений приведены ниже:

Тип замещения	$\Delta b \cdot 10^5$	Тип замещения	$\Delta b \cdot 10^5$
$1 \leftarrow 2 \rightarrow 1$	4,14	$1 \leftarrow 3 \rightarrow 1$	5,12
$1 \leftarrow 2 \rightarrow 2$	5,36	\downarrow	
$1 \leftarrow 2 \rightarrow 3$	6,58	2	
$2 \leftarrow 2 \rightarrow 2$	6,58	$1 \leftarrow 3 \rightarrow 1$	6,38
$1 \leftarrow 3 \rightarrow 1$	3,86	\downarrow	
\downarrow		3	
1			

Тип атома углерода, от которого отходят стрелки, включается в метильное замещение. Стрелками указаны типы смежных атомов углерода. Чтобы рассчитать значение b для изопарафина, начиная с наименее длинной прямой цепи атомов углерода, вводят боковые цепочки с левого конца основной цепи и далее по часовой стрелке. Покажем это на примере 2,2,4-триметилпентана:



$$\eta\text{-Пентан} = (0,83 + 2,27 + 3,62 + 4,18 + 5,185)(10^{-5}) = 16,085 \cdot 10^{-5}$$

Метильные замещения:

$1 \leftarrow 2 \rightarrow 2$	5,36
$2 \leftarrow 2 \rightarrow 1$	5,36
$1 \leftarrow 3 \rightarrow 2$	5,12
\downarrow	
1	

$$b = \sum \Delta b = 31,925 \cdot 10^{-5}$$

Олефины и ацетиленовые углеводороды. Сначала определяется значение b для соответствующего насыщенного углеводорода, как описаны выше, а затем вводятся ненасыщенные связи (связь) и применяются следующие составляющие Δb :

	$\Delta b \cdot 10^5$
Первая двойная связь:	
$1 \leftrightarrow 1$	-1,35
$1 \leftrightarrow 2$	-0,77
$2 \leftrightarrow 2$	-0,33
Вторая двойная связь:	
$2 \leftrightarrow 1$	-0,19
Любая тройная связь	-0,94

Первая двойная связь:

$1 \leftrightarrow 1$	-1,35
$1 \leftrightarrow 2$	-0,77
$2 \leftrightarrow 2$	-0,33

Вторая двойная связь:

$2 \leftrightarrow 1$	-0,19
-----------------------	-------

Любая тройная связь

-0,94

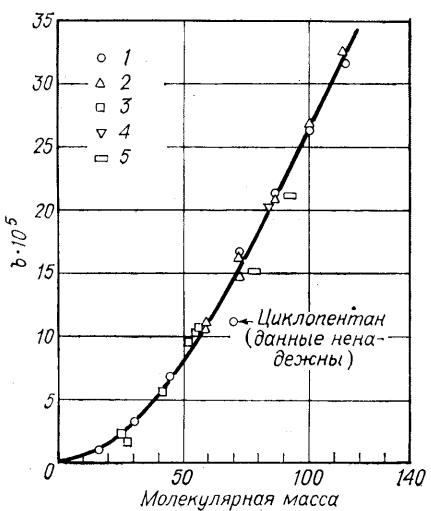


Рис. 10.4. Корреляция константы b для углеводородов в методе Роя — Тодоса:
 1 — парафины; 2 — изопарафины; 3 — олефины и диолефины; 4 — нафтины; 5 — ароматические углеводороды.

Нафтины. Принимается парафин с тем же числом атомов углерода, что и в нафтеновом кольце. Снимаются два конечных атома водорода и замыкается кольцо. $\Delta b = -1,14 \cdot 10^{-5}$.

Ароматические углеводороды. Для бензола значение $b = 15,00 \cdot 10^{-5}$. Метильные замещения в бензole дают $b = (15,00 \cdot 10^{-5} - 6,0 \cdot 10^{-5})$ (число метильных замещений).

Перед обсуждением определения значений b для неуглеводородов важно заметить, что простые правила, приведенные выше, неполны и не охватывают многие типы углеводородов. Однако нет экспериментальных данных, которые могли бы быть

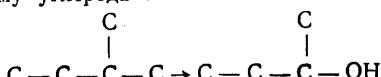
использованы для получения дополнительных составляющих Δb . В действительности некоторые значения Δb , указанные выше, основаны на таком незначительном числе данных, что их следовало бы рассматривать как приблизительные. Для 27 углеводородов, исследованных Роем и Тодосом, можно получить грубою, но часто удовлетворяющую требованиям корреляцию, построив график зависимости b от молекулярной массы (рис. 10.4). Две точки для ароматических углеводородов (бензол и толуол) располагаются несколько ниже кривой, а значение b для циклопентана вообще отклоняется от общей зависимости. (Рой и Тодос отметили, что экспериментальные данные для циклопентана вызывают сомнение.)

Для неуглеводородов значения b сначала определяются по методу групповых составляющих, в котором мысленно синтезируется конечное соединение с помощью системы особых правил и при этом используются значения Δb для каждой стадии.

Спирты. «Синтезируется» соответствующий углеводород с такой же углеродной структурой и для него рассчитывается значение b одним из рассмотренных прежде способом. Далее соответствующий атом водорода заменяется гидроксильной группой и значение b корректируется следующим образом:

Тип $-OH$ замещения	$\Delta b \cdot 10^5$
На метане	4,31
1 \leftarrow 1	5,25
2 \leftarrow 1	4,67
3 \leftarrow 1	4,04
4 \leftarrow 1	3,45
1 \leftarrow 2 \rightarrow 1	4,68

Система обозначений та же, что и раньше. Например, $3 \leftarrow 1$ показывает, что группа $-OH$ заменяет атом водорода на 1 типе атома углерода, который является смежным аттом углерода типа 3:



Эти правила применимы только к алифатическим спиртам, но неполны даже для них.

Амины. Определение b для аминов аналогично только что описанному для спиртов. Сначала «синтезируется» углеводородная часть (с более сложной структурой), которая в конце концов присоединяется к атому азота. В случае первичных аминов соответствующий конечный атом водорода заменяется на группу $-\text{NH}_2$, при этом учитываются следующие составляющие Δb :

Тип замещения	$\Delta b \cdot 10^5$
На метане	2,96
1 \leftarrow 1	4,45
1 \leftarrow 2 \rightarrow 1	5,78
2 \leftarrow 2 \rightarrow 1	8,93
1 \leftarrow 3 \rightarrow 1 ↓ 1	7,39

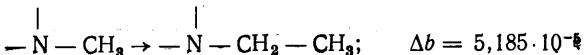
Дополнительные значения Δb для вторичных аминов:

	$\Delta b \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{---NH}_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{---N---CH}_3 \end{matrix}$	3,76
$\text{---CH}_2\text{---NH}_2 \longrightarrow \begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{---CH}_3\text{---N---CH}_3 \end{matrix}$	5,00

Наконец, для третичных аминов Рой и Тодос привели три типа корректировки значений b , используемых в случае вторичных аминов:

	$\Delta b \cdot 10^5$
$\text{CH}_3\text{---NH---CH}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{---N}$	2,95
$\text{---CH}_2\text{---}\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{N---CH}_2\text{---} \end{math} \longrightarrow \text{---CH}_2\text{---}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{N---CH}_2\text{---} \end{math}$	3,72
$\text{---CH}_2\text{---}\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{N---CH}_3 \end{matrix} \longrightarrow \text{---CH}_2\text{---N---}(\text{CH}_3)_2$	3,34

После вычисления значения b для амина указанным выше способом любое метильное замещение для атома водорода на боковой цепочке увеличивает b на $5,185 \cdot 10^{-5}$ (т. е. на ту же величину, которая указана для четвертого и последующих метильных замещений в случае парафиновых углеводородов). Например



Нитрилы. Используются только три составляющие Δb (они основаны на данных о теплопроводности ацетонитрила, пропионитрила и акрилонитрила):

Тип —CN замещения	$\Delta b \cdot 10^5$
На метане	6,17
$\text{CH}_3\text{—CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CN}$	8,10
$—\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow —\text{CH}=\text{CH—CN}$	7,15

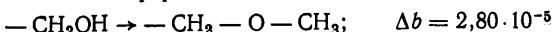
Галогениды. Предложенные составляющие приведены ниже. Порядок замещения должен быть следующим: сначала F, затем Cl, далее Br и, наконец, I.

	$\Delta b \cdot 10^5$
Первое галогенное замещение на метане:	
фтор	0,29
хлор	1,57
бром	1,77
иод	3,07
Второе и последующие замещения на метане:	
фтор	0,43
хлор	2,33
бром	3,20
Замещения на этане и последующих членах гомологического ряда углеводородов:	
фтор	0,66
хлор	3,33

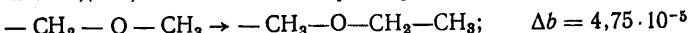
Альдегиды и кетоны. «Синтезируется» углеводородный аналог с тем же числом углеродных атомов и для него способом, описанным выше, рассчитывается значение b . Затем формируется нужный альдегид или кетон замещением двух атомов водорода на атом кислорода:

	$\Delta b \cdot 10^5$
$—\text{CH}_2\text{—CH}_3 \longrightarrow —\text{CH}_2\text{—CHO}$	2,20
$—\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2 \longrightarrow —\text{CH}_2\text{—CO—CH}_2$	3,18

Простые эфиры. «Синтезируется» первичный спирт с наиболее длинной цепочкой атомов углерода с одной стороны атома кислорода. Этот спирт преобразовывается в метиловый эфир:



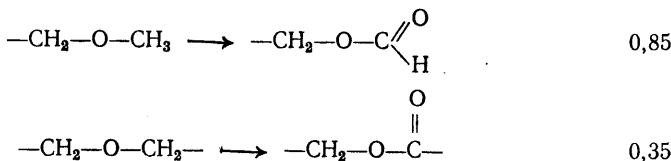
Если необходимо, метильная часть расширяется до этила:



Хотя Рой и Тодос не предлагали наращивать этильную группу, более сложные цепочки можно было бы, по-видимому «синтезировать», используя значения Δb , полученные на основании парафиновых и изопарафиновых составляющих.

Кислоты и сложные эфиры. «Синтезируется» простой эфир так, чтобы можно было учесть следующие замещения:

$$\Delta b \cdot 10^6$$



Циклические соединения. «Синтезируется» кольцо, если возможно, со следующими составляющими (не замещениями)

Группа	$\delta b \cdot 10^6$
$\text{---CH}_2\text{---}$	4,83
---CH=---	3,98
---NH---	5,48
---N=---	3,98
---O---	4,10
---S=---	7,97

и значение b определяется как

$$b = \sum \sigma b - 8,90 \cdot 10^{-5}$$

Эти групповые составляющие были получены, исходя из ограниченного числа данных, и являются усредненными значениями. Для многих веществ невозможно провести расчета, используя приведенные выше правила, но часто может быть сделано обоснованное предположение о значениях отсутствующих поправок.

Метод Роя—Тодоса можно применять и несколько иначе. Если имеется одно значение λ при известной температуре, то с помощью уравнения (10.3.18) и табл. 10.2. находится значение b , которое затем можно использовать для определения λ при других температурах.

Пример 10.1. Рассчитать теплопроводность газообразного изопентана при 1 атм и 100 °С. Известное значение равно $52 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [4].

Решение. Из приложения А имеем: $T_c = 460,4$ К; $P_c = 33,4$ атм; $V_c = 306$ см³/моль; $T_b = 301$ К; $Z_c = 0,271$; $M = 72,151$.

Сначала нужно определить вязкость изопентана. Используем для этого корреляцию Райхенберга [уравнение (9.4.21)]. По табл. 9.3 $\sum n_i C_i = (3) \times (9,04) + 6,47 + 2,67 = 36,26$. Далее

$$a^* = \frac{M^{1/2} T_c}{\sum n_i C_i} = \frac{(72,15)^{1/2} (460,4)}{36,26} = 107,85 \text{ мкП}$$

При $T_r = (100 + 273)/460,4 = 0,810$

$$\eta = \frac{a^* T_r}{[1 + 0,36 T_r (T_r - 1)]^{1/6}} =$$

$$= \frac{(107,85) (0,810)}{[1 + (0,36) (0,810) (0,810 - 1)]^{1/6}} = 88,2 \text{ мкП}$$

(Если использовать уравнение Тодоса (9.4.17), то расчетное значение η будет равно 88,7 мкП).

Теплоемкость при постоянном давлении может быть найдена по константам, приведенным в приложении А

$$C_p = \text{CPVAPA} + (\text{COVAPB})(T) + (\text{CPVAPC})(T^2) + (\text{CPVAPD})(T^3) = \\ = -2,275 + (0,1210)(373) - (6,519 \cdot 10^{-5})(373)^2 + (1,367 \cdot 10^{-8})(373^3) = \\ = 34,5 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К})$$

Значение C_v^o определенное как $C_p - R = 34,5 - 1,99 = 32,5 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К})$.

Метод Эйкена. По уравнению (10.3.3)

$$\lambda = \frac{\eta}{M} (C_v + 4,47) = \frac{88,2 \cdot 10^{-6}}{72,15} (32,5 + 4,47) = 45,2 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{45,2 - 52}{52} 100 = -13,1\%$$

Модифицированный метод Эйкена. Поскольку изопентан имеет неполярные молекулы, можно использовать уравнение (10.3.12). Значение α определяется по уравнению (10.3.10). По методу Тина и Калуса [уравнение (3.14.1)]

$$\rho_b = V_b^{-1} = [(0,285)(V_c^{1,048})]^{-1} = 8,71 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$$

$$\Delta S_{vb} = \frac{\Delta H_{vb}}{T_b} = \frac{5900}{301} = 19,6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К})$$

(ΔH_{vb} по приложению А). Следовательно

$$\alpha = 3,0\rho_b (\Delta R_{vb} - 8,75 - R \ln T_b) = (3,0)(8,71 \cdot 10^{-3}) \times \\ \times (19,6 - 8,75 - 1,987 \ln 301) = -0,013$$

Допускаем, что $\alpha = 0$. Это приемлемо, потому что изопентан — неполярное вещество.

Далее для определения C_{1r} используем табл. 10.1. Хотя и нет точной аналогии, но примем, что имеются три связи CH_3-CH_2- и одна связь $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. При 373 К они дают приближенное значение C_{1r} , равное (3) (2,15) = (2,86) = 9,31 кал/(моль · К). Тогда по уравнению (10.3.12)

$$\lambda = \frac{\eta}{M} \left(1,30C_v + 3,66 - 0,3C_{1r} - \frac{0,69}{T_r} - 3\alpha \right) = \frac{88,2 \cdot 10^{-6}}{72,15} \times \\ \times \left[(1,30)(32,5) + 3,66 - (0,3)(9,31) - \frac{0,69}{0,810} - (3)(0) \right] = \\ = 51,6 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{51,6 - 52}{52} 100 = -0,8\%$$

Метод Мисика—Тодоса. По уравнению (10.3.15)

$$\Gamma = \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}} = \frac{(460,4)^{1/6} (72,15)^{1/2}}{(33,4)^{2/3}} = 2,276$$

Тогда по уравнению (10.3.17)

$$\lambda = (10^{-6}) \frac{(14,52T_r - 5,14)^{2/3} C_p}{\Gamma} = (10^{-6}) \frac{[(14,52)(0,810) - 5,14]^{2/3} (34,5)}{2,276} = \\ = 53,4 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{53,4 - 52}{52} 100 = 2,7\%$$

Метод Роя и Тодоса. Используется уравнение (10.3.18). В первую очередь находим $(\lambda\Gamma)_{tr}$ по уравнению (10.3.19) при $T_r = 0,810$:

$$(\lambda\Gamma)_{tr} = 99,6 \cdot 10^{-6} \left(e^{(0,0464)T_r} - e^{-0,2412T_r} \right) = (99,6 \cdot 10^{-6}) [e^{(0,0464)(0,810)} - e^{-(0,2412)(0,810)}] = 21,5 \cdot 10^{-6}$$

Чтобы найти $(\lambda\Gamma)_{int}$, сначала определяем b , «синтезируя» *n*-бутан и используя рекомендованные значения Δb :

$$\text{Н-Бутан} = (0,83 + 2,27 + 3,62 + 4,18) 10^{-5} = 10,9 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{н-Бутан} = (0,83 + 2,27 + 3,62 + 4,18) 10^{-5} = 10,9 \cdot 10^{-5}$$

Далее *n*-бутану придаём вид изопентана (2-метилбутана), для чего необходимо замещение типа $1 \leftarrow 2 \rightarrow 2$. Таким образом

$$\text{Изопентан} = 10,9 \cdot 10^{-5} + 5,36 \cdot 10^{-5} = 16,26 \cdot 10^{-5}$$

Соответствующее уравнение для $f(T_r)$ дано в табл. 10.2 (насыщенные углеводороды):

$$f(T_r) = -0,152T_r + 1,191T_r^2 - 0,039T_r^3 = -(0,152)(0,810) + (1,191)(0,810)^2 - (0,039)(0,810)^3 = 0,638$$

Следовательно

$$(\lambda\Gamma)_{int} = bf(T_r) = (16,26 \cdot 10^{-5})(0,638) = 103,7 \cdot 10^{-6}$$

По уравнению (10.3.18), используя значение Γ , найденное выше при расчетах по методу Мисика—Тодоса, имеем:

$$\lambda\Gamma = (\lambda\Gamma)_{tr} + (\lambda\Gamma)_{int}$$

$$\lambda = \frac{[(21,5) + (103,7)](10^{-6})}{2,276} = 55,0 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{55,0 - 52}{52} 100 = 5,8\%$$

Пример 10.2. Используя расчетные методы Эйкена, Бромли и Роя—Тодоса, определить теплопроводность газообразного ацетона при 1 атм и температурах между 0 и 200 °C. На рис. 10.5 и 10.6 приведены данные по вязкости и теплоемкости при постоянном давлении.

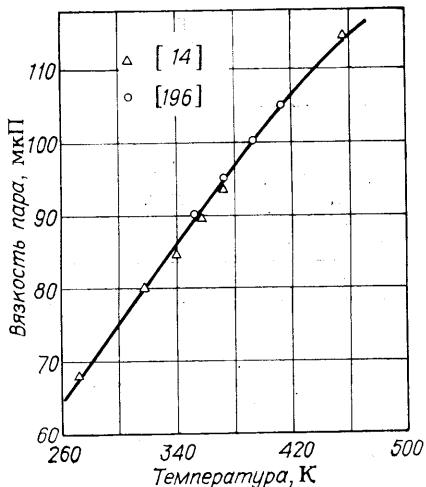


Рис. 10.5. Вязкость газообразного ацетона.

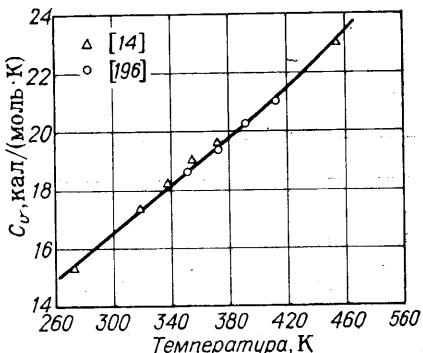


Рис. 10.6. Теплоемкость ацетона при постоянном давлении.

ТАБЛИЦА 10.3. Экспериментальные и расчетные значения теплопроводности λ [в 10^{-6} кал/(см·с·К)] газообразного ацетона при низком давлении

$T, ^\circ\text{C}$	Эксперимен- тальное зна- чение λ	Значения λ , рассчитанные по методу		
		Эйкена	Бромли	Роя—Тодоса
0	22,8	23,3	24,9	24,3
27	27,2	27,1	29,6	28,8
67	34,8	33,4	37,2	36,0
107	42,8	40,2	45,5	44,0
147	51,4	47,4	54,4	52,5
187	60,0	54,9	63,8	62,3

Решение. Метод Эйкена. Из уравнения (10.3.3)

$$\lambda = \frac{\eta}{M} (C_v + 4,47)$$

В табл. 10.3 даны расчетные значения λ при η и C_v , определенными по рис. 10.5 и 10.6; $M = 58,08$

Метод Бромли. Значение C_{lr} находится по табл. 10.1 как 2 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=0 \\ | \\ \text{R} \end{array} \right)$.

Исходя из табл. 3.12, $\rho_b = V_b^{-1} = (77,5)^{-1} = 0,0129$ моль/см³, а $\Delta S_{v_b} = \Delta H_{v_b}/T_b = 6960/329,4 = 21,1$ кал/(моль·К) при $T_b = 329,4$ К и $\Delta H_{v_b} = 6960$ кал/моль. По уравнению (10.3.10)

$$\alpha = (3,0\rho_b) (\Delta S_{v_b} - 8,75 - R \ln T_b) = (3,0) (0,0129) [21,1 - 8,75 - (1,987) \ln 329,3] = 0,032$$

Тогда из уравнения (10.3.12)

$$\lambda = \frac{\eta}{M} \left(1,3C_v + 3,66 - 0,3C_{lr} - \frac{0,69}{T_r} - 3\alpha \right)$$

Расчетные значения λ даны в табл. 10.3.

Метод Роя—Тодоса. Значение Γ определяется по уравнению (10.3.15) при $T_c = 508,1$ К; $P_c = 46,4$ атм; $M = 58,08$

$$\Gamma = \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}} = \frac{(508,2)^{1/6} (58,08)^{1/2}}{(46,4)^{2/3}} = 1,667$$

В уравнении (10.3.19) $T_r = T/T_c = T/508,2$, и можно вычислить значения $(\lambda\Gamma)_{lr}$ при различных температурах. Чтобы определить $(\lambda\Gamma)_{int}$, находим по табл. 10.2 $f(T_r) = -0,082T_r + 1,045T_r^2 + 0,037T_r^3$. Значения b рассчитываются методом групповых составляющих:

Стадия	$\Delta b \cdot 10^5$
Метан	0,83
Замещение Н метильной группой CH_3 с образованием этана	2,27
Замещение Н метильной группой CH_3 с образованием пропана	3,62
Замещение двух атомов водорода атомом кислорода $=\text{O}$ с образованием ацетона	3,18
	$b = 9,90 \cdot 10^{-5}$

Рис. 10.7. Экспериментальные и расчетные значения теплопроводности ацетона:
1 — метод Эйкена; 2 — метод Бромли;
3 — метод Роя — Тодоса; точками отмечены экспериментальные данные.

Таким образом

$$(\lambda T)_{\text{int}} = 9,90 \cdot 10^{-5} \times \\ + (-0,082T_r + 1,045T_r^2 + 0,037T_r^3)$$

Значения λ , рассчитанные из уравнения (10.3.18), приведены в табл. 10.3.

Результаты, полученные по трем использованным методам, представлены на рис. 10.7. В табл. 10.3 они сравниваются с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Самый точный расчет обеспечивается методом Роя — Тодоса.

Обсуждение и рекомендации. В табл. 10.4 сравнивается точность пяти методов расчета теплопроводности газов. Корреляция Эйкена дает удивительно хорошие результаты и обычно более точна, чем модифицированный метод Эйкена. Однако

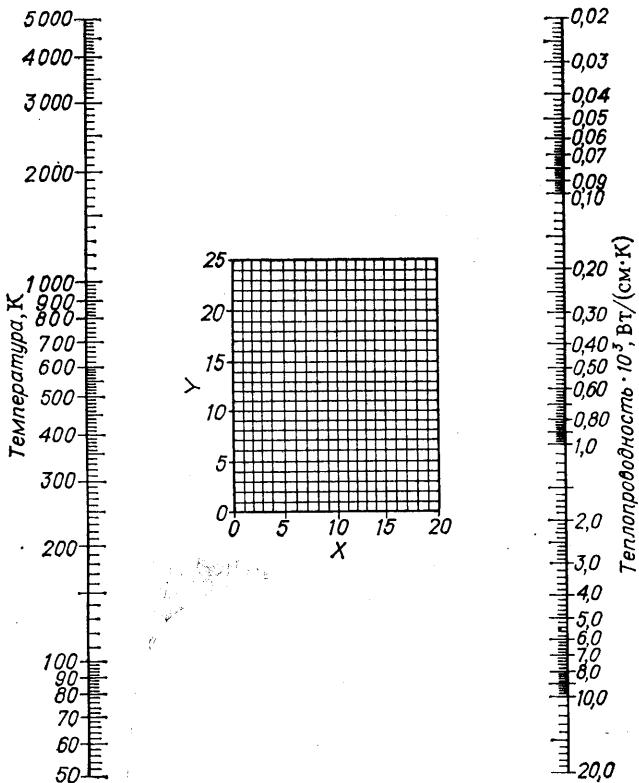


Рис. 10.8. Номограмма для определения теплопроводности газов при атмосферном давлении [21].

Пояснения даны в табл. 10.5. (См. стр. 431).

$$1 \text{ Bt}/(\text{фут} \cdot \text{ч} \cdot ^\circ\text{R}) = 57,78 \cdot 10^{-6} \text{ Bt}/(\text{см} \cdot \text{K}); 1 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{s} \cdot \text{K}) = 0,2388 \cdot 10^{-6} \text{ Bt}/(\text{см} \cdot \text{K}).$$

428 ТАБЛИЦА 10.4. Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплопроводности чистых газов при давлении около 1 атм

Вещество	T, K	Экспери- ментальное значение λ , кал/(см·с·K)	Литература	Погрешность расчета ¹⁾ по методу				
				Эйкена [уравнение (10.3.3)]	модифици- рованному Эйкена [уравнение (10.3.5)]	Бромли [уравнения (10.3.11) и (10.3.12)]	Мисика и Тодоса [уравнения (10.3.16) и (10.3.17)]	Роя и Тодоса [уравнение (10.3.18)]
Ацетон	273	22,8	[14] [196]	2,0	22	9,2	...	6,9
	300	27,2		-0,2	20	8,9	...	5,9
	340	34,8		-4,0	17	6,9	...	3,4
	380	42,8		-6,0	15	6,4	...	2,1
	420	51,4		-8,0	13	5,9	...	2,4
	460	60,0		-8,5	12	6,3	...	3,9
Ацетальдегид	313	30,1	[196]	9,6	28	16	...	7,5
	333	34,0		6,7	25	14	...	5,2
	353	37,9		4,7	23	13	...	3,9
	373	42,0		2,9	22	12	...	2,7
	393	46,3		1,3	20	11	...	1,6
Ацетонитрил	353	29,7	[196]	13	32	19	...	2,7
	373	32,7		11	31	19	...	2,7
	393	35,8		9,7	29	18	...	2,9
Ацетилен	198	28,1	[14]	4,1	15	1,8	-9,2	10
	273	44,6		3,0	16	7,5	3,0	5,7
	323	57,8		-1,0	13	5,8	3,1	2,7
	373	71,1		-3,8	11	3,9	3,0	1,9
Аммиак	213	39,3	[14]	15	26	-3,2		
	273	52,9		9,2	20	-4,2		
	373	76,4		15	29	7,2		

Бензол	353	34,8	[196]	-14	6,0	1,1	-9,2	1,0
	373	39,4		-15	5,4	0,9	-9,0	0,1
	393	44,1		-16	4,5	0,3	-9,1	0
	433	54,0		-18	2,7	-1,0	-9,3	0
н-Бутан	273	32,2	[39]	-9,3	11	-1,9	-13	-2,0
	373	58,7		-15	5,5	-3,5	-7,5	-3,7
Двухкись углерода	200	22,7	[14]	5,4	15	5,5		
	300	39,8		-2,9	7,9	1,8		
	473	67,7		-2,1	11	6,8		
	598	90,4		-4,8	9,4	4,8		
	1273	195		-13	2,4	-0,1		
Тетрахлорметан (четыреххлористый углерод)	273	14,2	[14]	-9,3	9,8	1,9	...	-9,6
	373	20,5		-5,5	15,3	9,2	...	5,6
	457	26,0		-5,2	16,0	11	...	17
Циклогексан	353	38,9	[196]	-14	7,6	3,1	2,3	-0,6
	393	49,2		-8,3	4,9	1,3	0,9	-0,5
	433	61,1		-18	2,6	-0,6	-0,8	-1,0
Дихлордифторметан	273	19,8	[14]	-13	3,7	-2,9	...	0,7
	373	33,0		-18	-1,7	-6,2	...	-0,4
	473	46,3		-21	-3,8	-5,5	...	3,8
Этилацетат	319	28,8	[14]	-5,2	17	8,4	...	3,0
	373	38,6		-6,6	17	8,8	...	2,5
	457	56,8		-11	12	6,1	...	1,7
Этиловый спирт	293	35,8	[14]	-7,6	9,7	-7,1	...	-2,9
	375	53,0		-6,7	13	-1,1	...	-1,6
	401	59,4		-7,2	12	-0,5	...	-1,5
Этилен	273	41,5	[14]	-0,5	12	4,0	2,1	-0,3
	323	54,1		-1,9	12	5,5	4,1	-0,2
	373	66,5		-1,4	14	8,5	8,2	3,0

Вещество	T, K	Экспери- ментальное значение λ, кал/(см·с·K)	Литература	Погрешность расчета *) по методу				
				Эйкена [Уравнение (10.3.3)]	модифици- рованному Эйкена [Уравнение (10.3.5)]	Бромли [Уравнения (10.3.11) и (10.3.12)]	Мисика и Тодеса [Уравнения (10.3.16) и (10.3.17)]	Роя и Тодеса [Уравнение (10.3.18)]
Диэтиловый эфир	273	31,0	[14]	-13	8,3	-2,3	...	-3,2
	373	53,0		-20	-0,6	-8,7	...	2,5
	486	83,9	[196]	-23	-1,6	-8,7	...	8,2
n-Гексан	273	26,0	[14]	-5,4	19	3,3	-10	-2,0
	373	48,0	[196]	-17	5,0	-5,4	-1,9	-0,8
	433	64,9		-20	2,2	-6,4	-1,6	-1,2
Изопропиловый спирт	304	36,3	[14]	-19	-1,8	-15	...	1,1
	400	59,7		-16	4,0	-4,0	...	-1,2
Вода	373	56,3	[196]	28	40	-8,3		
	413	65,9		23	35	-9,3		
Двуокись серы	273	19,8	[14]	8,6	21	13		

*) Погрешность = [(расч. — эксп.)/эксп.] 100%.

ТАБЛИЦА 10.5. Значения X и Y для рис. 10.8

Газ	Темпера- турный диапазон, К	X	Y	Газ	Темпера- турный диапазон, К	X	Y
Азот	50—250	12,5	14,0	Кислород	300—1500	14,5	14,8
	250—1500	15,8	15,3	Криpton	100—700	13,7	21,8
	1500—3000	12,5	16,5	Ксенон	150—700	13,3	25,0
Аммиак	200—900	8,5	12,6	Метан	100—300	11,2	11,7
	50—250	12,5	16,5	Метиловый спирт	300—1000	8,5	11,0
Аргон	250—5000	15,4	18,1	Неон	300—500	5,0	14,3
	50—250	12,5	16,5	Окись азота	50—250	15,2	10,2
Ацетилен	200—600	7,5	13,5	Окись углерода	250—5000	17,2	11,0
Ацетон	250—500	3,7	14,8	Пентан	100—1000	13,2	14,8
Бензол	250—600	2,8	14,2	Пропан	80—300	12,3	14,2
Бром	250—350	10,1	23,6	Тетрахлорметан (четырех- хлористый углерод)	300—1200	15,2	15,2
<i>n</i> -Бутан	250—500	5,6	14,1	Толуол	250—600	5,0	14,1
Воздух	50—250	12,4	13,9	Трехфтористый бор	200—300	2,7	12,0
	250—1000	14,7	15,0	Фтор	300—500	6,3	13,7
	1000—1500	17,1	14,5	Фреон-11	250—500	9,4	21,0
Водород	50—250	13,2	1,2	Фреон-12	250—600	6,4	14,6
	250—1000	15,7	1,3	Фреон-13	250—400	12,4	16,4
	1000—2000	13,7	2,7	Фреон-21	80—600	12,3	13,8
Гексан	250—1000	3,7	14,0	Фреон-22	600—800	18,7	13,8
	50—500	17,0	2,5	Фреон-113	250—500	7,5	19,0
Гелий	500—5000	15,0	3,0	Фреон-12	250—500	6,8	17,5
	250—600	4,0	14,8	Фреон-13	250—500	7,5	16,5
	600—100	6,9	14,9	Фреон-21	250—450	6,2	17,5
Двуокись серы	250—900	9,2	18,5	Фреон-22	250—500	6,5	16,6
	200—700	8,7	15,5	Фреон-113	250—400	4,7	17,0
Двуокись углерода	700—1200	13,3	15,4	Хлор	200—700	10,8	20,1
	50—100	12,7	17,3	Хлористый водород	200—700	12,2	18,5
	100—400	14,5	19,3	Хлорметан	250—700	4,7	15,7
Диэтиловый эфир	250—500	5,3	14,1	Этан	200—1000	5,4	12,6
	200—500	8,4	15,0	Этилен	200—450	3,9	12,3
Изобутан	500—1000	11,5	15,5	Этиловый спирт	250—350	2,0	13,0
	250—500	5,7	14,0		350—500	7,7	15,2
Кислород	50—300	12,2	13,8				

наиболее точной корреляцией является уравнение Роя—Тодоса (10.3.18). Для определения значений параметра b нужно располагать групповыми составляющими, хотя для углеводородов рис. 10.4 дает приемлемую корреляцию b как функции молекулярной массы. Когда эта корреляция неприменима, следует использовать либо уравнение Эйкена (10.3.3), либо корреляцию Бромли [уравнения (10.3.11) и (10.3.12)]. Диапазон ожидаемых погрешностей широк, однако обычно они меньше 10 %. За небольшим исключением методы Роя—Тодоса и Бромли приводят к значениям теплопроводности, превышающим найденные экспериментально, а уравнение Эйкена (10.3.3) дает в основном заниженные результаты. Не следует слишком верить точности значений погрешности, так как имеются различные мнения о правильности экспериментальных значений теплопроводности. Надежные значения газовой теплопроводности для сложных органических молекул немногочисленны; отсутствие таких данных ставит под сомнение применимость расчетных методов для этих веществ.

Номограмма (рис. 10.8, табл. 10.5), предложенная Чангом [21], полезна для быстрого, приблизительного определения теплопроводности при низком давлении. Другую схему определения теплопроводности рассмотрел Миссенар [117]. В литературе могут быть найдены данные по теплопроводности разреженных газов [201] и широкого ряда многоатомных газов [184].

10.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Теплопроводность газов при низких давлениях увеличивается с температурой. В узких температурных диапазонах зависимость λ от T почти линейна (рис. 10.9). Значение $d\lambda/dT$ изменяется приблизительно от $0,1 \cdot 10^{-6}$ до $0,3 \times 10^{-6}$ кал/(см·с·К²), и вещества с большими значениями λ обычно имеют более высокие значения $d\lambda/dT$.

При широких температурных диапазонах уравнения, представленные в табл. 10.2, в сочетании с уравнением (10.3.19) показывают, что значения λ возрастают значительно быстрее с температурой, чем получаемые по линейной зависимости. (См. также рис. 10.7.) Если имеются данные о теплопроводности в единственной точке при определенной температуре, они могут быть использованы для обратного пересчета значения константы b , применяемой в методе Роя—Тодоса, и далее λ можно вычислять для широкого температурного диапазона по зависимости λ от T_r , приведенной в этом методе. Другие авторы предполагают, что

$$\frac{\lambda_{T_2}}{\lambda_{T_1}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^n \quad (10.4.1)$$

Оуэнс и Тодос [128] рекомендуют значение $n = 1,786$ (кроме циклических соединений), а Миссенар [120] указывает что n зависит от температуры. Зависимость (10.4.1) при $n = 1,786$ представлена штриховыми линиями в верхней части рис. 10.9. Имеется несколько таких линий, поскольку производная $d\lambda/dT$ зависит от координат выбранной точки (λ_{T_1}, T_1).

10.5. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВ

Теплопроводность всех газов возрастает с давлением, хотя при низких и умеренных давлениях это влияние относительно невелико. Ниже рассматриваются три области, в которых влияние давления существенно различно.

Очень низкие давления (менее 1 мм рт. ст.). В этой области, часто называемой областью Кнудсена, средняя длина свободного пробега молекул сопоставима с размерами измерительной ячейки и влияние давления оказывается незначительным, т. е. при давлениях ниже 0,1 мм рт. ст. значение λ почти пропорционально P . В работах по теплопроводности часто используется понятие «нулевое давление»; оно относится к значениям, экстраполированным по данным, кото-

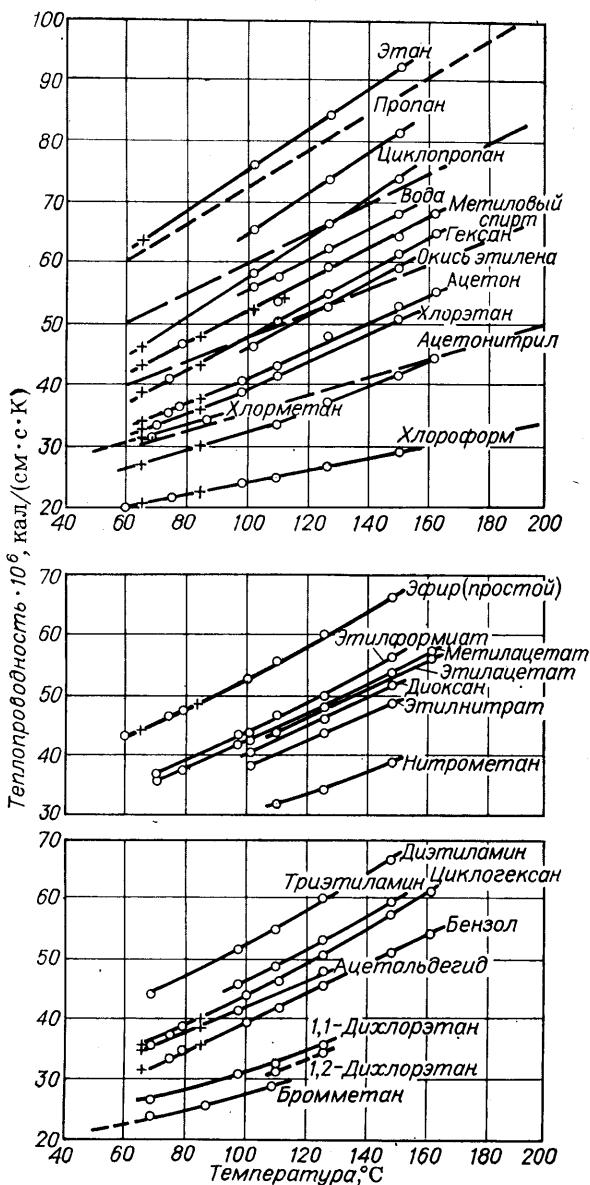


Рис. 10.9. Изменение теплопроводности с температурой при низком давлении [196]. Штриховые линии в верхней части рисунка получены по уравнению (10.4.1):

$$\frac{\lambda_{T_2}}{\lambda_{T_1}} = \frac{T_2}{T_1}^{1,786}$$

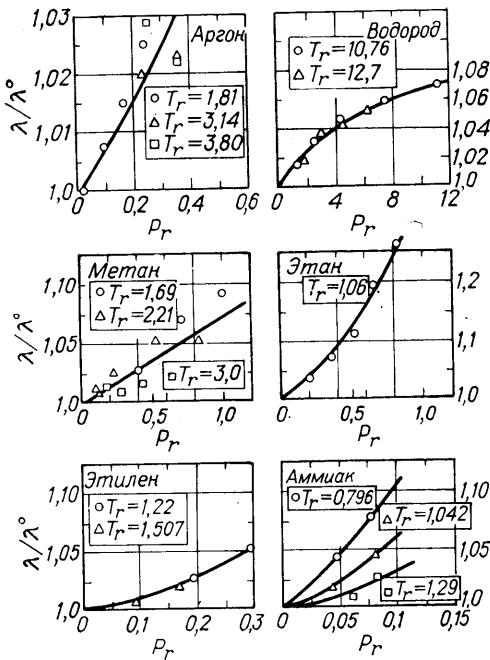


Рис. 10.10. Влияние давления на теплопроводность некоторых газов [81, 82].

рые относятся к более высоким давлениям (свыше нескольких миллиметров ртутного столба), а не к измеренным значениям в области очень низких давлений.

Низкие давления. К диапазону низких давлений относятся значения P примерно от 1 мм рт. ст. до 10 атм. Он включает в себя также область давлений, рассматриваемую в разделах 10.3 и 10.4. В этом диапазоне теплопроводность возрастает приблизительно на 1 % при увеличении давления на 1 атм. Таким повышением λ часто пренебрегают в литературе, и теплопроводностью при низком давлении называют либо значение λ при 1 атм, либо значение λ , экстраполированное на нулевое давление.

Большинство имеющихся данных о теплопроводности λ было получено для области

низких давлений, но переменной величиной, изменяемой в экспериментах, обычно служила температура, а не давление. Вайнес и Беннет [196] и Вайнес [194, 195] приводят данные о теплопроводности для паров различных органических веществ при температурах от 30 до 100 °C в диапазоне давлений 10—100 мм рт. ст. и отмечают, что значения B (определенные как выражение в процентах возрастание значения λ , отнесенное к «нулевому давлению», при повышении давления на 1 атм) увеличиваются с давлением. Для полярных соединений B изменяется от 0,5 до 4,3; метиловый спирт отличается высокими значениями B : 10,9 и 4,3 при 79 и 110 °C, соответственно. Для неполярных соединений значение B меньше 2. Данные как для полярных, так и неполярных соединений показали, что B уменьшается с повышением температуры. На основе исследований при давлениях ниже атмосферного, Каннулюк и Дональд [76] установили, что влияние давления на теплопроводность Ar, He, воздуха, CO₂, N₂O и CH₄ ничтожно мало.

Более обширные данные по изменению λ с давлением в этой области представлены на рис. 10.10. Кривые показывают влияние давления на отношение λ/λ° , где λ° — значение λ при низком давлении и той же температуре. Только для аммиака при $P_r = 0,3$ значение λ на 8 % выше, чем при низком давлении; влияние давления в случае этого полярного газа, очевидно, большее при низких приведенных температурах.

Данные, представленные на рис. 10.10, показывают, что значение B , выраженное в процентах на 1 атм, в каждом случае меньше 1,0. Более высокие значения B в немногих случаях, о которых сообщает Вайнес, объясняются близостью условий насыщения.

Высокое давление. Многие корреляции теплопроводности при высоком давлении основываются на использовании принципа соответствующих состояний, согласно которому либо λ/λ° , либо λ/λ_c наносятся на график как функция приведенного давления при постоянной приведенной температуре.

Теплопроводность при T и низком давлении обозначается через λ° , λ_c — значение теплопроводности при T_c и P_c . Графики λ/λ° впервые были предложены

Камингсом и Мейландом [26], а графики λ/λ_c — Гамсоном [47]¹⁾. Такие графики удобны для обобщения данных по отдельному веществу [27, 91, 92, 112, 177]. Однако, как показали Крамер и Камингс [84], даже для простого ряда этан, пропан, *n*-бутан двух параметров T_c и P_c недостаточно для корреляции отношения λ/λ^* . Они предлагают использовать C_p^* в качестве третьего коррелирующего параметра, но этот метод, кажется, не получил дальнейшего развития.

Теплопроводность значительно меняется при небольших изменениях давления или температуры вблизи критической точки; здесь обнаруживаются резкие перепады значений λ на изотермической кривой при изменении давления (или плотности) [170]. На рис. 10.11 представлены данные Гилднера для CO_2 [57]; при ρ_c значение $(d\lambda/dT)_{\rho_c}$ становится все больше по мере приближения к критической температуре. Это явление объясняется нелегко. Оно может быть обусловлено упорядочением молекул, соответствующим переходной стадии [84], или влиянием мелкомасштабной циркуляции, вызываемой миграцией небольших скоплений молекул [89]. В любом случае при построении обобщенной зависимости λ от давления эти иррегулярности обычно сглаживаются и не выявляются.

Типичный график, показывающий влияние температуры и давления на теплопроводность метана, представлен на рис. 10.12 [102]. При высоких давлениях увеличение температуры приводит к уменьшению λ , тогда как при давлениях около 1 атм влияние температуры на теплопроводность противоположно.

Большинство корреляций, описывающих влияние давления на теплопроводность λ , использует в высшей степени простую корреляционную методику, предложенную Варгафтиком [190, 191]. По ней избыточная теплопроводность

1) Иногда используется соотношение λ/λ_c^* , где λ_c^* — значение λ при T_c и низком давлении.

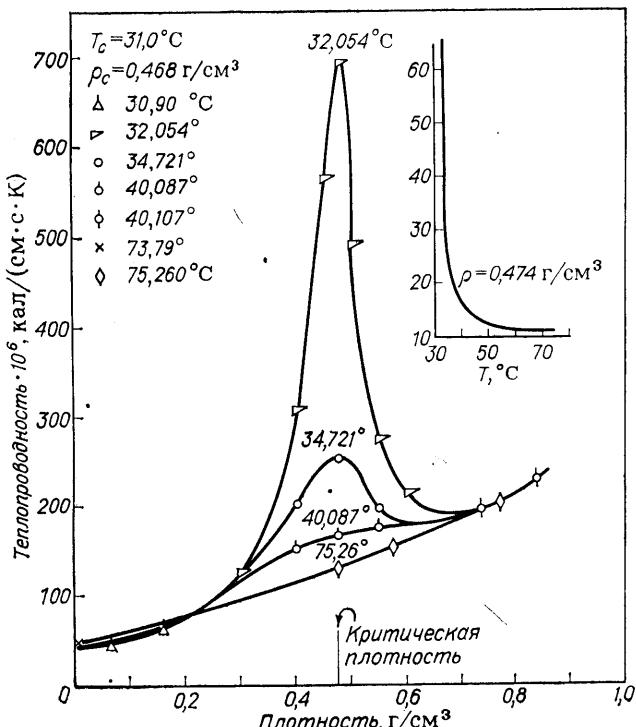


Рис. 10.11. Термопроводность двуокиси углерода вблизи критической точки [57].

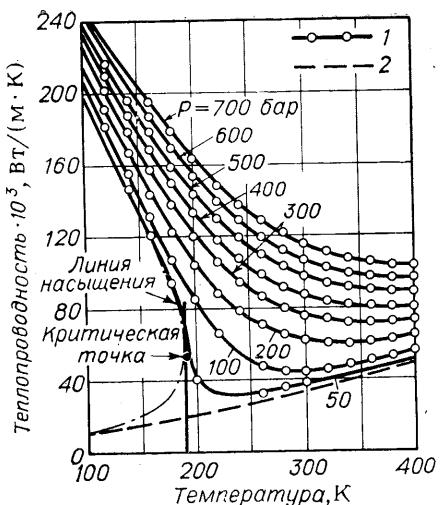


Рис. 10.12. Зависимость теплопроводности метана от температуры и давления:
1 — [102]; 2 — 1 атм ($P_c = 45,0$ бар) [102]

Рис. 10.13. График избыточной теплопроводности — плотность для метана (по [102]):
1 — 120 K [102]; 2 — 200 K [102]; 3 — 300 K [102]; 4 — 400 K [102]; 5 — 200 K [64]; 6 — 235 K [64].

$\lambda - \lambda^\circ$ изображается на графике в виде функции плотности (или приведенной плотности), т. е.

$$\lambda - \lambda^\circ = f(\rho) \quad (10.5.1)$$

Эта методика подобна той, которая излагалась в разделе 9.6 для коррелирования вязкости по плотности газов. Она была применена к аммиаку [56, 144], этану [18], н-бутану [17, 84], закиси азота [143], этилену [128], метану [19, 102, 127], двухатомным газам [115, 165], водороду [164], инертным газам [126] и двуокиси углерода [77]. В такие корреляции температура и давление в явном виде не входят, но их влияние отражено в параметрах λ° (только влияние температуры) и плотности ρ . В качестве иллюстрации данные о теплопроводности метана, представленные на рис. 10.12, перенесены в координаты $(\lambda - \lambda^\circ) - \rho$ (рис. 10.13)¹.

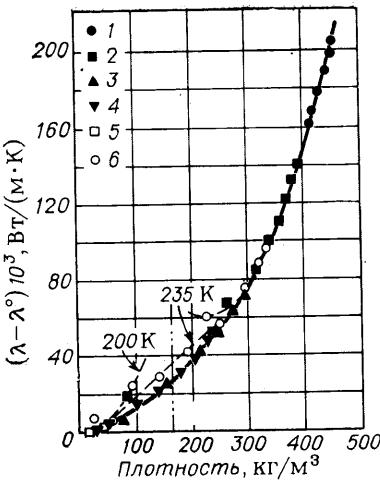
Стил и Тодос [178] обобщили уравнение (10.5.1), предположив, что $f(\rho)$ зависит только от T_c , P_c , V_c , M и ρ . Методом анализа размерностей они получили корреляцию между $\lambda - \lambda^\circ$, Z_c , Γ и ρ_r , где Γ — величина, определяемая уравнением (10.3.15). По данным для 20 неполярных веществ, включая инертные газы, двухатомные газы, CO_2 и углеводороды, они вывели корреляцию, представленную на рис. 10.14. Приближенные аналитические выражения для этой кривой имеют вид

$$(\lambda - \lambda^\circ) \Gamma Z_c^5 = (14,0 \cdot 10^{-8}) (e^{0,535\rho_r} - 1) \quad \text{при } \rho_r < 0,5 \quad (10.5.2)$$

$$(\lambda - \lambda^\circ) \Gamma Z_c^5 = (13,1 \cdot 10^{-8}) (e^{0,67\rho_r} - 1,069) \quad \text{при } 0,5 < \rho_r < 2,0 \quad (10.5.3)$$

$$(\lambda - \lambda^\circ) \Gamma Z_c^5 = (2,976 \cdot 10^{-8}) (e^{1,115\rho_r} + 2,016) \quad \text{при } 2,0 < \rho_r < 2,8 \quad (10.5.4)$$

¹⁾ Розенбаум и Тодос [147] тоже измеряли теплопроводность плотного метана и сообщают, что наблюдаемое слабое влияние температуры будет, по-видимому, иным, чем то, которое отражено в ρ_r . Значительные эффекты температуры были обнаружены для тетраформетана, и каждая изотерма изображалась на графике отдельно.



Для полярных веществ, водорода и гелия рис. 10.14 использовать не следует. Вообще его точность вызывает сомнение (разброс данных показывает, что возможны погрешности, равные $\pm 10\text{--}20\%$). Однако это, по-видимому, лучшая из обобщенных корреляций в настоящее время.

Рекомендации. Для определения $\lambda - \lambda^{\circ}$ в случае неполярных газов следует использовать рис. 10.14 или уравнения (10.5.2)–(10.5.4). Критические константы могут быть найдены в приложении А или рассчитаны по методам, приведенным в гл. 2. Предпочтительны значения плотности, найденные экспериментально, но, когда они неизвестны, их можно рассчитать с помощью методов, описанных в гл. 3. Значения λ° при низких давлениях можно определить так, как это показано в разделе 10.3. Точность номограммы оценить трудно. Вблизи критической точки точность, вероятно, очень мала, а в других областях высокой плотности следует, по-видимому, ожидать погрешностей 10–20 %.

Как отмечено выше, рис. 10.14 не должен использоваться для определения теплопроводности полярных соединений, водорода и гелия при высоких давле-

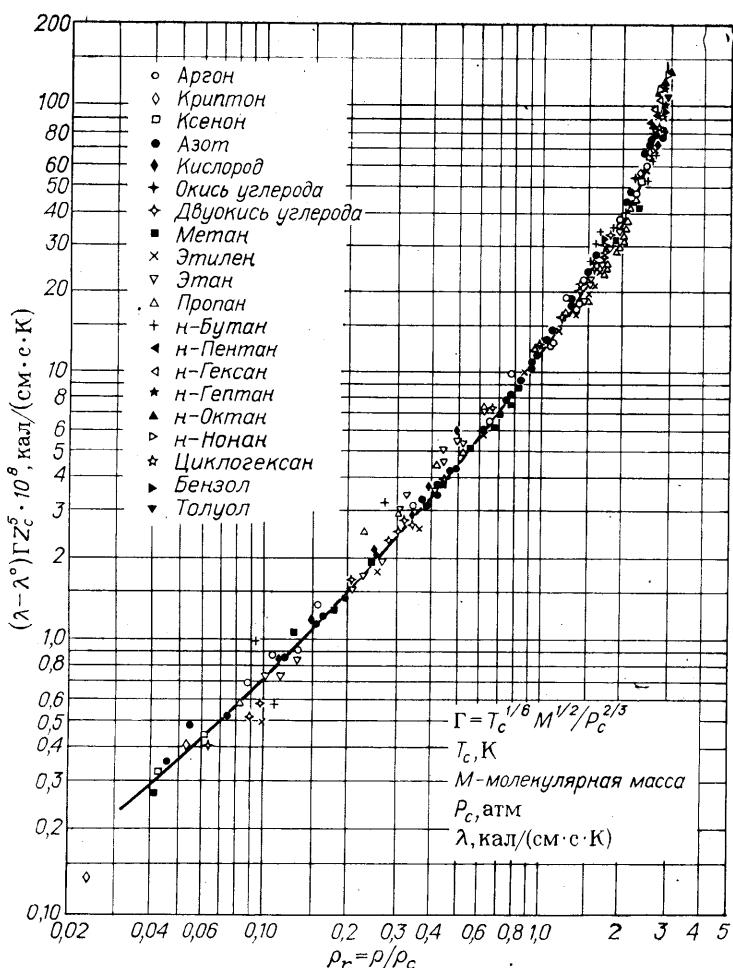


Рис. 10.14. Корреляция Стила и Тодоса для определения теплопроводности плотных газов [178].

ниях. Для слабо полярных соединений никаких определенных рекомендаций дать нельзя.

Предлагались другие эмпирические методы, но они, по-видимому, менее пригодны для обычного использования, чем рис. 10.14 [44, 45, 83, 179].

Пример 10.3. Рассчитать теплопроводность закиси азота при 105 °C и 136 атм. Экспериментальное значение теплопроводности при указанных температуре и давлении равно $93,2 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [143]. При 1 атм и 105 °C значение $\lambda^{\circ} = 55,8 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [143]. В приложении А находим: $T_c = 309,6$ К; $P_c = 71,5$ атм; $V_c = 97,4$ см³/моль; $Z_c = 0,274$; $M = 44,013$. При 105 °C и 136 атм значение Z для закиси азота составляет 0,63 [30].

Решение.

$$\Gamma_t = \frac{T_c^{1/6} M^{1/2}}{P_c^{2/3}} = \frac{(309,6)^{1/6} (44,013)^{1/2}}{(71,5)^{2/3}} = 1,00$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{(0,63)(82,07)(378)}{136} = 144 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$\rho_r = \frac{V_c}{V} = \frac{97,4}{144} = 0,676$$

По рис. 10.14 ($\lambda - \lambda^{\circ}$) $\Gamma Z_c^5 = 6,5 \cdot 10^{-8}$ кал/(см·с·К) или по уравнению (10.5.3)

$$(\lambda - \lambda^{\circ}) \Gamma Z_c^5 = (13,1 \cdot 10^{-8})(e^{(0,67)(0,676)} - 1,069) = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

Таким образом

$$\lambda - \lambda^{\circ} = \frac{6,6 \cdot 10^{-8}}{(1,00)(0,274)^5} = 43 \cdot 10^{-6}$$

$$\lambda = (43 + 55,8)(10^{-6}) = 98,8 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{98,8 - 93,2}{93,2} 100 = 6\%$$

10.6. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Теплопроводность газовой смеси обычно не является линейной функцией состава. Если молекулы компонентов сильно отличаются по полярности, теплопроводность смеси превышает значения, получаемые по правилу аддитивности при выражении состава в мольных долях; для неполярных молекул наблюдается обратная тенденция, и она тем более явно выражена, чем больше разность молекулярных масс или размеров молекул компонентов [51, 113]. Это ясно видно по рис. 10.15, на котором представлены экспериментальные значения теплопроводности для четырех систем. Система аргон—бензол является типичным примером неполярной смеси с молекулами различных размеров, а смесь метиловый спирт—*n*-гексан характеризуется значительной разницей полярностей компонентов. Линейные системы бензол—*n*-гексан и простой эфир—хлороформ представляют собой промежуточный случай смесей, в которых определяющее значение имеют размеры молекул, и смесей, свойства которых определяются полярностью компонентов.

В последние годы опубликовано несколько обзоров, обобщающих различные методы расчета теплопроводности смесей [12, 38, 45, 48, 88, 93, 110, 111, 121, 157, 163, 169, 185, 188].

Кроме того, появилось большое число теоретических статей, анализирующих проблемы, степени аппроксимации и ограничения методов. Детально разработана теория расчета теплопроводности смесей инертных газов [7, 10, 34, 61, 104, 108, 109, 122]. Наиболее сложной проблемой, однако, является видоизменение корреляции, предназначеннной для смесей одноатомных газов, применительно к многоатомным газам.

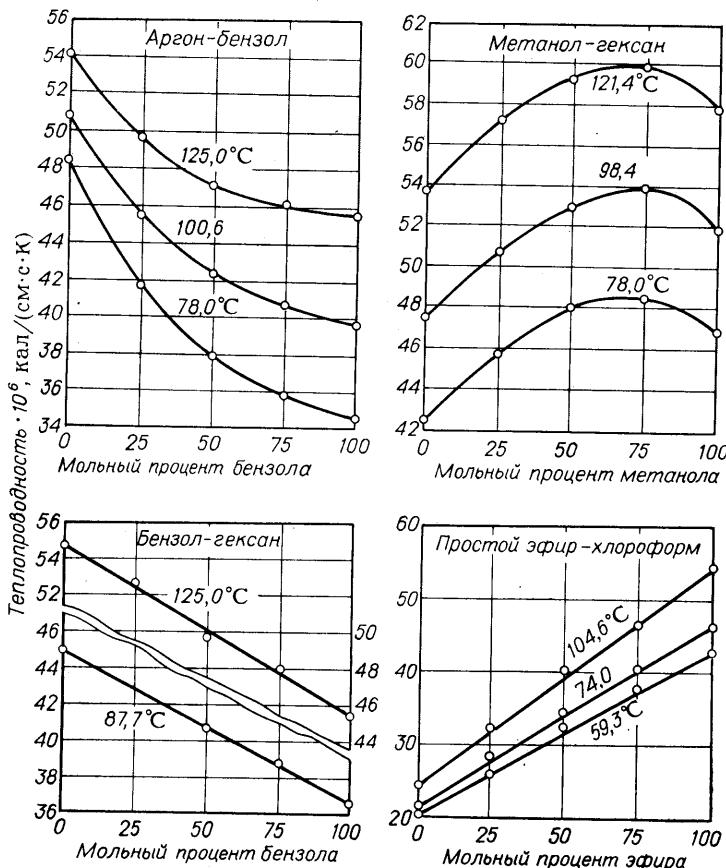


Рис. 10.15. Типичные данные о теплопроводности смесей [3].

гоатомным молекулам. Предложено много методов такой модификации, но все они в основном эмпирические, и большинство из них приводит к какой-либо форме уравнения Васильевой.

Уравнение Васильевой. В форме, аналогичной теоретическому соотношению для вязкости [уравнение (9.5.1)], теплоемкость газовой смеси λ_m

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (10.6.1)$$

где λ_i — теплопроводность чистого компонента i ; y_i , y_j — мольные доли компонентов i и j ; A_{ij} — параметр (см. ниже).

Это эмпирическое уравнение было предложено Васильевой в 1904 г. [200].

Модификация Мэсона и Саксена. Упростив более точное выражение для λ_m одноатомных газов и использовав предложение Гиршфельдера об определении коэффициента Эйкена для смеси многоатомных газов, Мэсон и Саксен [107] нашли, что A_{ij} в уравнении (10.6.1) может быть представлено как

$$A_{ij} = \kappa \frac{[1 + (\lambda_{tr,i}/\lambda_{tr,j})^{1/2} (M_i/M_j)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (10.6.2)$$

где M — молекулярная масса; λ_{tr} — значение теплопроводности для одноатомного газа; κ — коэффициент, значение которого близко к единице.

Мэсон и Саксена сначала предложили значение κ , равное 1,065, а Тондон и Саксена позднее нашли, что $\kappa = 0,85$. Здесь используется значение $\kappa = 1,0$.

Заметим, что для одноатомных газов $C_{v_i} = C_{v_j} = \frac{3}{2}R$. Тогда из уравнения (10.2.3)

$$\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}} = \frac{\eta_i}{\eta_j} \frac{M_j}{M_i} \quad (10.6.3)$$

При подстановке уравнения (10.6.3) в соотношение (10.6.2) и сравнении с уравнением (9.5.2) видно, что

$$A_{ij} = \Phi_{ij} \quad (10.6.4)$$

где Φ_{ij} — параметр взаимодействия для вязкости газовой смеси. Этот очень интересный результат показывает, что теоретическое соотношение для определения вязкости смеси применимо также к теплопроводности, если просто заменить η на λ . Поскольку передача количества движения и энергии является следствием различных молекулярных взаимодействий, уравнение (10.6.4) следует рассматривать только как приближенное [100].

Модификация Мэсона и Саксены уравнения Васильевой (10.6.1) приводит к использованию зависимостей (10.6.4) и (9.5.2) для определения A_{ij} . Другой способ перехода состоит в получении теплопроводности одноатомного газа по уравнению (10.3.19). Тогда

$$\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}} = \frac{\Gamma_i \exp(0,0464T_{r_i}) - \exp(-0,2412T_{r_i})}{\Gamma_j \exp(0,0464T_{r_j}) - \exp(-0,2412T_{r_j})} \quad (10.6.5)$$

где Γ определяется уравнением (10.3.15). В этом случае значения A_{ij} становятся функциями приведенных температур компонентов i и j . Однако при таком подходе не требуется знать вязкости чистых газов. Обе методики иллюстрируются примером 10.4.

Модификация Линдссея и Бромли. Используя газовую модель Сюзерленда, Линдсей и Бромли [95] предложили следующее уравнение:

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\eta_i}{\eta_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \frac{T + S_i}{T + S_j} \right]^{1/2} \right\} \frac{T + S_i}{T + S_j} \quad (10.6.6)$$

где η — вязкость чистого газа; T — температура, К; S — постоянная Сюзерленда¹⁾.

Параметр A_{ij} получается аналогично, но со всеми индексами в обратном порядке. Значение S для чистого компонента может быть определено путем согласования уравнения Сюзерленда для вязкости с экспериментальными данными или рассчитано по какому-либо эмпирическому правилу. Одно из них, принятное Линдссеем и Бромли имеет вид²⁾

$$S_i = 1,5T_{b_i} \quad (10.6.7)$$

где T_{b_i} — нормальная температура кипения компонента i , К.

Другие способы определения S_i обсуждает Гамбилл [45]. Имеются таблицы значений S для различных соединений [86, 133].* Хотя эти правила и не очень точны, значение λ_m относительно нечувствительно к изменениям S ; например, изменение S на 20 % меняет расчетное значение λ_m приблизительно только на 1 %.

Постоянная взаимодействия Сюзерленда определяется как

$$S_{ij} = S_{ji} = C_s (S_i S_j)^{1/2} \quad (10.6.8)$$

¹⁾ Модель Сюзерленда для вязкости показывает, что η пропорционально $T^{3/2} (T + S)$.

²⁾ Для He, H₂ и Ne значение S_i следует считать равным 79 К [95].

где значение C_s близко к единице, если только один из газов не очень полярен. В работе [95] предложено значение $C_s = 0,73$. Для смесей полярных газов с неполярными C_s изменяется в широких пределах [3].

Обсуждение форм уравнения Васильевой. Опубликован ряд статей, в которых анализируется уравнение Васильевой [23–25] и, в частности, придается некоторый физический смысл параметрам A_{ij} , A_{ji} и корреляции A_{ij} с Φ_{ij} [из уравнения (9.5.1)] [31, 33, 50, 51, 100, 176, 203]. Никакой четко выраженной связи между A_{ij} и Φ_{ij} не было установлено, хотя многие уравнения, приведенные в этом разделе, дают основание предполагать такую связь.

В обзорах Грея и др. [33, 50, 51, 100, 203] A_{ij} связывается с эффективностью, с которой молекулы одного компонента препятствуют передаче энергии молекулами другого компонента. Исходя из простых положений эти авторы выводят затем уравнение Васильевой.

Грей и др. [51] отметили математическую гибкость уравнения Васильевой и показали, что оно способно представлять данные о теплопроводности, которая имеет максимум или минимум по мере изменения состава смеси. Вообще, если $\lambda_1 < \lambda_2$, то

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} < A_{12}A_{21} < \frac{\lambda_2}{\lambda_1}; \quad \lambda_m \text{ монотонно изменяется с составом}$$

$$A_{12}A_{21} \geq \frac{\lambda_2}{\lambda_1}; \quad \lambda_m \text{ имеет минимальное значение ниже } \lambda_1$$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \geq A_{12}A_{21}; \quad \lambda_m \text{ имеет максимальное значение выше } \lambda_2$$

Условия образования точек перегиба рассмотрены теми же авторами.

«Эмпирический метод Брокая». Брокай [6] заметил, что для большинства неполярных смесей значение λ_m меньше рассчитанного по правилу аддитивности, но больше значения, определенного по аддитивной сумме величин, обратных теплоемкостям. Он предположил затем, что для бинарных смесей

$$\lambda_m = q\lambda_{mL} + (1 - q)\lambda_{mR} \quad (10.6.9)$$

где

$$\lambda_{mL} = y_1\lambda_1 + y_2\lambda_2$$

$$\frac{1}{\lambda_{mR}} = \frac{y_1}{\lambda_1} + \frac{y_2}{\lambda_2}$$

где q — параметр, который дан в табл. 10.6 как функция мольной доли компонента с более низкой молекулярной массой.

Если значение q принимается постоянным и равным 0,5, соотношение (10.6.9) сводится к уравнению, подобному тому, которое предложили Буржуан и Вайнберг [16].

Применимость и точность методов расчета теплопроводности газовой смеси. Выше были рассмотрены три основные метода расчета теплопроводности газовых смесей. Другие предложенные методы признаны негодными либо исходя из оценки их точности, либо на основании оценки точности и относительной сложности по сравнению с выбранными простыми методами. Из трех методов наиболее полную проверку прошел самый старый — метод Линдсея и Бромли. Его авторы

ТАБЛИЦА 10.6. Изменение параметра q Брокая в зависимости от содержания легкого компонента в смеси

Мольная доля легкого компонента	Параметр q для уравнения (10.6.9)	Мольная доля легкого компонента	Параметр q для уравнения (10.6.9)	Мольная доля легкого компонента	Параметр q для уравнения (10.6.9)
0	0,32	0,4	0,42	0,8	0,61
0,1	0,34	0,5	0,46	0,9	0,69
0,2	0,37	0,6	0,50	0,95	0,74
0,3	0,39	0,7	0,55	1,0	0,80

сами проверили уравнение на 16 бинарных смесях и получили среднюю погрешность 1,9 %. Проверка проводилась на смесях, состоящих из полярных (NH_3 , H_2O) и неполярных компонентов, но не включала смесей полярных веществ с полярными. Температуры изменялись от 0 до 80 °C. В корреляции (как и при всех других проверках, упомянутых в этом разделе) использовались экспериментальные значения теплопроводности чистых компонентов.

Брокай проверил свой эмпирический метод на 18 неполярных смесях и нашел, что средняя погрешность составляет около 2,6 %, а максимальная 11,4 %. Поскольку метод Брокая не может давать более высоких значений λ_m , чем значения, определяемые по правилу аддитивности, он неприменим для смесей, содержащих полярный компонент.

Метод Мэсона—Саксены не проверялся так тщательно, но при сравнении расчетных и экспериментальных значений теплопроводности 9 бинарных и 5 трехкомпонентных смесей средние погрешности составили 2—3 % [107]. Хорошее соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными по этому методу значениями λ_m было получено для смесей метан—пропан [175].

В ряде работ Грей с сотрудниками [50—52, 99, 100] показал, что метод Линдсея—Бромли дает для широкого круга смесей погрешность 2—4 %. Более значительные погрешности получались, когда одним из компонентов был H_2 или He . Тондон и Саксена [183] также указывают, что этот метод обычно надежен для неполярных смесей.

Опубликованы данные и о других проверках, но они никак не меняют тех выводов, которые могут быть сделаны на основании приведенных выше замечаний [28, 36, 53, 58, 70, 123, 134, 161, 182].

Рекомендации. Неполярные смеси. Можно применять любой из трех описанных методов. По методу Мэсона—Саксены используется уравнение (10.6.1) с $A_{ij} = \Phi_{ij}$ по соотношению (9.5.2) или с A_{ij} по уравнениям (10.6.2) и (10.6.5). По методу Линдсея—Бромли используются уравнения (10.6.1) и (10.6.6)—(10.6.8), если только значение S_i не получено на основании экспериментальных данных о вязкости. Наконец, по методу Брокая нужно использовать уравнение (10.6.9). Для всех методов необходимо знать теплопроводности компонентов смеси, и все, кроме метода Брокая и метода Мэсона—Саксены с уравнением (10.6.5), требуют наличия данных о вязкостях чистых компонентов. Обычно погрешности не превышают 1—3 %.

Полярно-неполярные смеси. Можно рекомендовать те же самые методы, что и для неполярных смесей, за исключением эмпирического метода Брокая, который в этом случае неприменим. Метод Мэсона—Саксены не был так широко проверен, как корреляция Линдсея—Бромли. Погрешности редко превышают 5 %.

Полярные смеси. Применяется метод Линдсея—Бромли; точность его неясна, но, по данным Мачека и Грея [99], которые можно использовать для ориентировки, погрешности редко превышают 5 % даже для многокомпонентных смесей.

Пример 10.4. Рассчитать теплопроводность смеси метана и пропана при 1 атм и 95 °C, если мольная доля метана составляет 0,486. Известное экспериментальное значение равно $7,64 \cdot 10^{-5}$ кал/(см·с·К) [24, 175].

Решение. Свойства чистых компонентов, необходимые для одного или для всех методов расчета приведены ниже:

	Метан	Пропан
Молекулярная масса	16,043	44,097
Теплопроводность чистого газа λ , кал/(см·с·К) [24, 175]	$10,49 \cdot 10^{-5}$	$6,34 \cdot 10^{-5}$
Вязкость чистого газа η , сП [87]	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^2$
Нормальная температура кипения, К	111,7	231,1
C_p при 95 °C, кал/(моль·К) [1]	7,44	19,5
Критическая температура, К	190,6	369,8
Критическое давление, атм	45,4	41,9
Приведенная температура $T_r = T/T_c$	1,93	0,995

Эмпирический метод Брокгау. По уравнению (10.6.9)

$$\lambda_{mL} \cdot 10^6 = (0,486) (10,49) + (0,514) (6,34) = 8,35$$

$$\lambda_{mR} \cdot 10^6 = \left(\frac{0,486}{10,49} + \frac{0,514}{6,34} \right)^{-1} = 7,84$$

По табл. 10.6 для мольной доли метана 0,486 значение $q = 0,45$. Таким образом

$$\lambda_m = [(0,45) (8,35) + (0,55) (7,84)] (10^{-5}) = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{8,0 - 7,64}{7,64} 100 = 4,7\%$$

Метод Линдсея—Бромли. Сначала нужно определить постоянные Сюзерленда. Обозначив метан индексом 1 и пропан индексом 2, по уравнениям (10.6.7) и (10.6.8) получаем:

$$S_1 = (1,5) (111,7) = 167\text{K}$$

$$S_2 = (1,5) (231,1) = 347\text{K}$$

$$S_{12} = [(167) (347)]^{1/2} = 240\text{K}$$

Параметры A_{12} и A_{21} определяются по уравнению (10.6.6). Например

$$A_{12} = \frac{1}{4} \left(1 + \left\{ \left[\frac{1,32}{1,00} \left(\frac{44,097}{16,043} \right)^{3/4} \right] \frac{1 + 167/368}{1 + 347/368} \right\}^2 \frac{1 + 240/368}{1 + 167/368} \right) = 1,71$$

Аналогично $A_{21} = 0,61$. Тогда по уравнению (10.6.1)

$$\lambda_m = \frac{y_1 \lambda_1}{y_1 + A_{12} y_2} + \frac{y_2 \lambda_2}{y_2 + A_{21} y_1} = \frac{(0,486) (10,49 \cdot 10^{-5})}{(0,486) + (1,71) (0,514)} + \\ + \frac{(0,514) (6,34 \cdot 10^{-5})}{(0,514) + (0,61) (0,486)} = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{7,75 - 7,64}{7,64} 100 = 1,4\%$$

Метод Мэсона—Саксены. Значения Φ_{12} и Φ_{21} могут быть рассчитаны по уравнению (9.5.2) или по уравнениям (10.6.2) и (10.6.5). В последнем случае

$$\Phi_{12} = \frac{[1 + (1,32/1,00)^{1/2} (44,097/16,043)^{1/4}]^2}{8^{1/2} (1 + 16,04/44,10)^{1/2}} = 1,86$$

Подобным же образом, но поменяв индексы, получаем $\Phi_{21} = 0,51$. Тогда по уравнению (10.6.4)

$$A_{12} = \Phi_{12} = 1,86; \quad A_{21} = \Phi_{21} = 0,51$$

Подстановка этих значений в уравнение (10.6.1) дает

$$\lambda_m = \frac{(0,486) (10,49) (10^{-5})}{(0,486) + (1,86) (0,514)} + \frac{(0,514) (6,34) (10^{-5})}{(0,514) + (0,51) (0,486)} = \\ = 7,81 \cdot 10^{-5} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{7,81 - 7,64}{7,64} 100 = 2,2\%$$

Если для определения A_{ij} используются уравнения (10.6.2) и (10.6.5) знать вязкости чистых компонентов не требуется. Сначала по уравнению (10.3.15) рассчитываются значения Γ для метана и пропана:

$$\Gamma = \frac{T_c^{1/2} M^{1/2}}{P_{c/s}^{2/3}}; \quad \Gamma_1 = 0,7506; \quad \Gamma_2 = 1,472$$

По уравнению (10.6.5)

$$\frac{\lambda_{tr_1}}{\lambda_{tr_2}} = \frac{1,472}{0,7506} \frac{e^{(0,0464)(1,93)} - e^{-(0,2412)(1,93)}}{e^{(0,0464)(0,995)} - e^{-(0,2412)(0,995)}} = 3,50$$

Подстановка этого значения в уравнение (10.6.2) с $\kappa = 1,0$ дает:

$$A_{12} = \frac{[1 + (3,50)^{1/2}(16,04/44,10)^{1/4}]^2}{[8(1 + 16,04/44,10)]^{1/2}} = 1,82$$

Аналогично $A_{21} = 0,521$. Как и прежде, по уравнению (10.6.1)

$$\lambda_m = 7,83 \cdot 10^{-5} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{7,83 - 7,64}{7,64} \cdot 100 = 2,5\%$$

10.7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Влияние температуры. Обычно изменение температуры не оказывает заметного влияния на форму кривых зависимости теплопроводности смеси от состава. Однако бывают случаи, когда смесь, обнаруживающая отрицательное отклонение при низких температурах, может дать положительное отклонение при более высоких температурах; здесь «отклонение» следует понимать как отклонение от прямой, рассчитанной по правилу аддитивности при выражении состава в мольных долях. Такой случай рассматривает Брокай [8] на примере смеси $\text{N}_2 - \text{CO}_2$.

Если отсутствуют признаки такого аномального поведения, влияние температуры на теплопроводность смеси скрадывается изменением теплопроводностей чистых компонентов. О таких изменениях говорилось в разделе 10.4. Следовательно, нет необходимости изменять функциональную форму выбранной корреляции для смеси.

Улыбин [187] предложил эмпирическое соотношение

$$\lambda_m(T_2) = \lambda_m(T_1) \sum_{i=1}^n y_i \frac{\lambda_i T_2}{\lambda_i T_1} \quad (10.7.1)$$

Как показали Саксена и Гапта [161], это соотношение можно с успехом использовать для смесей легких газов.

Влияние давления. Имеется очень мало экспериментальных данных о теплопроводности газовых смесей при высоких давлениях. Кейс [80] исследовал систему азот—двуокись углерода. Камингс и др. приводят данные о смесях этилен—азот и двуокись углерода—этилен [72], смесей инертных газов [135] и бинарных смесей, содержащих двуокись углерода, азот и этан [49]. Розенбаум и Тодос изучали бинарные смеси метан—двуокись углерода [148] и метан—тетрафторметан [147].

Хотя модификация Линдсая и Бромли уравнения Васильевой была предложена в качестве метода расчета теплопроводности газовых смесей при высоких давлениях (раздел 10.5) [49, 70], наиболее точные результаты обычно получаются с помощью соотношений Стила и Тодоса для чистых компонентов [уравнения (10.5.2)—(10.5.4)]. Смесь рассматривается как гипотетический чистый компонент с псевдокритическими свойствами. С помощью преобразованных правил Прауснיצה и Ганна [аддитивные значения T_c , V_c , Z_c и уравнение (4.2.2) для P_c] была составлена табл. 10.7. С немногими исключениями эта простая методика надежна. Обсуждалась возможность использования других правил определения псевдокритических свойств, но получаемые по ним результаты несколько менее точны [148]. Однако для смеси $\text{CH}_4 - \text{CF}_4$ метод Стила и Тодоса дает очень плохие результаты [147], поэтому было необходимо модифицировать уравнения (10.5.2)—(10.5.4), чтобы представить их в виде $(\lambda - \lambda^\circ) GZ_c^b = f(\rho_r, T, M)$.

ТАБЛИЦА 10.7. Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплопроводности газовых смесей при высоком давлении

Все значения теплопроводности даны в кал/(см·с·К)

Смесь	Содержание первого компонента, % (мол.)	T, K	P, атм	Экспериментальное значение $\lambda_m \cdot 10^4$	Экспериментальное значение $\lambda_m \cdot 10^6$ при 1 атм	Литера-тура	Расчетное значение $\lambda \cdot 10^4$	Погрешность расчета 1), %
Этилен—двуокись углерода	55,5	315,1	50,0	63,3	49,6	[72]	64	1,1
			104,8	137			144	4,9
			155,9	168			191	14
			198,1	192			211	10
	79,8	315,1	52,1	68,6	51,6	[72]	70	2,0
			114,4	151			170	14
			155,3	168			195	16
			199,9	198			218	10
Этилен—азот	67,5	315,1	43,6	64,5	56,3	[72]	66	2,3
			101,9	88,5			89	0,6
			156,5	119			120	0,8
			196,9	130			135	3,7
	38,8	315,1	51,1	67,9	58,2	[72]	67	-1,3
			102,4	79,5			78	-1,9
			154,9	94,3			95	1,8
			197,8	104			111	6,7
Азот—двуокись углерода	34,1	323,2	19,8	53,0	49,9	[80]	53	0
			48,8	58,8			58	-1,4
			51,2	59,8			59	-1,3
			81,0	68,5			66	-3,6
	52,9	323,2	20,0	56,6	53,7	[80]	56	-1,0
			42,7	59,8			63	5,3
			68,7	67,0			64	-4,5
			84,3	72,1			69	-4,3
Метан—двуокись углерода	75,5	370,8	33,3	94,9	90,0	[148]	95,4	0,5
			172,5	121			126	3,9
			415,4	176			195	11
			688,6	228			251	10
	24,3	370,7	35,7	68,4	63,0	[148]	68,8	0,5
			170,8	106			110	3,0
			418,1	172			200	16
			682,2	229			254	11

1) Погрешность = [(расч.—эксп.)/(эксп.)] 100%.

Чтобы подтвердить применимость соотношений Стила—Тодоса для определения теплопроводности смесей плотных газов необходимо больше данных, но в настоящее время этот общий метод самый надежный из имеющихся.

Пример 10.5. Рассчитать теплопроводность газовой смеси метан+двуокись углерода, содержащей 75,5 % (мол.) метана, при 370,8 К и 172,5 атм. Розенбаум и Тодос [148] приводят экспериментальное значение, равное $121,3 \times 10^{-6}$ кал/(см·с·К); те же исследователи сообщают, что для этой смеси $\rho = 0,1140$ г/см³ и при 1 атм $\lambda^o = 90 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К).

Решение. По приложению А находим:

	Метан	Двуокись углерода
T_c , К	190,6	304,2
V_c , см ³ /моль	99,0	94,0
M	16,043	44,010
Z_c	0,288	0,274

По преобразованным правилам определения псевдокритических констант Прауснича и Ганна значения T_{cm} , V_{cm} , Z_{cm} должны рассчитываться по правилу аддитивности, а P_{cm} — по уравнению $P_{cm} = Z_{cm} RT_{cm}/V_{cm}$. Например

$$T_{cm} = (0,755) (190,6) + (0,245) (304,2) = 218,5 \text{ К}$$

Аналогично

$$V_{cm} = 97,8 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad Z_{cm} = 0,285; \quad M_m = 22,895$$

$$P_{cm} = \frac{(0,285) (82,06) (218,5)}{97,8} = 52,24 \text{ атм}$$

Затем

$$\rho_{rm} = \frac{\rho}{\rho_c} = 97,8 \frac{0,1440}{22,895} = 0,615$$

По уравнению (10.5.3), где $\Gamma = (218,5)^{1/6} (22,895)^{1/2} (52,24)^{2/3} = 0,840$, получаем:

$$(\lambda - \lambda^o) \Gamma Z_c^5 = (13,1 \cdot 10^{-8}) (e^{(0,67)(0,615)} - 1,069) = 5,78 \cdot 10^{-8}$$

$$\lambda = \frac{5,78 \cdot 10^{-8}}{(0,840)(0,285)^5} + 90 \cdot 10^{-6} = 126 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см·с·К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{126 - 121,3}{121,3} 100 = 3,9\%$$

10.8 ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Теплопроводность большинства простых органических жидкостей в 10—100 раз больше теплопроводностей газов при низких давлениях и той же температуре. Она мало зависит от давления, а повышение температуры обычно приводит к уменьшению теплопроводности. Эти характеристики подобны тем, которые отмечались для вязкости жидкости, хотя зависимость вязкости от температуры почти экспоненциальная, а для теплопроводности она слабее и приближается к линейной.

Значения λ_L для большинства обычных органических жидкостей составляют $(250 \div 400) \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) при температурах ниже нормальной точки кипения, но для воды, NH_3 и других сильно полярных соединений соответствующие зна-

ТАБЛИЦА 10.8. Теплопроводность некоторых жидкостей при 1 атм

	$T, ^\circ\text{C}$	$\lambda_L \cdot 10^6,$ кал/(см · с · К)
Водород	—253	282
Аргон	—190	301
<i>n</i> -Гексан	20	291
<i>n</i> -Ксиол	20	325
Нитробензол	20	361
Уксусная кислота	20	374
Ацетон	20	385
Хлороформ	20	277
Глицерин	20	693
Вода	20	1 430
Даутерм А	20	344
Керосин	25	326
NaCl (насыщенный водный раствор)	20	1 370
Натрий	300	180 000
Ртуть	100	22 000
Смесь $\text{KNO}_3-\text{NaNO}_2-\text{NaNO}_3$	150	1 360

чения в 2–3 раза выше. Кроме того, во многих случаях безразмерное соотношение $M\lambda/R\eta$ приблизительно постоянно (для неполярных жидкостей) и равно 2–3, так что высоковязкие жидкости часто обладают соответственно большей теплопроводностью. Жидкие металлы и кремнийорганические соединения имеют высокие значения λ_L . Для жидких металлов λ_L часто в 100 раз больше, чем для нормальных органических жидкостей. Теплопроводность тела в твердом состоянии при температуре плавления приблизительно на 20–40 % больше, чем в жидком. Некоторые значения теплопроводности жидкостей приведены в табл. 10.8 для иллюстрации встречающихся диапазонов λ_L . Данные о теплопроводности жидкостей собраны и оценены Джеймисоном и др. [68].

Различие между значениями переносных свойств газовой и жидкой фаз указывает на особенности механизма передачи энергии (количества движения или массы), т. е.

$$\frac{\lambda_L}{\lambda_g} \approx 10 \div 100; \quad \frac{\eta_L}{\eta_g} \approx 10 \div 100; \quad \frac{D_L}{D_g} \approx 10^{-4}$$

В газовой фазе молекулы могут перемещаться относительно свободно и передавать количество движения или энергию с помощью «механизма столкновений». Межмолекулярные силовые поля влияют на значения λ , η и D хотя и заметно, но не определяющим образом, т. е. силы межмолекулярного взаимодействия отражаются только в интегралах столкновений Ω_g и Ω_D , которые в действительности представляют собой отношения интегралов столкновений для реального силового поля и идеальной системы, в которой молекулы рассматриваются как жесткие невзаимодействующие сферы. Отклонения значений Ω_g и Ω_D от единицы дают грубую количественную оценку важности влияния сил межмолекулярного взаимодействия на величину коэффициентов переноса в газовой фазе. Уравнения (9.4.3) для Ω_g и (11.3.6) для Ω_D показывают, что значения Ω часто близки к единице. Поэтому считается, что молекулярная модель жестких невзаимодействующих сфер дает коэффициенты переноса при низком давлении (λ , η и D)¹.

¹) В этом случае λ — значение теплопроводности для одноатомной молекулы, не включающей составляющих, основанных на механизмах переноса внутренней энергии.

не очень сильно отличающиеся от тех, которые рассчитаны с учетом сил межмолекулярного взаимодействия.

Однако для жидкостей эта гипотеза не оправдывается даже приблизительно. Тот факт, что молекулы находятся на малых расстояниях, одна от другой, является причиной значительного усиления действия межмолекулярных сил отталкивания. Движение молекул стеснено, и это находит отражение в том, что коэффициенты диффузии в жидкости имеют небольшие значения, а жидкость часто моделируется в виде решетки, в которой каждая молекула находится в ячейке, образованной соседними молекулами. Передача энергии и количества движения происходит преимущественно в результате колебаний молекул в смежных силовых полях, окружающих каждую молекулу. Шеффи [167] обращает внимание на образное описание этих процессов, данное Грином: «Представьте себе молекулы, связанные между собой эластичными веревками, натяжение которых меняется довольно странным образом: так, что они способствуют появлению сил притяжения. Но поскольку молекулы движутся, упругая энергия веревок изменяется и благодаря этому может передаваться от одной части ансамбля к другой, хотя при этом фактически не переносится самими молекулами».

Различие механизмов переноса в плотном газе или жидкости и в газах при низких давлениях подробно обсуждается Маклафлином [97].

Эти выходящие из употребления теории не приводят к простым методам расчета теплопроводности жидкости [184]; в инженерной практике нужно пользоваться приближенными (или откровенно эмпирическими) методами.

В последующих разделах рассматриваются только относительно простые органические жидкости. Хоу и др. [62] сделали исчерпывающий обзор, охватывающий теплопроводность элементов, а Юинг и др. [40] и Гамбиль [46] исследовали, соответственно, расплавленные металлы и смеси расплавленных солей. Криогенным жидкостям посвящены работы Престона и др. [137], Моу и Габинса [120a].

10.9. РАСЧЕТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Существует много методов расчета теплопроводности чистых жидкостей. Почти все они эмпирические и только ограничено проверенные, но некоторые могут казаться более точными, чем в действительности. Как было отмечено, ниже нормальной точки кипения теплопроводность большинства органических неполярных жидкостей составляет $(250 \div 450) \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К). Учитывая это, не трудно разработать различные схемы определения λ_L в пределах указанной ограниченной области.

Многие расчетные методы были проверены; три лучших из них подробно описаны ниже, другие, принятые во внимание, кратко рассмотрены в конце раздела.

Метод Роббинса и Кингри. Вебер в 1880 г. предположил, что теплопроводность λ_L пропорциональна произведению $C_p \rho^{4/3}$, и этот общий тип корреляции многократно модифицировался позднее [132, 173, 174, 191]. Лучшая модификация, однако, принадлежит Роббинсу и Кингри [146], которые предложили следующее соотношение

$$\lambda_L = \frac{(88.0 - 4.94H) \cdot 10^{-3}}{\Delta S^*} \left(\frac{0.55}{T_r} \right)^N C_p \rho^{4/3} \quad (10.9.1)$$

где λ_L — теплопроводность жидкости, кал/(см·с·К); $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; C_p — мольная теплоемкость жидкости, кал/(моль·К); ρ — мольная плотность жидкости, моль/см³;

$$\Delta S^* = \Delta H_{v_b}/T_b + R \ln(273/T_b) \quad (10.9.2)$$

ΔH_{v_b} — мольная теплота парообразования при нормальной температуре кипения; T_b — нормальная температура кипения, К.

Значения параметров H и N берутся из табл. 10.9; H зависит от молекулярной структуры, а N — от плотности жидкости при 20 °C. Уравнение (10.9.1) относительно просто в использовании, но необходимо знать значения ΔH_{v_b} ,

ТАБЛИЦА 10.9. Значения H и N для уравнения (10.9.1) [146а]

	Число групп	$H^1)$
Неразветвленные углеводороды:		
насыщенные		0
ненасыщенные		0
циклические		0
Алкильные группы в разветвлениях углеродной цепи:		
CH_3-	1	1
	2	2
	3	3
C_2H_5-	1	2
$\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7-$	1	2
C_4H_9-	1	2
Заместители		
$\text{eF}-$	1	1
	2	2
$\text{Cl}-$	1	1
	2	2
$\text{Br}-$	1	4
	2	6
$\text{I}-$	1	5
$-\text{OH}$	1 (<i>изо-</i>)	1
	1	-1
	2	0
	1 (<i>прет-</i>)	5
Кислородные замещения:		
$\begin{array}{c} \\ -\text{C=O} \end{array}$ (кетоны, альдегиды)		0
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \end{array}$		
$-\text{C}-\text{O}-$ (кислоты, сложные эфиры)		0
$-\text{O}-$ (простые эфиры)		2
Замещение на $-\text{NH}_2$	1	1
Плотность жидкости, г/см ³ :		N
<1		1
>1		0

1) Для соединений, содержащих несколько функциональных групп, величина H аддитивна.

T_b , ρ и C_p . Они могут быть получены по экспериментальным данным или рассчитаны с помощью методов, описанных ранее в этой книге.

Роббинс и Кингри проверили уравнение (10.9.1) на 70 органических же костях, используя данные для 142 точек; некоторые из веществ, на которых проводилась проверка, и ее результаты представлены в табл. 10.10. Погрешности редко превышают 10 %. Эти авторы утверждают, что температурный диапазон применимости уравнения (10.9.1) соответствует $T_r = 0,4 \div 0,9$, но проверка табл. 10.9 неизменно выполнялась только при значениях T_r , приблизительно от 0,5 до 0,7. Соединения, содержащие серу, и неорганические вещества в проверку не включались. Во многих случаях трудно согласиться с резким изменением показателя степени N от нуля до единицы для веществ с плотностью больше или

ТАБЛИЦА 10.10. Сравнение расчетных и экспериментальных значений теплопроводности жидкости¹⁾

Соединение	T, K	Эксперименталь- ное значение $\lambda \cdot 10^4$, кал/(см·с·K)	Метод Роббинса и Кингри			Метод Сато и Риделя	Метод Миссенара и Риделя
			H	N	погреш- ность ²⁾		
Пропан	323	187	0	1	0,5	27	18
<i>n</i> -Пентан	293	272	0	1	-1,8	20	17
	303	265			-3,0	20	17
<i>n</i> -Гексан	293	291	0	1	2,0	12	12
	303	282			3,5	12	12
<i>n</i> -Гептан	273	316	0	1	5,3	6,0	8,9
	293	301			3,0	6,9	9,6
	333	270			1,5	8,5	12
<i>n</i> -Октан	293	308	0	1	4,2	3,2	8,8
	350	267			2,6	5,2	11
<i>n</i> -Нонан	293	313	0	1	3,8	0	8,3
	350	275			-0,7	1,8	11
<i>n</i> -Декан	314	304	0	1	7,9	-2,0	9,5
	349	284			2,8	-1,8	9,8
2-Метилпентан	305	259	1	1	1,5	19	18
	322	247			0	19	18
2,3-Диметилбутан	305	248	2	1	-2,0	24	20
	322	238			-2,9	23	19
2,2,4-Триметилпентан	311	231	3	1	-1,3	27	20
	350	201			1,5	23	26
Циклогексан	293	297	0	1	12	11	3,7

15*	Метилцикlopентан	293	289	1	1	1,0	13	3,8
		311	275			1,4	14	4,7
Бензол		293	353	0	1	4,5	-3,4	-5,1
		323	327			2,4	-2,1	-4,0
		389	272			2,6	0	-1,8
Этилбензол		293	316	2	1	3,8	2,2	4,4
		353	281			3,6	3,2	5,3
Этиловый спирт		293	394	-1	1	8,1	15	24
		313	363			14	19	28
		333	339			21	21	30
		347	322			28	22	32
n-Бутиловый спирт		293	367	-1	1	4,1	5,4	20
		313	352			5,7	5,7	21
		333	344			6,7	3,5	18
n-Октиловый спирт		293	396	-1	1	-1,5	-19	5,6
		311	383			3,9	-18	6,0
tert-Бутиловый спирт		311	277	5	1	-2,9	26	77
		350	255			-0,4	22	72
m-Крезол		293	358	2	0	1,1	-3,6	28
		353	347			13	-8,6	21
Этиленгликоль		293	609	0	0	0,3	³⁾	³⁾
		350	635			6,4		
Анилин		290	424	1	0	4,7	-15	10
Пропионовая кислота		285	413	0	0	-1,7	-3,4	15
Дихлорметан		253	380	2	0	-4,7	-13	-6,3
		273	373			-7,2	-15	-8,3
		293	353			-5,4	-15	-7,9

Продолжение

452

Соединение	T, K	Эксперименталь- ное значение $\lambda \cdot 10^6$, кал/(см·с·К)	Метод Роббинса и Кингри			Метод Сато и Риделя	Метод Миссенара и Риделя
			H	N	погреш- ность ²⁾		
Тетрахлоэтан (четыреххлористый углерод)	253	263	3	0	3,4	-0,8	15
	273	256			5,0	-1,9	13
	293	246			5,3	-1,6	14
Бромэтан	293	246	4	0	1,6	7,7	-6,9
Хлорбензол	233	336	1	0	-4,5	0	2,6
	293	305			4,9	0,6	3,3
	353	266			18	4,1	7,1
Иодбензол	253	254	5	0	-7,9	-0,4	5,1
	293	242			-4,5	-0,4	5,4
	353	224			-0,9	-0,9	4,5
Этилацетат	293	351	0	1	2,3	-7,1	3,1
	333	337			-4,7	-12	-2,7
Бутилацетат	293	327	0	1	13	-4,9	9,2
Ацетон	273	409	0	1	0,2	-2,2	3,7
	293	385			-0,8	-0,8	5,2
	313	361			-2,4	0,5	6,6
Диэтиловый эфир	293	307	2	1	0	4,5	22
Ацетальдегид	293	454	0	1	-16	-12	-11

¹⁾ Экспериментальные значения теплопроводности заимствованы, когда это возможно, из работы [69]. Большинство значений теплопроводности, рассчитанных по методу Роббинса—Кингри, было взято из [146b]. Другими источниками включенных в таблицу данных о теплопроводности служили работы [15, 193, 35].

²⁾ Погрешность = [(расч.—эксп.)/эксп.] 100%.

³⁾ Критические свойства неизвестны.

меньше 1 г/см³; часто более надежные результаты получаются при $N = 1,0$ даже для соединений с $\rho > 1$ г/см³.

Метод, использующий нормальную температуру кипения. Сато [101] предположил, что при нормальной температуре кипения

$$\lambda_{L_b} = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{M^{1/2}} \quad (10.9.3)$$

где λ_{L_b} — теплопроводность жидкости при нормальной температуре кипения; M — молекулярная масса.

Для определения λ при других температурах нужно сочетать уравнения (10.9.3) и (10.9.1) так, чтобы исключить члены, связанные с H и ΔS^* . Когда это сделано [101], получаем, приняв $N = 1$:

$$\lambda_L = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{M^{1/2}} \frac{C_p}{C_{p_b}} \left(\frac{\rho}{\rho_b} \right)^{4/3} \frac{T_b}{T} \quad (10.9.4)$$

где индекс b относится к условиям при нормальной точке кипения.

С другой стороны, соотношение между λ_L и T , данное Риделем [145] и найденное точным Рахалкаром и др. [140], а также Мартином [103] имеет вид

$$\lambda_L = A [1 + 20/3 (1 - T_r)]^{2/3} \quad (10.9.5)$$

По уравнениям (10.9.3) и (10.9.5)

$$\lambda_L = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{M^{1/2}} \frac{3 + 20 (1 - T_r)^{2/3}}{3 + 20 (1 - T_{r_b})^{2/3}} \quad (10.9.6)$$

Уравнение (10.9.6) использовалось при определении значений λ_L для табл. 10.10. При расчете необходимо знать только T , T_c , T_b и M . Погрешности изменяются в широком интервале. Плохие результаты были получены для углеводородов с низкой молекулярной массой и углеводородов с разветвленной цепью. Обычно предсказываемые значения теплопроводности были более высокие, чем экспериментальное. Лучшие результаты получались для неуглеводородов.

Метод Миссенара. В книге, посвященной теплопроводности, Миссенар [117] предположил, что

$$\lambda_{L_0} = \frac{90 \cdot 10^6 (T_b \rho_0)^{1/2} C_{p_0}}{M^{1/2} N^{1/4}} \quad (10.9.7)$$

где λ_{L_0} — теплопроводность при 0 °К, кал/(см·с·К); T_b — нормальная температура кипения, К; ρ_0 — плотность жидкости при 0 °С, моль/см³; C_{p_0} — теплоемкость жидкости при постоянном давлении и 0 °С, кал/(моль·К); M — молекулярная масса; N — число атомов в молекуле.

Комбинируя уравнения (10.9.7) и (10.9.5), получаем:

$$\lambda_L = \lambda_{L_0} \frac{3 + 20 (1 - T_r)^{2/3}}{3 + 20 (1 - 273/T_c)^{2/3}} \quad (10.9.8)$$

Уравнение (10.9.8) со значением λ_{L_0} , определенным по соотношению (10.9.7), использовалось для проверки, результаты которой представлены в табл. 10.10. Почти во всех случаях расчетные значения λ_L превышали экспериментальные. Коэффициент $90 \cdot 10^{-6}$ в уравнении (10.9.7) следует, пожалуй, уменьшить на 10—15 %. В действительности Миссенар предложил позднее значение $84 \cdot 10^{-6}$ [116].

Другие методы расчета теплопроводности жидкостей. Уравнения (10.5.2)–(10.5.4) или рис. 10.14 могут быть использованы для определения $\lambda - \lambda^\circ$ как функции приведенной плотности жидкой фазы, когда температуры много выше нормальной точки кипения. Каниткер и Тодос [75] разработали корреляцию теплопроводности жидких углеводородов, которая связывает λ_L и ρ_r , однако в большинстве случаев уравнения Стила и Тодоса (10.5.2)–(10.5.4), по-видимому, являются почти точными. Ни одно из корреляционных уравнений, представленных раньше в этой главе, не считается точным при высоких приведенных температурах.

О других расчетных методиках, предложенных в литературе, следует сказать следующее. Шеффи и Джонсон [167, 168] связали λ_L с разностью температур между T и точкой плавления вещества. Как описано в работе [141], при сравнении расчетных значений λ_L с экспериментальными, средние погрешности превышают 10 %.

Проверка других новых методов показала, что по сравнению с приведенными выше они менее точны. К ним относятся корреляции Юинга и др. [40], Пахайяпана [129–131], Пурансамридхи [138], Джелаляна [35], Рахалкара и др. [140], Висваната [197] и Маклафлина [98]. Перечисленные методы расчета рассмотрены в работе [141].

Обсуждение и рекомендации. Следует отметить, что приводимые в литературе значения теплопроводности жидкостей часто отличаются одно от другого, причем расхождения между ними обычно имеют тот же порядок, что и погрешности расчетных методов. Это совершенно очевидно из превосходного критического обзора данных по теплопроводности, опубликованного Национальной инженерной лабораторией (НИЛ) [69].

Исключительно большой вклад в измерение теплопроводности жидкостей внесли две группы исследователей: Ридель с сотрудниками [145] и Сакиадис и Коутс [152–155]. К сожалению, их результаты часто не согласуются между собой; Сакиадис и Коутс обычно приводят значения λ_L на 5–10 % выше, чем определенные Риделем. Эта разница вносит сомнения относительно применимости любого расчетного метода. Шалоне и Паузэл [20] проанализировали те и другие исследования и пришли к заключению, что в основном значения λ_L по Риделю более приемлемы, хотя в обзоре НИЛ, упомянутом выше, данные обеих групп исследователей обычно считались надежными. Имеются также другие представляющие интерес экспериментальные работы [15, 35, 136, 189; 193]. Лучшие рекомендации, которые могут быть сделаны в настоящее время заключаются в следующем.

Только для органических жидкостей:

1. Использовать метод Сато и Риделя [уравнение (10.9.6)], если необходимо быстро получить приближенные значения теплопроводности. Однако метод неприменим к сильно полярным жидкостям, углеводородам с разветвленной цепью, легким углеводородам и неорганическим жидкостям, а также при температурах много выше нормальной точки кипения. Для использования метода нужно знать только молекулярную массу, нормальную температуру кипения и критическую температуру.

2. Применять метод Роббинса и Кингри [уравнение (10.9.1)], если необходимы более точные значения теплопроводности в диапазоне приведенной температуры приблизительно от 0,4 до 0,8. В этом случае нужно знать плотность жидкости и теплоемкость, а также нормальную температуру кипения и теплоту парообразования. Метод не годится для неорганических веществ и соединений, содержащих серу. Погрешности обычно меньше 5 %.

3. Если жидкость находится при приведенной температуре выше 0,8, то следует руководствоваться рекомендациями по определению теплопроводности газа при высоких давлениях (раздел 10.5).

Пример 10.6. Рассчитать теплопроводность тетрахлорметана (четыреххлористого углерода) при 20 °C. Для этой температуры Джеймисон и Тадхоуп [69] сообщают 11 известных значений теплопроводности. Шесть из них считаются надежными и находятся в диапазоне от $244 \cdot 10^{-6}$ до $256 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К). Большинство этих значений близко к $246 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К). Более новые измерения, проведенные Полтцем и Джугелем [136], кажется, подтверждают это значение.

Решение. Данные:

	0 °C	20 °C
Теплоемкость, кал/(моль·К) [146а]	31,22	31,53
Плотность, мол/см ³ [146а]	0,0106	0,0103
Критическая температура, К	556,4	
Нормальная температура кипения, К	349,7	
Молекулярная масса	153, 823	
Число атомов в молекуле	5	
Теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль	7170	

Метод Роббинса и Кингри. По табл. 10.3 $H = 3$, и, поскольку плотность жидкости равна $(0,0103) \cdot (153,823) = 1,58 > 1$, $N = 0$. Кроме того, по уравнению (10.9.2)

$$\Delta S^* = \frac{7190}{349,7} + 1,987 \ln \frac{273}{349,7} = 20,01 \text{ кал/(моль·К)}$$

Затем по уравнению (10.9.1)

$$\lambda_L = \left\{ \frac{[88,0 - (4,94)(3)](10^{-3})}{20,01} \right\} (31,53) (0,0103)^{4/3} = 259 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см·с·К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{259 - 246}{246} \cdot 100 = 5,3\%$$

Метод Сато—Риделя. По уравнению (10.9.6), поскольку $T_r = 293/556,4 = 0,527$ и $T_{b_r} = 349,7/556,4 = 0,629$, имеем:

$$\lambda_L = \frac{2,64 \cdot 10^{-3}}{(153,84)^{1/2}} \frac{3 + (20)(1 - 0,527)^{2/3}}{3 + (20)(1 - 0,629)^{2/3}} =$$

$$= 242 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см·с·К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{242 - 246}{246} \cdot 100 = -1,6\%$$

Метод Миссенара—Риделя. Сначала определяем по уравнению (10.9.7) λ_{L_0} — теплопроводность при 0 °C:

$$\lambda_{L_0} = (90 \cdot 10^{-6}) [(349,7)(0,0106)]^{1/2} \frac{31,22}{(153,823)^{1/2}(5)^{1/4}} = 292 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см·с·К)}$$

Тогда по уравнению (10.9.8) с $273/T_c = 273/556,4 = 0,491$

$$\lambda_L = (292 \cdot 10^{-6}) \frac{3 + (20)(1 - 0,527)^{2/3}}{3 + (20)(1 - 0,491)^{2/3}} =$$

$$= (292 \cdot 10^{-6})(0,961) = 281 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см·с·К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{281 - 246}{246} \cdot 100 = 14\%$$

Как замечено в тексте, если коэффициент уменьшить с $90 \cdot 10^{-6}$ до приблизительно $80 \cdot 10^{-6}$, то будет достигаться лучшее соответствие между расчетными и экспериментальными значениями теплопроводности.

10.10. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

За исключением водных растворов, воды и веществ, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп, теплопроводность большинства жидкостей уменьшается с температурой¹⁾. Ниже или вблизи нормальной точки кипения это уменьшение почти линейно и для небольшого температурного диапазона часто представляется в следующем виде:

$$\lambda_L = \lambda_{L_0} [1 + \alpha (T - T_0)] \quad (10.10.1)$$

где λ_{L_0} — теплопроводность при температуре T_0 ; α — постоянная для данного вещества, значения которой лежат в пределах $(-0,0005) \div (-0,002) \text{ К}^{-1}$. При температурах, близких к точке плавления, наклон $d\lambda/dT$ может уменьшаться [155], а вблизи критической точки становится большим [145].

Для более широких температурных диапазонов предпочтительней становится предложенная Риделем корреляция, приведенная выше как уравнение (10.9.5). Хотя она неприменима для воды, глицерина, гликолов, водорода и гелия, Джеймисон [65] показал, что она хорошо представляет изменения теплопроводности λ_L с температурой T для широкого круга соединений. На рис. 10.16 дан график зависимости теплопроводности жидкого хлортрифторметана (F-13) от температуры в диапазоне от -120°C ($T_r \approx 0,5$) до 0°C ($T_r \approx 0,9$) [95]. Кривая была построена по уравнению (10.9.5), и экспериментальные данные (на рисунке не показаны) имели разброс вокруг этой кривой. Однако для умеренного диапазона температур уравнение (10.10.1) адекватно.

Миссенар [118, 119] предположил, что если использовать линейную зависимость λ_L от T [уравнение (10.10.1)], то гомологические ряды будут иметь общую точку сходимости. Джелалян [35] и Пурранасамридхи [138] сообщают, что величина $\lambda_L V_L^n$ является постоянной, где показатель степени n связан с V_{L_0} — мольным объемом жидкости при 20°C . Это соотношение, однако, лишь прибли-

¹⁾ При очень высоких давлениях значение $d\lambda/dT$ часто положительно даже для неполярных жидкостей [74].

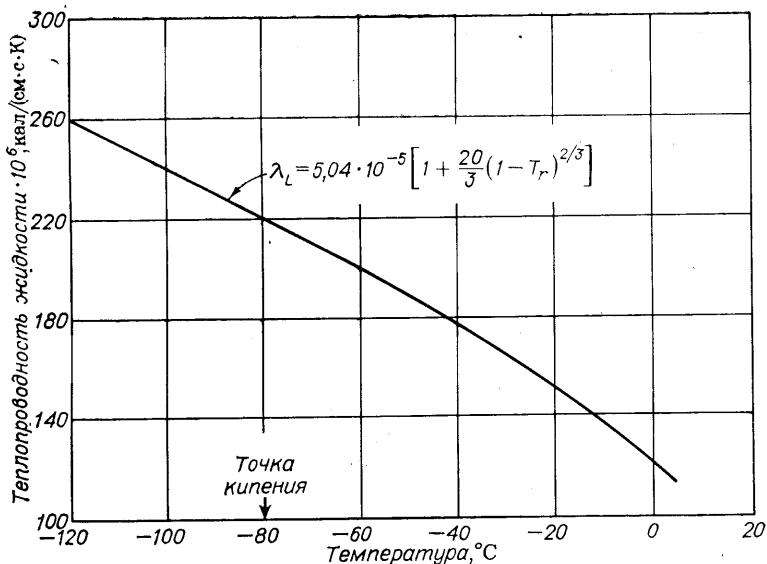


Рис. 10.16. Зависимость теплопроводности жидкого хлортрифторметана от температуры.

Рис. 10.17. Соотношение между температурным коэффициентом теплопроводности жидкости и тепловым коэффициентом расширения [63]:

1 — окись углерода; 2 — аргон; 3 — азот; 4 — метан; 5 — бензол; 6 — циклогексан; 7 — тетрахлорметан (четыреххлористый углерод); 8 — толуол; 9 — дифенил; 10 — о-трифенил; 11 — *n*-трифенил; 12 — *m*-трифенил.

зительное и похоже на установленную Варгафтиком [191] пропорциональность теплопроводности λ_L величине $\rho_L^{4/3}$.

Хоррокс и Маклафлин [63, 97] доказали, что $(d \ln \lambda_L) / dT$ должно быть связано с коэффициентом теплового расширения жидкости. По их корреляции приблизительно

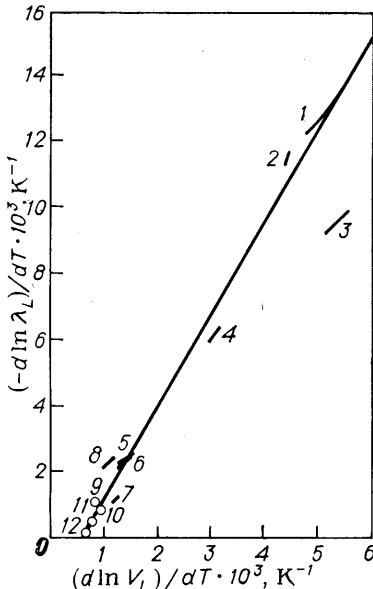
$$\frac{d \ln \lambda_L}{dT} = -2,75 \left(\frac{d \ln V_L}{dT} \right)_p + 0,0015 \quad (10.10.2)$$

График зависимости (10.10.2) представлен на рис. 10.17 (нанесены также данные для нескольких соединений). Эта корреляция показывает, что теплопроводность простых жидкостей сильно зависит от температуры — они обычно имеют более высокие значения $(d \ln V_L) / dT_p$ — и что особенности структуры сложных молекул не имеют особого значения. Например, как отмечают Хоррокс и Маклафлин [63], температурные коэффициенты теплопроводности для *o*-трифенила и *n*-трифенила почти одни и те же. Однако температурные коэффициенты вязкости и абсолютные вязкости этих веществ существенно разнятся между собой; для первого вещества вязкость при температуре плавления равна приблизительно 350 мП, а для второго — всего лишь около 8 мП. Ясно, что вязкость жидкости гораздо более чувствительна к температуре и молекулярной структуре, чем теплопроводность.

Таким образом, теплопроводность жидкостей обычно уменьшается с температурой; исключением являются вещества с высокой полярностью и соединения, содержащие несколько гидроксильных групп или несколько аминогрупп, — в этом случае теплопроводность уменьшается с увеличением температуры. Влияние температуры невелико, и простые жидкости более чувствительны к температуре, чем сложные. Эти замечания справедливы для насыщенных жидкостей или переохлажденных при давлениях до 30—40 атм, т. е. в пределах этого диапазона влияние давления на теплопроводность жидкостей невелико (кроме окрест критической области, для которой более предпочтительным было бы пользоваться рис. 10.14).

10.11. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

При умеренных давлениях (до 30—40 атм) влиянием давления на теплопроводность жидкостей обычно пренебрегают, за исключением области вблизи критической точки, где жидкость ведет себя до некоторой степени как плотный газ (см. раздел 10.5). Для более низких температур, чем T_c , результаты классических опытов Бриджмена [5] составляют почти весь имеющийся экспериментальный материал по влиянию давления на λ_L . Эти данные показывают, что λ_L возрастает с давлением.



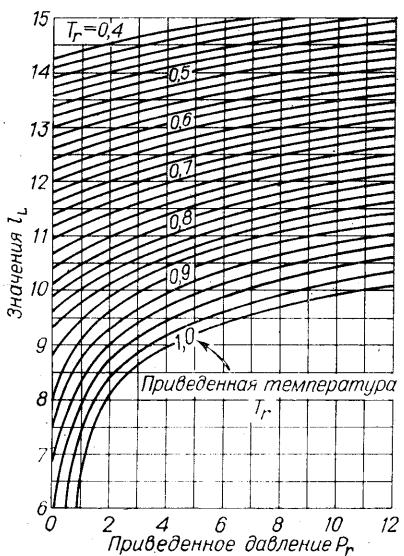


Рис. 10.18. Влияние давления на теплопроводность жидкостей [90].

Удобным способом определения влияния давления на λ_L является следующий

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{l_2}{l_1} \quad (10.11.1)$$

где λ_2, λ_1 — теплопроводности жидкости при температуре T и давлениях P_2 и P_1 ; l_2, l_1 — функции приведенных температуры и давления (рис. 10.18).

Эта корреляция была разработана Ленуаром главным образом на основе данных Бриджмена. При ее проверке на 12 точках для полярных и неполярных жидкостей были отмечены погрешности, равные только 2–4%. Применение уравнения (10.11.1) и рис. 10.18 иллюстрируется примером 10.7, где определяется теплопроводность NO_2 — вещества, данные по которому не использовались при разработке корреляции.

Пример 10.7. Рассчитать теплопроводность NO_2 при 311 К и 272 атм. Экспериментальное значение равно $319 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [142]. Значение λ_L для насыщенной жидкости при 311 К и 2,09 атм составляет $296 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [142].

Решение. По приложению А находим: $T_c = 431,4$ К; $P_c = 100$ атм. Таким образом $T_r = 311/431,4 = 0,721$, $P_{r1} = 2,09/100 = 0,0209$, $P_{r2} = 272/100 = 272$. По рис. 10.18 $l_2 = 11,75$ и $l_1 = 11,17$. По уравнению (10.11.1)

$$\lambda(272 \text{ атм}) = (296 \cdot 10^{-6}) \frac{11,75}{11,17} = 312 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{312 - 319}{319} 100 = -2,2\%$$

Миссенар [119] предложил простую корреляцию для λ_L , которая распространяется на очень высокие давления. В аналитической форме

$$\frac{\lambda_L(P_r)}{\lambda_L(\text{низкое давление})} = 1 + A' P_r^{0,7} \quad (10.11.2)$$

где $\lambda_L(P_r)$ и $\lambda_L(\text{низкое давление})$ — теплопроводности жидкости при высоком и низком (т. е. близком к насыщению) давлениях и одной и той же приведенной температуре; A' — параметр, значения которого даны в табл. 10.11. Эта корреляция представлена на рис. 10.19.

Корреляции Миссенара и Ленуара согласуются до приведенного давления $P_r = 12$; максимальное значение дает корреляция Ленуара.

Пример 10.8. Рассчитать теплопроводность жидкого толуола при 6250 атм и 30,8 °C. Экспериментальное значение теплопроводности при этом высоком давлении равно $545 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [74]. При 1 атм и 30,8 °C экспериментальное значение $\lambda_L = 307 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [74].

Решение. По приложению А находим: $T_c = 591,7$ К и $P_c = 40,6$ атм. Следовательно, $T_r = (30,8 + 273,2)/591,7 = 0,514$ и $P_r = 6250/40,6 = 154$. По

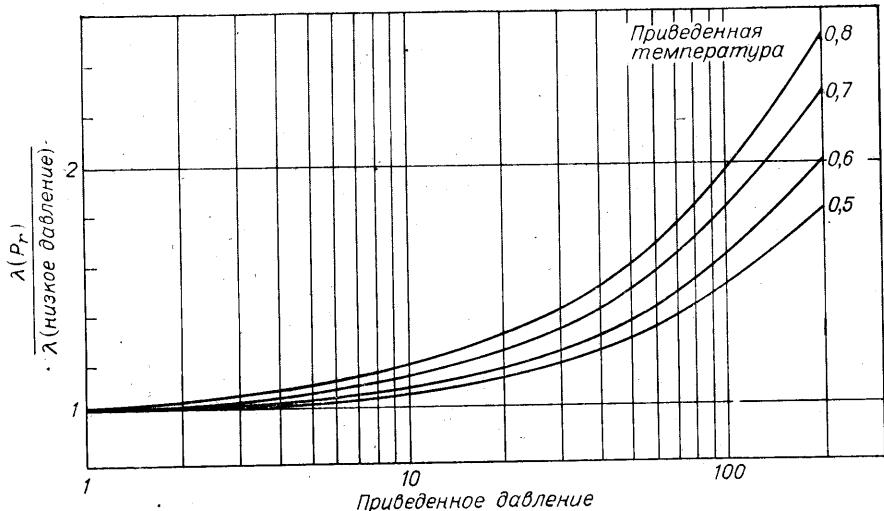


Рис. 10.19. Корреляция Миссенара для теплопроводности жидкостей при высоких давлениях [119].

ТАБЛИЦА 10.11. Значения параметра A' в уравнении (10.11.2)

T_r	P_r					
	1	5	10	50	100	200
0,8	0,036	0,038	0,038	(0,038)	(0,038)	(0,038)
0,7	0,018	0,025	0,027	0,031	0,032	0,032
0,6	0,015	0,020	0,022	0,024	0,025	0,025
0,5	0,012	0,0165	0,017	0,019	0,020	0,020

табл. 10.11 $A' = 0,0205$. Тогда, используя уравнение (10.11.2), имеем:

$$\lambda_L(P_r) = (307 \cdot 10^{-6}) [1 + (0,0205)(154)^{0,7}] = 521 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см} \cdot \text{с} \cdot \text{К)}$$

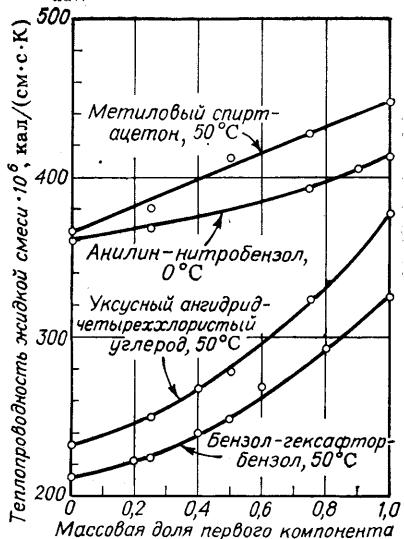
$$\text{Погрешность} = \frac{521 - 545}{545} 100 = -4,4\%$$

10.12. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СМЕСЕЙ ЖИДКОСТЕЙ

Теплопроводность большинства смесей органических жидкостей оказывается меньше рассчитываемой по правилу аддитивности при выражении состава в мольных (или массовых) долях¹). Значения теплопроводности λ_m четырех смесей приведены на рис. 10.20. Обзор имеющихся данных по теплопроводности смесей опубликован Национальной инженерной лабораторией (НИЛ) [68], а другие, более поздние статьи, посвященные измерению значений теплопроводности, содержатся в [66, 67, 171].

¹⁾ Система анилин — уксусная кислота может быть исключена [42]; другие смеси, содержащие один основной и один кислотный компонент, по-видимому, также могут быть исключены.

Рис. 10.20. Теплопроводность смесей жидк. костей [67].



Нагревательность λ_m была рассчитана по правилу аддитивности. Поскольку значение α обычно неизвестно, часто принимается $\alpha = 1$. При этом погрешности не превышают, однако, 4 %. Уравнение неприменимо для многокомпонентных смесей.

Уравнение Филиппова. Другое эмпирическое соотношение было предложено в Советском Союзе [41, 43]

$$\frac{\lambda_m - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = C w_2^2 + w_2 (1 - C) \quad (10.12.2)$$

Оно подобно уравнению НИЛ. Здесь w_2 — тоже массовая доля компонента 2, а C — константа смеси. Если экспериментальное значение C неизвестно, его обычно принимают равным 0,72. Точность уравнения (10.12.2) аналогична точности уравнения (10.12.1). Это уравнение также непригодно для многокомпонентных растворов.

Уравнение Джордана—Коутса. Шрофф [171, 172] после проверки многих корреляций для смесей рекомендовал одно, предложенное Джорданом [71]

$$\frac{\lambda_m}{\lambda_1^{w_1} \lambda_2^{w_2}} = [\exp(f |\lambda_2 - \lambda_1|) - 0,5f(\lambda_2 + \lambda_1)]^{w_1 w_2} \quad (10.12.3)$$

В этом соотношении значения теплопроводностей даны в кал/(см·с·К); f — коэффициент пересчета, равный 13,80; w — массовая доля компонента в смеси. Если λ выражена в БЕТ/(фут·ч·°R), то $f = 1,0$. Уравнение (10.12.3) неприменимо для многокомпонентных смесей.

Соотношение, использующее правило аддитивности. Чтобы моделировать типичную зависимость между теплопроводностью и составом смеси и получить соотношение, применимое для многокомпонентных смесей, Вредевельд [198] предложил для бинарной смеси

$$\lambda_m^r = w_1 \lambda_1^r + w_2 \lambda_2^r \quad (10.12.4)$$

где w — массовая доля. Для получения наиболее точных результатов можно выбрать значение параметра r . Если $r = 1$, то, следовательно, λ_m определяется по правилу аддитивности. По мере того как r делается ниже единицы, значение теплопроводности λ_m постепенно становится меньше вычисленного по правилу

Предложено много корреляционных методов расчета теплопроводности смесей [37, 78, 96, 97, 137, 139, 156, 193, 204]. Из всех предложенных расчетных методов пять рассматриваются ниже. Каждый из них широко проверен и надежен для большинства смесей.

Уравнение НИЛ. Это уравнение имеет вид

$$\frac{\lambda_m - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = \alpha w_2^{3/2} + w_2 (1 - \alpha) \quad (10.12.1)$$

где $\lambda_2 > \lambda_1$; w_2 — массовая доля компонента 2; α — константа смеси. Значения этой константы для 60 систем даны в работе [66] и находятся в пределах приблизительно от 0,1 до 1,0. Значение $\alpha = 0$ должно приводить к заключению, что теплопровод-

аддитивности. Наиболее приемлемое значение r , по-видимому, зависит от отношения λ_2/λ_1 , где $\lambda_2 > \lambda_1$. Для большинства смесей $1 \leq \lambda_2/\lambda_1 \leq 2$, и в этом диапазоне значение $r = -2$ обеспечивает достаточную согласованность предсказанных и рассчитанных теплопроводностей. Уравнение (10.12.4) можно легко обобщить для многокомпонентных смесей

$$\lambda_m = \sum_{j=1}^n w_j \lambda_j^r \quad (10.12.5)$$

Уравнение Ли. Ли [92a] предположил, что

$$\lambda_m = \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j \lambda_{ij} \quad (10.12.6)$$

где

$$\lambda_{ij} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1})^{-1} \quad (10.12.7)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j} \quad (10.12.8)$$

x_i — мольная доля компонента i ; Φ_i — объемная доля компонента i ; V_i — мольный объем чистой жидкости i .

Для бинарных систем (компоненты 1 и 2) уравнение (10.12.6) принимает вид

$$\lambda_m = \Phi_1^2 \lambda_1 + 2\Phi_1 \Phi_2 \lambda_{12} + \Phi_2^2 \lambda_2 \quad (10.12.9)$$

Среднее гармоническое приближение для λ_{ij} было принято вместо среднего геометрического или арифметического после широкой проверки и сравнения расчетных и экспериментальных значений λ_m . Кроме того, было найдено, что члены V_i в уравнении (10.12.8) можно заменять критическими объемами безводных жидких систем без значительного влияния на результаты.

Обсуждение. Ли [92a] сравнил точность его метода с уравнениями НИЛ и Филиппова для большого числа бинарных жидкых смесей (как водных, так и безводных). Погрешности всех методов редко превышали 3—4 %, если системы не проявляли минимума λ_m при изменении состава. Ни один расчетный метод не может предсказать появление минимума. Менее широкая проверка, предпринятая авторами этой книги, показала, что уравнение Джордана—Коутса и соотношение, использующее правило аддитивности, аналогичным по точности трем другим методам. Все методы иллюстрируются примером 10.9.

Пример 10.9. Рассчитать теплопроводность жидкой смеси метилового спирта и бензола при 0 °C, если массовая доля метилового спирта в смеси составляет 0,4. При этой температуре теплопроводность чистых бензола и метилового спирта равна $364 \cdot 10^{-6}$ и $501 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К) [66], соответственно. Сравнить рассчитанное значение с определенным экспериментально. Экспериментальное значение равно $405 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К).

Решение. **Уравнение НИЛ.** Поскольку λ (метиловый спирт) $> \lambda$ (бензол), метиловый спирт обозначим как компонент 2. По уравнению (10.12.1)

$$\frac{\lambda_m - 364 \cdot 10^{-6}}{501 \cdot 10^{-6} - 364 \cdot 10^{-6}} = \alpha (0,4)^{3/2} + (0,4) (1 - \alpha)$$

При $\alpha = 1$ значение теплопроводности смеси $\lambda_m = 399 \cdot 10^{-6}$ кал/(см·с·К)

$$\text{Погрешность} = \frac{399 - 405}{405} 100 = -1,5\%$$

Если же, как предположил Джеймисон и Хайстингз [66] для этой смеси, $\alpha = 0,49$, то

$$\lambda_m = 409 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см·с·К)}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{409 - 405}{405} 100 = 1,0\%$$

Уравнение Филиппова. По уравнению (10.12.2) при $C = 0,72$

$$\frac{\lambda_m - 364 \cdot 10^{-6}}{501 \cdot 10^{-6} - 364 \cdot 10^{-6}} = (0,72) (0,4)^2 + (0,4) (1 - 0,72)$$

$$\lambda_m = 395 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

$$\text{Погрешность} = \frac{395 - 405}{405} 100 = -2,5\%$$

Уравнение Джордана—Коутса. Уравнение (10.12.3) при $w_1 = 0,6$ и $w_2 = 0,4$ дает:

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_m}{(364 \cdot 10^{-6})^{0,6} (501 \cdot 10^{-6})^{0,4}} &= \\ &= \{\exp [(13,80) (501 \cdot 10^{-6} - 364 \cdot 10^{-6})] - \\ &- (0,5) (13,80) (501 \cdot 10^{-6} + 364 \cdot 10^{-6})\}^{(0,6) (0,4)} = 0,9959 \\ \lambda_m &= 412 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}) \\ \text{Погрешность} &= \frac{412 - 405}{405} 100 = 1,7\% \end{aligned}$$

Соотношение, использующее правило аддитивности. Применяя уравнение (10.12.4) с $r = -2$ и составами, выраженнымими в массовых долях, имеем:

$$\begin{aligned} \lambda_m^{-2} &= (0,6) (364 \cdot 10^{-6})^{-2} + (0,4) (501 \cdot 10^{-6})^{-2} \\ \lambda_m &= 404 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}) \\ \text{Погрешность} &= \frac{404 - 405}{405} 100 = -0,2\% \end{aligned}$$

Уравнение Ли. При 0°C значения мольных объемов чистых жидкостей составляют V (метиловый спирт) = $39,6 \text{ см}^3/\text{моль}$ и V (бензол) = $88,9 \text{ см}^3/\text{моль}$. Если массовая доля метилового спирта равна 0,4, то мольная доля составит 0,619, и по уравнению (10.12.8) $\Phi = 0,420$. Значение λ_{12} по уравнению (10.12.7)

$$\lambda_{12} = 2 [(501 \cdot 10^{-6})^{-1} + (364 \cdot 10^{-6})^{-1}]^{-1} = 422 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$$

Тогда по уравнению (10.12.9)

$$\begin{aligned} \lambda_m &= (0,420)^2 (501 \cdot 10^{-6}) + \\ &+ 2 (0,420) (0,580) (422 \cdot 10^{-6}) + \\ &+ (0,580)^2 (364 \cdot 10^{-6}) = \\ &= 416 \cdot 10^{-6} \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К}) \end{aligned}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{416 - 405}{405} 100 = 2,7\%$$

Пять методов, иллюстрируемые примером 10.9, применимы также к водноорганическим смесям. Например, на рис. 10.21 показаны экспериментальные значения, отмеченные точками, приводятся по [69].

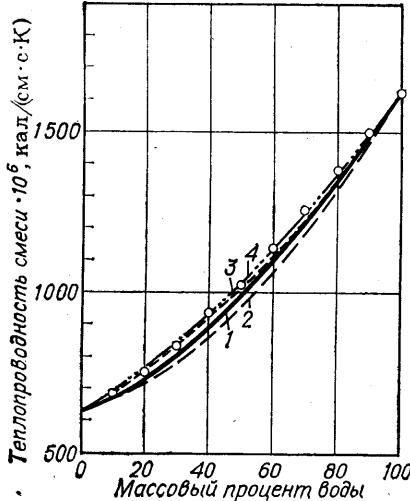


Рис. 10.21. Теплопроводность смеси воды — этиленгликоля при 100°C :

1 — уравнение НИЛ (10.12.1); 2 — уравнение Филиппова (10.12.2); 3 — уравнение Джордана — Коутса (10.12.3); 4 — уравнение Ли (10.12.6); экспериментальные значения, отмеченные точками, приводятся по [69].

риментальные и расчетные значения λ_m для смеси вода—этilenгликоль при 100 °C. Расчет по соотношению (10.12.4) на рисунке не приводится, так как значение λ_2/λ_1 превышает пределы применимости, для которых $r = -2$. В этом случае $\lambda_2/\lambda_1 \approx 2,6$ и, следовательно, $r \approx 0$ значительно лучше отвечает требованиям. Для данного случая

$$\lambda_m = \lambda_1 \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^{\omega_2} \quad (10.12.10)$$

Уравнение (10.12.10) дает точно такие же значения λ_m , как и метод Джордана—Коутса, вследствие того, что правая часть уравнения (10.12.3) близка к единице, а если это так, соотношение Джордана—Коутса приводит к уравнению (10.12.10), т. е. получается среднее логарифмическое.

Хотя точность всех расчетных уравнений теплопроводности смесей жидкостей аналогична, только уравнение Ли может быть использовано для многокомпонентных систем со всеми однозначно определенными членами.

Теплопроводность разбавленных ионных растворов обычно уменьшается с увеличением концентрации растворенных солей. Для определения теплопроводности таких смесей Джеймисон и Тадхоуп рекомендуют использовать уравнение

ТАБЛИЦА 10.12. Значение σ_i для анионов и катионов в уравнении (10.12.11) [69]

Анион	$\sigma_i \cdot 10^6$	Катион	$\sigma_i \cdot 10^6$
OH ⁻	20,934	H ⁺	-9,071
F ⁻	2,0934	Li ⁺	-3,489
Cl ⁻	-5,466	Na ⁺	0,0000
Br ⁻	-17,445	K ⁺	-7,560
I ⁻	-27,447	NH ₄ ⁺	-11,63
NO ₂ ⁻	-4,652	Mg ²⁺	-9,304
NO ₃ ⁻	-6,978	Ca ²⁺	-0,5815
ClO ₃ ⁻	-14,189	Sr ²⁺	-3,954
ClO ₄ ⁻	-17,445	Ba ²⁺	-7,676
BrO ₃ ⁻	-14,189	Ag ⁺	-10,47
CO ₃ ²⁻	-7,560	Zn ²⁺	-16,28
SiO ₃ ²⁻	-9,300	Cu ²⁺	-16,28
SO ₃ ²⁻	-2,326	Pb ²⁺	-9,304
SO ₄ ²⁻	1,163	Co ²⁺	-11,63
S ₂ O ₃ ²⁻	8,141	Al ³⁺	-32,56
CrO ₄ ²⁻	-1,163	Th ⁴⁺	-43,61
Cr ₂ O ₇ ²⁻	15,93		
PO ₄ ³⁻	-20,93		
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	18,61		
Ацетат ⁻	-22,91		
Оксалат ²⁻	-3,489		

нение, предложенное Риделем [145] и проверенное Варгафтиком и Осьмининым [192]:

$$\lambda_m(20^\circ\text{C}) = \lambda_{\text{H}_2\text{O}}(20^\circ\text{C}) + \frac{1}{4,186} \sum \sigma_i c_i \quad (10.12.11)$$

где λ_m — теплопроводность ионного раствора при 20°C , кал/(см.с.К); $\lambda_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплопроводность воды при 20°C , кал/(см.с.К); c_i — концентрация электролита, моль/л; σ_i — коэффициент, который является характеристикой каждого иона.

Значения σ_i приведены в табл. 10.12. Чтобы получить λ_m при других температурах, нужно использовать уравнение

$$\lambda_m(T) = \lambda_m(20^\circ\text{C}) \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}(20^\circ\text{C})} \quad (10.12.12)$$

За исключением сильных кислот и оснований при высоких концентрациях, погрешности уравнений (10.12.11) и (10.12.12) находятся в пределах $\pm 5\%$.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- A — константа в уравнении (10.9.5)
- A' — константа в уравнении (10.11.2)
- A_{ij} — параметр взаимодействия в уравнениях теплопроводности газовых смесей [уравнения (10.6.1) и (10.6.2)]
- b — структурные константы Роя — Тодоса в уравнении (10.3.22)
- B — процентное возрастание теплопроводности при увеличении давления на 1 атм
- c — концентрация
- C — параметр в уравнении (10.12.2)
- C_p — теплопроводность при постоянном объеме, кал/(моль·К); C_p — при постоянном давлении; C_{tr} — для энергии поступательного движения; C_{rot} — для энергии внешнего вращения; C_{Int} — для всех видов внутренней энергии; C_{vib} — для энергии колебаний; C_{ir} — для энергии внутреннего вращения
- D — коэффициент самодiffузии, см²/с
- f_{tr} , f_{Int} — взвешенные коэффициенты Эйкена для уравнения (10.3.1)
- F_{r} — степени свободы внешнего вращения; F_{Int} — для внутреннего вращения
- H — параметр в уравнении (10.9.1)
- ΔH_{vap} — теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль
- l — параметр Брокгау в уравнении (10.11.1) и на рис. 10.18
- L — средняя длина свободного пробега, см
- m — масса молекулы, г
- M — молекулярная масса
- n — число молекул в 1 см³ (плотность); параметр в уравнении (10.4.1)
- N — число атомов в молекуле; параметр в уравнении (10.9.1)
- P — давление, атм; P_c — критическое давление; $P_r = P/P_c$ — приведенное давление
- $\Pr = C_p n / \Lambda M$ — критерий Прандтля
- q — параметр Брокгау в уравнении (10.6.16)
- r — показатель степени в уравнении (10.12.4)
- R — универсальная газовая постоянная
- S — постоянная Сюзерленда в уравнении (10.6.6)
- ΔS_{vap} — энтропия парообразования при нормальной температуре кипения, кал/(моль·К)
- ΔS^* — энтропия парообразования, определяемая уравнением (10.9.2)
- T — температура, К; T_b — нормальная температура кипения; T_c — критическая температура; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура
- v — средняя скорость молекул, см/с
- V — мольный объем, см³/моль; V_L — для жидкости; V_b — при нормальной температуре кипения; V_c — критический мольный объем
- w — массовая доля
- x — мольная доля (обычно для жидкости)
- y — мольная доля (обычно для газа)
- Z_c — критический коэффициент сжимаемости
- Z_{rot} — число столкновений

Греческие

α — параметр полярности в уравнениях (10.3.9) и (10.3.10); наклон в уравнении (10.10.1); параметр в уравнении (10.12.1)
 β — параметр в уравнении (10.3.9)
 $\gamma = C_p/C_v$

$$\Gamma = T_c^{1/6} M^{1/2} P_c^{2/3}$$

η — вязкость, П

λ — теплопроводность, кал/(см·с·К); λ_c — при критической температуре, но обычно при низком давлении; λ_L — для жидкого состояния; λ_m — для смеси

ρ — плотность, обычно моль/см³; ρ_0 — при нормальной температуре кипения; ρ_c — в критической точке; $\rho_r = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность; ρ_L — для жидкости

σ — характеристический диаметр молекулы, Å; параметр в уравнении (10.12.11)

Φ_i — объемная доля

Φ_{ij} — параметр взаимодействия для вязкости [уравнение (9.5.5)]

ψ — параметр в уравнении (10.3.9)

Ω — интеграл столкновений для вязкости и теплопроводности; Ω_D — для коэффициента диффузии

Индексы

i — состояние при низком давлении, когда вещество ведет себя как идеальный газ

i, j — для компонентов i, j

i, j — для смеси ($i-j$ взаимодействие)

b — при нормальной температуре кипения

g — газ

L — жидкость

m — смесь

0 — 0 °C

ЛИТЕРАТУРА

- American Petroleum Institute: «Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds», project 44, Carnegie Press, Pittsburgh, Pa., 1953, and supplements.
- Barua, A. K., A. Manna, and P. Mukhopadhyay: *J. Chem. Phys.*, **49**: 2422 (1968).
- Bennett, L. A., and R. G. Vines: *J. Chem. Phys.*, **23**: 1587 (1955).
- Bretsznajder, S.: «Prediction of Transport and Other Physical Properties of Fluids», p. 251, trans. J. Bandrowski, Pergamon, New York, 1971.
- Bridgeman, P. W.: *Am. Acad. Arts Sci.*, **59**: 1547 (1923).
- Brokaw, R. S.: *Ind. Eng. Chem.*, **47**: 2398 (1955).
- Brokaw, R. S.: *J. Chem. Phys.*, **29**: 391 (1958).
- Brokaw, R. S.: *J. Chem. Phys.*, **31**: 571 (1959).
- Brokaw, R. S.: Alignment Charts for Transport Properties, Viscosity, Thermal Conductivity, and Diffusion Coefficients for Nonpolar Gases and Gas Mixtures at Low Density, *NASA Tech. Rep. R-81*, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1961.
- Brokaw, R. S.: Approximate Formulas for Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures, *NASA Tech. Note D-2502*, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1964.
- Brokaw, R. S.: *Int. J. Eng. Sci.*, **3**: 251 (1965).
- Brokaw, R. S.: *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **7**: 240 (1969).
- Brokaw, R. S., and C. O'Neal, Jr.: Rotational Relaxation and the Relation between Thermal Conductivity and Viscosity for Some Nonpolar Polyatomic Gases, *9th Int. Symp. Combust.*, p. 725, Academic, New York, 1963.
- Bromley, L. A.: Thermal Conductivity of Gases at Moderate Pressures, *Untv. California Rad. Lab. UCRL-1852*, Berkeley, Calif., June 1952.
- Брыков В. П., Мухамедзянов Г. Х., Усманов А. Г.: *Изв. физ. наук*, 1970, № 18, с. 62.
- Burgoyne, J. H., and F. Weinberg: *4th Symp. Combust.*, p. 294, Williams & Wilkins, Baltimore, 1953.
- Carmichael, L. T., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, **9**: 511 (1964).
- Carmichael, L. T., V. Berry, and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, **8**: 7281 (1963).
- Carmichael, L. T., H. H. Reamer, and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, **11**: 52 (1966).
- Challoner, A. R., and R. W. Powell: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A238**: 90 (1956).
- Chang, H.-Y.: *Chem. Eng.*, **80** (9): 122 (1973).
- Chapman, S., and T. G. Cowling: «The Mathematical Theory of Non-uniform Gases», Cambridge University Press, New York, 1961.
- Cheung, H.: Thermal Conductivity and Viscosity of Gas Mixtures, *Untv. California Rad. Lab. UCRL-8230*, Berkeley, Calif., April 1958.
- Cheung, H., L. A. Bromley, and C. R. Wilke: Thermal Conductivity and Viscosity of Gas Mixtures, *Untv. California Rad. Lab. UCRL-8230 rev.*, Berkeley, Calif., April 1959.
- Cheung, H., L. A. Bromley, and C. R. Wilke: *AIChE J.*, **8**: 221 (1962).
- Comings, E. W., and B. J. Mayland: *Chem. Metall. Eng.*, **52** (3): 115 (1945).
- Comings, E. W., and M. F. Nathan: *Ind. Eng. Chem.*, **39**: 964 (1947).
- Correla, F. von, B. Schramm, and K. Schaefer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72** (3): 393 (1968).
- Cottrell, T. L., and J. C. McCoubrey: «Molecular Energy Transfer in Gases», Butterworth, London, 1961.
- Couch, E. J., and K. A. Dobe: *J. Chem. Eng. Data*, **6**: 229 (1961).

31. Cowling, T. G.: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A263**: 186 (1961). 32. Cowling, T. G.: *Br. J. Appl. Phys.*, **15**: 959 (1964). 33. Cowling, T. G., P. Gray, and P. G. Wright: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A276**: 69 (1963). 34. Devoto, R. S.: *Physica*, **45**: 500 (1970). 35. Diallian, W. H.: *Kaltechnik*, **18** (11): 410 (1966). 36. Dognini, A.: *C. R.*, **243**: 840 (1956). 37. Дульев Г. Н., Заричняк Ю. П.: Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л., Энергия, 1974. 38. Дульев Г. Н., Заричняк Ю. П.: Изв. физ. ж., 1970, № 18, с. 589-599. Ehya, H., F. M. Faubert, and G. S. Springer: *J. Heat Transfer*, **94**: 262 (1972). 40. Ewing, C. T., B. E. Walker, J. A. Grand, and R. R. Miller: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **53** (20): 19 (1957).
41. Филиппов Л. П. — *Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук*, 1955, № 10, с. 67—69. 42. Filippov, L. P.: *Int. J. Heat Mass Transfer*, **11**: 331 (1968). 43. Филиппов Л. П., Новоселова Н. С. — *Вестн. МГУ. Сер. физ.-мат. и естеств. наук*, 1955, № 10, с. 37—40. 44. Franck, E. U.: *Chem. Ing. Tech.*, **25**: 238 (1953). 45. Gambill, W. R.: *Chem. Engng.*, **64** (4): 277 (1957). 46. Gambill, W. R.: *Chem. Engng.*, **66** (16): 129 (1959). 47. Gamson, B. W.: *Chem. Eng. Prog.*, **45**: 154 (1949). 48. Gandhi, J. M., and S. C. Saxena: *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **87**: 273 (1966). 49. Gilmore, T. F., and E. W. Comings: *AIChE J.*, **12**: 1172 (1966). 50. Gray, P., S. Holland, and A. O. S. Maczek: *Trans. Faraday Soc.*, **65**: 1032 (1969).

51. Gray, P. S. Holland, and A. O. S. Maczek: *Trans. Faraday Soc.*, **66**: 107 (1970). 52. Gray, P., and P. G. Wright: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A263**: 161 (1961). 53. Gray, P., and P. G. Wright: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A267**: 408 (1962). 54. Green, H. S.: «The Molecular Theory of Fluids», p. 135. Interscience, New York, 1952. 55. Grilly, E. R.: *J. Phys.*, **20**: 447 (1952). 56. Groenier, W. S., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, **6**: *J. Phys.*, **20**: 447 (1952). 56. Groenier, W. S., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, **6**: *J. Phys.*, **20**: 447 (1952). 57. Guildner, L. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **44**: 1149 (1958). 58. Gutweiner, J., and C. J. Raw: *J. Chem. Phys.*, **48**: 2413 (1968). 59. Healy, R. N., and T. S. Storck: *J. Chem. Phys.*, **50**: 1419 (1969). 60. Hirschfelder, J. O.: *J. Chem. Phys.*, **26**: 282 (1957).

61. Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird: «Molecular Theory of Gases and Liquids», Wiley, New York, 1954. 62. Ho, C. Y., R. W. Powell, and P. E. Liley: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**: 279 (1972). 63. Horrocks, J. K., and E. McLaughlin: *Trans. Faraday Soc.*, **59**: 1709 (1963). 64. Ikenberry, L. D., and S. A. Rice: *J. Chem. Phys.*, **39**: 1561 (1963). 65. Jamieson, D. T.: National Engineering Laboratories, East Kilbride, Glasgow: private communication, March 1971. 66. Jamieson, D. T., and E. H. Hastings: *Proc. 8th Conf. Thermal Conductivity*, Paper 631 in G. Y. Ho and R. E. Taylor (eds.), *Proc. 8th Conf. Thermal Conductivity*, *Pleasanton, Calif.*, 1969. 67. Jamieson, D. T., and J. B. Irving: paper presented at 13th Int. Thermal Conductivity Conf., Univ. Missouri, 1973. 68. Jamieson, D. T., J. B. Irving, and J. S. Tudhope: «Liquid Thermal Conductivity: A Data Survey to 1973», H. M. Stationery Office, Edinburgh, 1975. 69. Jamieson, D. T., and J. S. Tudhope: *Nat. Eng. Lab. Glasgow Rep.*, 137, March 1964. 70. Johnson, D. W., and C. P. Colver: *Hydrocarbon Process.*, **48** (3): 113 (1969).

71. Jordan, H. B.: M. S. thesis, Louisiana State University, Baton Rouge, 1961. 72. Junk, W. A., and E. W. Comings: *Chem. Eng. Prog.*, **49**: 263 (1953). 73. Kamal, I., and E. McLaughlin: *Trans. Faraday Soc.*, **60**: 809 (1964). 74. Kandiyoti, R., E. McLaughlin, and J. F. T. Pittman: *Chem. Soc. Lond. Faraday Trans.*, **69**: 1953 (1973). 75. Kamal, I., and J. F. T. Pittman: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**: 427 (1969). 76. Kannuliuk, W. G., Nitkar, D., and G. Thodos: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**: 427 (1969). 77. Kennedy, J. T., and G. Thodos: *AIChE J.*, **7**: 625 (1961). 78. Kerr, C. P., and J. Coates: *67th Natl. AIChE Meet.*, Atlanta, Ga., Feb. 15—18, 1970, pap. 55c. 79. Kestin, J., S. T. Ro, and W. Wakeham: *Physica*, **58**: 165 (1972). 80. Keyes, F. G.: *Trans. ASME*, **73**: 597 (1951).

81. Keyes, F. G.: *Trans. ASME*, **76**: 809 (1954). 82. Keyes, F. G.: *Trans. ASME*, **77**: 1395 (1955). 83. Kim, S. K., G. P. Flynn, and J. Ross: *J. Chem. Phys.*, **43**: 4166 (1965). 84. Kramer, F. R., and E. W. Comings: *J. Chem. Eng. Data*, **5**: 462 (1960). 85. Lambert, J. D.: in D. R. Bates (ed.), «Atomic and Molecular Processes», Academic, New York, 1962. 86. Lambert, J. D., K. J. Cotton, M. W. Pailthorpe, A. M. Robinson, J. Scrivins, W. R. F. Vale, and R. M. Young: *Proc. R. Soc. Lond.*, **A231**: 280 (1955). 87. «Landolt-Bornstein Tables», vol. 4, pt. 1. Springer-Verlag, Berlin, 1955. 88. Lehmann, H.: *Chem. Technol.*, **9**: 530 (1957). 89. Leng, D. E., and E. W. Comings: *Ind. Eng. Chem.*, **49**: 2042 (1957). 90. Lenoir, J. M.: *Pet. Refiner*, **38** (8): 162 (1957).

91. Lenoir, J. M., and E. W. Comings: *Chem. Eng. Prog.*, **47**: 223 (1951). 92. Lenoir, J. M., W. A. Junk, and E. W. Comings: *Chem. Eng. Prog.*, **49**: 539 (1953). 92a. Li, C. C.: *AIChE J.*, in press, 1976. 93. Liley, P. E.: *Symp. Thermal Prop.*, *Purdue Univ. Lafayette, Ind.*, Feb. 23—26, 1959, p. 40. 94. Liley, P. E.: p. 3-216 in R. H. Perry and C. H. Chilton (eds.), «Chemical Engineers' Handbook», 5th ed., McGraw-Hill, New York, 1973. 95. Lindsay, A. L., and L. A. Bromley: *Ind. Eng. Chem.*, **42**: 1508 (1950). 96. Losenicky, Z.: *J. Phys. Chem.*, **72**: 4308 (1968). 97. McLaughlin, E.: *Chem. Rev.*, **64**: 389 (1964). 98. McLaughlin, E.: *Proc. 7th Conf. Thermal Conductivity*, p. 671, *NBS Spec. Publ.* 302, November 1967. 99. Maczek, A. O. S., and P. Gray: *Trans. Faraday Soc.*, **65**: 1473 (1969). 100. Maczek, A. O. S., and P. Gray: *Trans. Faraday Soc.*, **66**: 127 (1970).

101. Maejima, T.: private communication, 1973. Equation (10-9.3) was suggested by Professor K. Sato, of the Tokyo Institute of Technology. 102. Mani, N., and J. E. S. Venard: *Adv. Cryog. Eng.*, **18**: 280 (1973). 103. Martin, C. N. B.: National Engineering Laboratory, East Kilbride, Glasgow: private communication, December, 1970. 104. Mason, E. A.: *J. Chem. Phys.*, **28**: 1000 (1958). 105. Mason, E. A., and L. Monchick: *J. Chem. Phys.*, **36**: 1622 (1962). 106. Mason, E. A., and L. Monchick: *Theory of Transport*

Properties of Gases, 9th Int. Symp. Combust., Academic, New York, 1963. 107. Mason, E. A., and S. C. Saxena: *Phys. Fluids*, 1: 361 (1958). 108. Mason, E. A., and S. C. Saxena: *J. Chem. Phys.*, 31: 511 (1959). 109. Mason, E. A., and H. von Ubisch: *Phys. Fluids*, 3: 355 (1960). 110. Mather, S., and S. C. Saxena: *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 89: 753 (1966).

111. Mather, S., P. K. Tondin, and S. C. Saxena: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 25: 530 (1968). 112. Michels, A., and A. Botzen: *Physica*, 19: 585 (1953). 113. Misic, D., and G. Thodos: *AIChE J.*, 7: 264 (1961). 114. Misic, D., and G. Thodos: *J. Chem. Eng. Data*, 9: 540 (1963). 115. Misic, D., and G. Thodos: *AIChE J.*, 11: 650 (1965). 116. Missenard, A.: *C. R.*, 260 (5): 5521 (1965). 117. Missenard, A.: Conductivité thermique des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges, Éditions Eyrolles, Paris, 1965. 118. Missenard, A.: *C. R.*, 270 (1): 381 (1970). 119. Missenard, A.: *Rev. Gen. Thermodyn.*, 101 (5): 649 (1970). 120. Missenard, A.: *Rev. Gen. Thermodyn.*, 11: 9 (1972). 120a. Mo, K. C., and K. E. Gubbins: *Chem. Eng. Comm.*, 1: 281 (1974).

121. Monchick, L., A. N. G. Pereira, and E. A. Mason: *J. Chem. Phys.*, 42: 3241 (1965). 122. Muckenfuss, and C. F. Curtiss: *J. Chem. Phys.*, 29: 1273 (1958). 123. Novotny, J. L., and T. F. Irvine, Jr.: *J. Heat Transfer*, 83: 125 (1961). 124. O'Neal, C. Jr., and R. S. Brokaw: *Phys. Fluids*, 5: 567 (1962). 125. O'Neal, C. Jr., and R. S. Brokaw: *Phys. Fluids*, 6: 1675 (1963). 126. Owens, E. J., and G. Thodos: *AIChE J.*, 3: 454 (1957). 127. Owens, E. J., and G. Thodos: *Proc. Joint Conf. Thermodyn. Transport Prop. Fluids*, London, July 1957, pp. 163–168, Institution of Mechanical Engineers, London, 1958. 128. Owens, E. J., and G. Thodos: *AIChE J.*, 6: 676 (1960). 129. Pachaiyappan, V.: *Br. Chem. Eng.*, 16 (4/5): 382 (1971). 130. Pachaiyappan, V., S. H. Ibrahim, and N. R. Kuloor: *J. Chem. Eng. Data*, 11: 73 (1966).

131. Pachaiyappan, V., S. H. Ibrahim, and N. R. Kuloor: *Chem. Eng.*, 74 (4): 140 (1967). 132. Palmer, G.: *Ind. Eng. Chem.*, 40: 89 (1948). 133. Partington, J.: «An Advanced Treatise on Physical Chemistry», vol. 1. «Fundamental Principles: The Properties of Gases», Longmans, Green, New York, 1949. 134. Pereira, A. N. G., and C. J. G. Raw: *Phys. Fluids*, 6: 1091 (1963). 135. Peterson, J. N., T. F. Hahn, and E. W. Comings: *AIChE J.*, 17: 289 (1971). 136. Poltz, H., and R. Jugel: *Int. J. Heat Mass Transfer*, 10: 1075 (1967). 137. Preston, G. T., T. W. Chapman, and J. M. Prausnitz: *Cryogenics*, 7 (5): 274 (1967). 138. Puranasamriddhi, D.: *Kaeltechnik*, 18 (12): 445 (1966). 139. Рабинович, Б. А. Теплофизические свойства веществ и материалов. М., Стандарты, 1971. 140. Rahalkar, A. K., D. S. Viswanath, and N. R. Kuloor: *Indian J. Technol.*, 7 (3): 67 (1969).

141. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971. 142. Richter, G. N., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 2: 61 (1957). 143. Richter, G. N., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 221 (1963). 144. Richter, G. N., and B. H. Sage: *J. Chem. Eng. Data*, 9: 75 (1964). 145. Riedel, L.: *Chem. Ing. Tech.*, 21: 349 (1949). 23: 59, 321, 465 (1951). 146. Robbins, L. A., and C. L. Kingrea: (a) *Hydrocarbon Proc. Pet. Refiner*, 41 (5): 133 (1962); (b) preprint of paper presented at the *Sess. Chem. Eng. 27th Midyear Meet. Am. Pet. Inst., Div. Refining*, San Francisco, May 14, 1962. 147. Rosenbaum, B. M., and G. Thodos: *Physica*, 37: 442 (1967). 148. Rosenbaum, B. M., and G. Thodos: *J. Chem. Phys.*, 51: 1361 (1969). 149. Roy, D.: M. S. thesis, Northwestern University, Evanston, Ill., 1967. 150. Roy, D., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7: 529 (1968).

151. Roy, D., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 9: 71 (1970). 152. Sakiadis, B. C., and J. Coates: «A Literature Survey of the Thermal Conductivity of Liquids», *Louisiana State Univ., Eng. Exp. Stn. Bull.*, 34, 1952. 153. Sakiadis, B. C., and J. Coates: *Louisiana State Univ., Eng. Exp. Stn. Bull.*, 46, 1954. 154. Sakiadis, B. C., and J. Coates: *AIChE J.*, 1: 275 (1955). 155. Sakiadis, B. C., and J. Coates: *AIChE J.*, 8: 121 (1957). 156. Saksena, M. P., and Harminder: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 13: 245 (1974). 157. Saksena, M. P., and S. C. Saxena: *Appl. Sci. Res.*, 17: 326 (1966). 158. Sandler, S. I.: *Phys. Fluids*, 11: 2549 (1968). 159. Saxena, S. C., and J. P. Agrawal: *J. Chem. Phys.*, 35: 2107 (1961). 160. Saxena, S. C., and G. P. Gupta: *Univ. Illinois at Chicago Circle, Dept. Energy Eng., Rep. TR-E-23*, January 1969.

161. Saxena, S. C., and G. P. Gupta: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 98 (1970). 162. Saxena, S. C., M. P. Saksena, and R. S. Gambhir: *Br. J. Appl. Phys.*, 15: 843 (1964). 163. Saxena, S. C., M. P. Saksena, R. S. Gambhir, and J. M. Gandhi: *Physica*, 31: 333 (1965). 164. Schaefer, C. A., and G. Thodos: *Ind. Eng. Chem.*, 50: 1585 (1958). 165. Schaefer, C. A., and G. Thodos: *AIChE J.*, 5: 367 (1959). 166. Schäfer, K.: *Z. Phys. Chem.*, B53: 149 (1943). 167. Scheffy, W. J.: Thermal Conduction in Liquids, Princeton Univ. Project Squid Tech. Rep. P. R.-85-R, Princeton, N. J., October 1958. 168. Scherry, W. J., and E. F. Johnson: «Thermal Conductivities of Liquids at High Temperatures», paper presented at *Ann. Meet. Am. Inst. Chem. Eng.*, St. Paul, Minn., September 1959. 169. Schramm, V. B., and K. Schaefer: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 69 (2): 110 (1965). 170. Sengers, J. V., and P. H. Keyes: *Phys. Rev. Lett.*, 26 (2): 70 (1971).

171. Shroff, G. H.: Ph. D. thesis, University of New Brunswick, Fredericton, 1968. 172. Shroff, G. H.: p. 643 in C. Y. Ho and R. E. Taylor (eds.), *Proc. 8th Conf. Thermal Conductivity Purdue Univ.*, Oct. 7–10, 1968, Plenum, New York, 1969. 173. Smith, J. F.: *Ind. Eng. Chem.*, 22: 1246 (1930). 174. Smith, J. F.: *Trans. ASME*, 58: 719 (1936). 175. Smith, W. J. S., L. D. Durbin, and R. Kobayashi: *J. Chem. Eng. Data*, 5: 316 (1960). 176. Srivastava, B. N., and R. C. Srivastava: *J. Chem. Phys.*, 30: 1200 (1959). 177. Stiel, L. I., and G. Thodos: «Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties», p. 352, Academic, New York, 1962. 178. Stiel, L. I., and

G. Thodos: *AIChE J.*, 10: 26 (1964). 179. Столяров Е. А. — Ж. физ. хим., 1950, № 24, с. 279, 180. Svehla, R. A.: Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures, *NASA Tech. Rep. R-132*, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1962.

181. Taxman, N.: *Phys. Rev.*, 110: 1235 (1958). 182. Thornton, E.: *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 76: 104 (1960). 183. Tondon, P. K., and S. C. Saxena: *Appl. Sci. Res.*, 19: 163 (1968). 184. Touloukian, Y. S., and C. Y. Ho (eds.): «Thermal Conductivity», vol. 3, IFI/Plenum Data Corp., New York. 185. Цедерберг Н. В. Теплопроводность газов и жидкостей. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 186. Ubbelohde, A. R.: *J. Chem. Phys.*, 3: 219 (1935). 187. Ульянин С. А., Бугров В. П., Ильин А. В. — Теплофизика высоких температур, 1966, № 4, с. 210. 188. van Dael, W., and H. Cayenbergh: *Physica*, 40: 173 (1968). 189. Vanderkool, W. N., D. L. Hildenbrand, and D. R. Stull: *J. Chem. Eng. Data*, 12: 377 (1967). 190. Варгафтик Н. Б. Теплопроводность сжатых газов и паров при высоких давлениях — Изв. Всес. теплотехн. ин-та, 1951, ноябрь.

191. Vargaftik, N. B.: *Proc. Joint Conf. Thermodyn. Transport Prop. Fluids, London, July 1957*, p. 142, Institution of Mechanical Engineers, London, 1958. 192. Варгафтик Н. Б., Осьминин Ю. П. — Теплоэнергетика, 1956, № 3, с. 11. 193. Venart, J. E. S., and C. Krishnamurthy: *Proc. 7th Conf. Thermal Conductivity*, p. 659, NBS Spec. Pub. 302, November 1967. 194. Vines, R. G.: *Aust. J. Chem.*, 6: 1 (1953). 195. Vines, R. G.: *Proc. Joint Conf. Thermodyn. Transport Prop. Fluids, London, July 1957*, pp. 120—123, Institution of Mechanical Engineers, London, 1958. 196. Vines, R. G., and L. A. Bennett: *J. Chem. Phys.*, 22: 360 (1954). 197. Viswanath, D. S.: *AIChE J.*, 13: 850 (1967). 198. Vredeveld, D.: private communication, 1973. 199. Wang Chang, C. S., and G. E. Uhlenbeck: *Transport Phenomena in Polyatomic Gases*, Univ. Michigan Eng. Res. Rep. CM-681, Ann Arbor, Mich., 1951. 200. Wassiljewa, A.: *Physik. Z.*, 5: 737 (1904).

201. Watson, J. T. R.: «The Thermal Conductivity of Gases in Metric Units», H. M. Stationery Office, Edinburgh, 1973. 202. Weber, H. F.: *Wiedemann's Ann., Ann. Phys. Chem.*, 10: 103 (1880). 203. Wright, P. G., and P. Gray: *Trans. Faraday Soc.*, 58: 1 (1962). 204. Zimmerling, W., and M. Ratzsch: *Chem. Techn.*, 28 (2): 84 (1976).

Глава 11

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ

11.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

В разделе 11.2 кратко обсуждаются системы отсчета, с которыми может быть связана диффузия и относительно которых может быть определен коэффициент диффузии. Расчету коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях посвящены разделы 11.3 и 11.4, а рекомендации для выбора расчетного метода даны в разделе 11.5. Влияния давления и температуры на диффузию в газе рассматриваются в разделах 11.6 и 11.7, соответственно. Теория диффузии жидкости представлена в разделе 11.9, а методы определения коэффициентов диффузии в бинарных жидкокомпонентных смесях описаны в разделе 11.10. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии в бинарных жидкокомпонентных смесях приводится в разделе 11.11, а влиянию температуры на диффузию в жидкостях посвящен раздел 11.12.

Краткое описание диффузии в многокомпонентных смесях дано в разделах 11.8 (газы) и 11.13 (жидкости); диффузия в электролитах рассматривается в разделе 11.14.

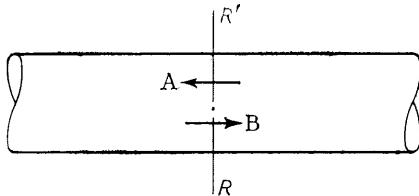
11.2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Диффузия — это перенос вещества из одной области в другую в пределах одной фазы при отсутствии перемешивания (механическим способом или конвекцией). Эксперимент и теория показывают, что диффузия происходит при наличии градиента давления (диффузия под давлением), градиента температуры (термическая диффузия), полей внешних сил, а также градиента концентрации (молекулярная диффузия). Настоящая глава ограничивается рассмотрением изотермической изобарной молекулярной диффузии без градиентов, обусловленных полем внешних сил.

Даже при этом ограничении легко может возникнуть путаница, если не дать четких определений диффузионным потокам и диффузионным потенциалам, т. е.

Рис. 11.1. Диффузия через поверхность RR' .

движущим силам. Коэффициент диффузии является константой пропорциональности между потоком и потенциалом.



Диффузионные потоки. Детальное обсуждение диффузионных потоков можно найти в книге Берда, Стьюарта и Лайтфута [17]. Различные их типы возможны потому, что применяются разные плоскости отсчета. Наиболее очевидная плоскость отсчета неподвижна на оборудовании, в котором происходит диффузия. Эта плоскость обозначена через RR' на рис. 11.1. Предположим, что компонент А бинарной смеси диффундирует в левую сторону, а компонент В — в правую. Если скорости диффузии этих компонентов неодинаковы, будет происходить полное исчерпывание или накопление молекул одного из компонентов по какуюлибо из сторон RR' . Для сохранения условий изотермической изобарной системы должно происходить объемное движение смеси. Результирующее перемещение компонента А (измеренное в неподвижной системе отсчета RR') происходит в таком случае из-за диффузии и движения объемного потока.

Можно представить много плоскостей отсчета [17], но обычно для определения коэффициента диффузии в бинарных смесях используется плоскость без результирующего мольного потока. Если мольный поток в смеси компонентов А и В обозначить как J_A^M , то J_A^M представляет собой результирующий мольный поток компонента А через гипотетическую (движущуюся) плоскость так, что сумма молей А и В постоянна по обе стороны плоскости. Величина J_A^M может быть связана с потоками через RR' следующим образом:

$$J_A^M = N_A - x_A (N_A + N_B) \quad (11.2.1)$$

где N_A , N_B — потоки компонентов А и В через плоскость RR' (отнесенные к плоскости отсчета); x_A — мольная доля компонента А у плоскости RR' .

Отметим, что J_A^M , N_A и N_B — векторные величины и направлениям потоков должны быть присвоены соответствующие символы. Уравнение (11.2.1) показывает, что результирующий поток компонента А через плоскость RR' обусловлен диффузионной составляющей J_A^M и составляющей объемного потока $x_A (N_A + N_B)$. Для эквимолярной противодиффузии $N_A + N_B = 0$ и $J_A^M = N_A$.

Широко используется также плоскость без результирующего объемного потока, но она менее наглядна. По определению

$$J_A^M + J_B^M = 0 \quad (11.2.2)$$

а если J_A^V , J_B^V — векторные мольные потоки компонентов А и В, отнесенные к плоскости без объемного результирующего потока, то, по определению

$$J_A^V \bar{V}_A + J_B^V \bar{V}_B = 0 \quad (11.2.3)$$

где \bar{V}_A , \bar{V}_B — парциальные мольные объемы компонентов А и В в смеси. Можно показать, что

$$J_A^V = \frac{\bar{V}_B}{V} J_A^M; \quad J_B^V = \frac{\bar{V}_A}{V} J_B^M \quad (11.2.4)$$

где V — объем, приходящийся на 1 моль смеси. Очевидно, что если $\bar{V}_A = \bar{V}_B = V$, как в смеси идеальных газов, то $J_A^V = J_A^M$

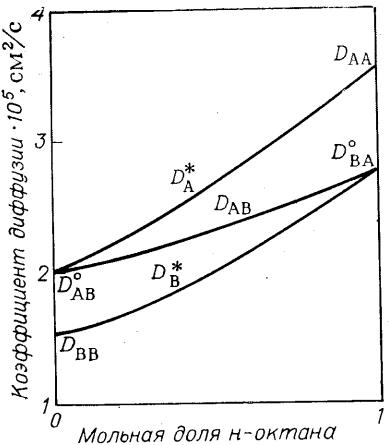


Рис. 11.2. Коэффициенты взаимной диффузии, самодиффузии и диффузии индикатора в бинарной жидкой смеси *n*-октана и *n*-додекана при $T = 60^\circ\text{C}$.

Коэффициент диффузии. Коэффициенты диффузии для бинарной смеси компонентов А и В определяются как

$$J_A^M = -c D_{AB} \nabla x_A \quad (11.2.5)$$

$$J_B^M = -c D_{BA} \nabla x_B \quad (11.2.6)$$

где c — общая мольная концентрация (равная V^{-1}). По уравнению (11.2.2), поскольку $\nabla x_A + \nabla x_B = 0$, имеем $D_{AB} = D_{BA}$. Следовательно, коэффициент диффузии представляет пропорциональность между потоком компонента А, отнесенным к плоскости без результирующего мольного потока, и градиентом ∇x_A .

Исходя из уравнений (11.2.4)–(11.2.6) и определения парциального мольного объема, можно показать, что для изотермической изобарной системы

$$J_A^V = -D_{AB} \nabla c_A; J_B^V = -D_{AB} \nabla c_B \quad (11.2.7)$$

Таким образом, когда потоки выражены относительно плоскости без результирующего объемного потока, потенциалом служит градиент концентрации. Величина D_{AB} в уравнении (11.2.7) идентична величине D_{AB} в уравнении (11.2.5). Во многих случаях $\bar{V}_A = \bar{V}_B = V$ (идеальные газы, идеальные растворы), и тогда $J_A^V = J_A^M$, $J_B^V = J_B^M$.

Коэффициенты взаимной диффузии, самодиффузии и диффузии индикатора. Величина D_{AB} , введенная выше, носит название коэффициента взаимной диффузии и относится к диффузии компонента в бинарной смеси. Аналогично величина D_{1m} — это коэффициент взаимной диффузии компонента 1 в многокомпонентной смеси (см. разделы 11.8 и 11.13).

Коэффициент диффузии индикатора (иногда называемый интродиффузионным коэффициентом или коэффициентом интродиффузии) относится к диффузии меченого компонента (индикатора) внутри однородной (гомогенной) смеси. Как и коэффициенты взаимной диффузии, коэффициент диффузии индикатора может быть функцией состава (концентрации). Если D_A^* — коэффициент диффузии индикатора А в смеси А и В, то $D_A^* \rightarrow D_{AA}$ при $x_A \rightarrow 1, 0$, где D_{AA} — коэффициент самодиффузии молекул А в чистом веществе А.

На рис. 11.2 приведены различные рассмотренные выше коэффициенты диффузии в бинарной смеси *n*-октана и *n*-додекана при 60°C [218]. В данном случае взаимная диффузия этих двух углеводородов возрастает по мере того как смесь все больше обогащается *n*-октаном. Если *n*-октан считать компонентом А, а *n*-додекан — компонентом В, то $D_{AB}^* = D_{BA} \rightarrow D_{VA}$ при $x_A \rightarrow 1, 0$. Эта запись означает, что такое ограничение коэффициента диффузии описывает диффузию компонента В в среду, состоящую из вещества А, т. е. молекулы *n*-додекана диффундируют через почти чистый *n*-октан. Аналогично D_{AB}^* — коэффициент диффузии компонента А в чистом по существу В.

Химический потенциал как движущая сила диффузии. Коэффициент взаимной диффузии D_{AB} в уравнении (11.2.7) показывает, что поток диффундирующего компонента пропорционален градиенту концентрации. На диффузию влияет не только градиент концентрации, но, например, и силовые поля, окружающие молекулы [59, 210]. Однако эти силовые поля являются сложной функцией состава, а также температуры и давления. Таким образом, не следует ожидать, что потоки будут линейно зависеть от градиента концентрации [59]. Любой недо-

статок уравнения, определяющего D_{AB} , отражается концентрационной зависимостью экспериментальных значений коэффициентов диффузии.

В современных теориях диффузии [76], принимается предпосылка, что если внести возмущение в равновесный состав бинарной смеси, то последующий диффузионный поток требует, чтобы достигалось новое состояние равновесия пропорциональное градиенту химического потенциала. Когда химический потенциал связывается с активностью a_A согласно уравнению

$$\mu_A = RT \ln a_A + \mu_A(T, P) \quad (11.2.8)$$

все теории приводят к коэффициенту диффузии D'_{AB}

$$D'_{AB} = \frac{D_{AB}}{[(\partial \ln a_A)/(\partial \ln x_A)]_{T, P}} \quad (11.2.9)$$

где значение D'_{AB} часто менее чувствительно к составу, чем D_{AB} .

Влияние состава обычно не важно для газов, т. е. $D'_{AB} = D_{AB}$, но имеет значение для жидких систем (см. раздел 11.9)

11.3. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ В БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ: ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Хорошо разработана теория, описывающая диффузию в бинарных смесях при давлениях от низких до умеренных. Как было отмечено раньше в гл. 9 (вязкость) и гл. 10 (теплопроводность), теория основана на решении уравнения Больцмана и приписывается Чэлмену и Энскогу, которые независимо друг от друга вывели рабочее уравнение

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \left(2\pi kT \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right)^{1/2} \frac{1}{n\pi\sigma_{AB}^2 \Omega_D} f_D \quad (11.3.1)$$

где M_A, M_B — молекулярные массы; n — число молекул в 1 см³ (плотность k — постоянная Больцмана; T — температура, К; Ω_D — интеграл столкновений для диффузии (является функцией температуры и зависит от выбранного закона межмолекулярных сил взаимодействия сталкивающихся молекул); σ_{AB} — характеристическое расстояние (оно тоже зависит от выбранного закона межмолекулярных сил); f_D — корректирующий член, имеющий значение порядка единицы. Если $M_A \approx M_B$, то $1,0 < f_D \leq 1,02$ независимо от состава межмолекулярных сил. Только если молекулярные массы очень отличаются одна от другой, а легкий компонент представлен в искомых величинах, значение f_D может более существенно отличаться от единицы, но даже в таких случаях f_D обычно находится в пределах от 1,0 до 1,1 [142].

Приняв $f_D = 1,0$ и выразив n с помощью зависимости для идеального газа, уравнение (11.3.1) можно записать в следующем виде:

$$D_{AB} = 1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \frac{[(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (11.3.2)$$

где D_{AB} — коэффициент диффузии, см²/с; T — температура, К; P — давление, атм; σ — характеристическое расстояние, Å; Ω_D — интеграл столкновений для диффузии, безразмерный.

Ключом к использованию уравнения (11.3.2) являются выбор закона межмолекулярных сил и численная оценка σ_{AB} и Ω_D .

Потенциал Леннарда—Джонса 12-6. Как было отмечено раньше [уравнение (9.4.2)], общераспространенная корреляция, связывающая межмолекулярную энергию взаимодействия ψ двух молекул с расстоянием r между ними, дается как

$$\psi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (11.3.3)$$

где ε и σ — характеристические энергия и длина (энергетический и силовой) параметры потенциала Леннарда—Джонса), соответственно.

Применение теории Чэлмена—Энскога к вязкости чистых газов позволило определить много значений ε и σ ; некоторые из них даны в приложении С. Кроме того, в разделе 2.7 обсуждаются методы расчета ε и σ .

Чтобы использовать уравнение (11.3.2) нужно принять какое-либо правило для получения бинарного значения σ_{AB} , исходя из σ_A и σ_B . Можно показать также, что Ω_D является функцией только kT/ε_{AB} , и опять надо выбрать какое-нибудь правило, чтобы связать ε_{AB} с ε_A и ε_B . Чаще всего применяются приведенные ниже простые правила:

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{1/2} \quad (11.3.4)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (11.3.5)$$

Значения Ω_D табулированы в зависимости от kT/ε для потенциала Леннарда—Джонса в нескольких рекомендуемых источниках, например [101]; имеются также различные аналитические аппроксимации [94, 112, 166]. Точное соотношение, предложенное Нойфельдом и др. [166], имеет вид

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*} + \frac{G}{\exp HT^*} \quad (11.3.6)$$

где

$$T^* = kT/\varepsilon_{AB}; \quad A = 1,06036; \quad B = 0,15610$$

$$C = 0,19300; \quad D = 0,47635; \quad E = 1,03587$$

$$F = 1,52996; \quad G = 1,76474; \quad H = 3,89411$$

Пример 11.1. Рассчитать коэффициент диффузии в системе $N_2—CO_2$ при 590 К и 1 атм . Экспериментальное значение, сообщаемое Эллисом и Холсеном [63], равно $0,575 \text{ см}^2/\text{с}$.

Решение. Чтобы применить уравнение (11.3.2), нужно знать значения σ_{CO_2} , σ_{N_2} , ε_{CO_2} и ε_{N_2} . Используя приложение С и уравнения (11.3.4) и (11.3.5), имеем: $\sigma_{CO_2} = 3,941 \text{ \AA}$; $\sigma_{N_2} = 3,798 \text{ \AA}$; $\sigma_{CO_2-N_2} = (3,941 + 3,798)/2 = 3,8695 \text{ \AA}$; $\varepsilon_{CO_2}/k = 195,2 \text{ K}$; $\varepsilon_{N_2}/k = 71,4 \text{ K}$; $\varepsilon_{CO_2-N_2}/k = [(195,2)(71,4)]^{1/2} = 118 \text{ K}$. Тогда $T^* = kT/\varepsilon_{CO_2-N_2} = 590/118 = 5,0$. По уравнению (11.3.6) $\Omega_D = 0,842$. Следовательно, располагая значениями $M_{CO_2} = 44$ и $M_{N_2} = 28$, по уравнению (11.3.2) получаем:

$$D_{CO_2-N_2} = \frac{(1,858 \cdot 10^{-3})(590^{3/2})[(44+28)/(44)(28)]^{1/2}}{(1)(3,8695)^2(0,842)} = 0,51 \text{ см}^2/\text{с}$$

Погрешность составляет 11 %. Эллис и Холсен рекомендуют значения $\varepsilon_{CO_2-N_2} = 134 \text{ K}$ и $\sigma_{CO_2-N_2} = 3,660$. С этими параметрами предсказываемое значение коэффициента диффузии равно $0,56 \text{ см}^2/\text{с}$, т. е. более близкое к найденному экспериментально. Расчеты нечувствительны к значению ε_{AB} , но сильно зависят от выбранного значения σ_{AB} .

Уравнение (11.3.1) получено для разреженных газов, состоящих из неполярных сферических одноатомных молекул, а потенциальная функция в основном эмпирическая, как и комбинационные правила [уравнение (11.3.4) и (11.3.5)]. Тем не менее уравнение (11.3.1) дает хорошие результаты в широком диапазоне температур и представляет собой полезную аппроксимацию значений D_{AB} [82, 83]. Общий характер погрешностей, которые можно ожидать от этого метода, выявляется сравнением расчетных и экспериментальных данных (табл. 11.2).

Благоприятным обстоятельством является то, что рассчитанное значение D_{AB} относительно нечувствительно к принятому значению ε_{AB} и даже к форме принятой потенциальной функции. Значения ε и σ определяют по измерениям

вязкости (следовало бы, конечно, отдать предпочтение значениям, найденным по данным о диффузии, но последних очень мало). Более детализированная теория показывает, что возможно небольшое влияние состава на D_{AB} , когда значения M_A и M_B существенно отличаются одно от другого. В специальном исследовании этого влияния [239] бинарный коэффициент диффузии был найден равным $0,416 - 0,430 \text{ см}^2/\text{с}$ в пределах экстремумов состава. В другом исследовании [163] никакого влияния состава не было замечено для системы метиловый спирт — воздух, но незначительные отклонения наблюдались для системы хлороформ — воздух.

Расчет коэффициентов диффузии при низких давлениях по данным о вязкости. Поскольку уравнения для вязкости газа [уравнение (9.3.9)] и коэффициента диффузии [уравнение (11.3.2)] при низких давлениях основываются на одной и той же теории Чэлмена — Энскога, они могут быть использованы для выявления соотношений между этими двумя свойствами газа.

Коэффициент самодиффузии D_{AA} легко определяется следующим образом:

$$D_{AA} = 1,20 \cdot \frac{RT}{MP} \cdot \frac{\Omega_v}{\Omega_D} \eta_A \quad (11.3.7)$$

где вязкость η выражена в пузах. Отношение интегралов столкновений Ω_v/Ω_D является слабой функцией kT/ε и приблизительно равно 1,1 при обычных температурах¹⁾. Это значит, что величина D_{AA}/η_A почти не зависит от выбора модели сил взаимодействия и потенциальной функции. Кроме того, это объясняет, почему критерий Шмидта для газов при низких давлениях почти не зависит от температуры. Уравнение (11.3.7), как показано в работах [227, 228], позволяет предсказать надежные значения D_{AA} не только для проптых газов, но и для HCl , HBr , BF_3 , UF_6 , CH_4 , CO и CO_2 .

Эта теория связывает также вязкость бинарной смеси с ее составом. Поэтому экспериментальные данные о вязкости в зависимости от состава смесей при постоянной температуре могут быть использованы как основа для расчета бинарного коэффициента диффузии D_{AB} [51, 84, 101, 228]. Вейсман и Мэсон [227, 228] сравнили результаты, получаемые по этому методу, с очень большим количеством экспериментальных данных о диффузии и обнаружили превосходное их совпадение. Значения D_{AB} , полученные с помощью этого метода, фактически лучше совпадают с экспериментальными данными, чем значения, рассчитанные с помощью уравнения (11.3.1). Как будет показано ниже, уравнение (11.3.1) предсказывает значения D_{AB} , которые обычно на несколько процентов ниже

Если один или оба компонента газовой смеси являются полярными, то используется модифицированное соотношение Леннарда — Джонса, такое как потенциал Штокмайера. Поэтому необходимо другое выражение для интеграла столкновений [лучше, чем уравнение (11.3.6)], и значений параметров потенциала Леннарда — Джонса уже недостаточно. Брокгау [19] предложил альтернативный метод расчета коэффициентов диффузии в бинарных смесях, содержащих полярные компоненты. (См. также разделы 9.4 и 10.3) Уравнение (11.3.1) все же используется, но интеграл столкновений Ω_D в нем новый

$$\Omega_D = \Omega_D \text{ [уравнение (11.3.6)]} + \frac{0,19\delta_{AB}^2}{T^*} \quad (11.3.8)$$

В уравнении (11.3.8)

$$T^* = kT/\varepsilon_{AB}$$

и

$$\delta = \frac{1,94 \cdot 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad (11.3.9)$$

¹⁾ Отношение Ω_v/Ω_D соответствует отношению Гиршфельдера $\Omega^{(2,2)*}/\Omega^{(1,1)*}$, значения которого в зависимости от $T^* = kT/\varepsilon$ приведены в работе [101, табл. 1-N, с. 1128].

где μ_p — дипольный момент, дебай; V_b — мольный объем жидкости при нормальной температуре кипения, см³/моль; T_b — нормальная температура кипения, К:

$$\varepsilon k = 1,18 (1 + 1,3 \delta^2) T_b \quad (11.3.10)$$

$$\sigma = \left(\frac{1,585 V_b}{1 + 1,3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad (11.3.11)$$

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2} \quad (11.3.12)$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{1/2} \quad (11.3.13)$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2} \quad (11.3.14)$$

Заметим, что, кроме определения σ_{AB} , модификация Брокгау приводит к потенциальному Леннарда-Джонса для смесей, содержащих один или оба неполярных компонента ($\mu_p = 0$). Влияние полярности широко связано с дипольным моментом; это допущение, может быть, не всегда будет достаточным.

Пример 11.2. Рассчитать коэффициент диффузии для смеси хлорметана (A) и двуокиси серы (B) при 1 атм и 50 °C. Данные, необходимые для использования соотношения Брокгау приведены ниже:

	Хлорметан	Двуокись серы
Дипольный момент, дебай	1,9	1,6
Мольный объем жидкости, см ³ /моль	50,6	43,8
Нормальная температура кипения, К	249	263

Решение. По уравнениям (11.3.9) и (11.3.12)

$$\delta_A = \frac{(1,94 \cdot 10^3) (1,9)^2}{(50,6) (249)} = 0,55$$

$$\delta_B = \frac{(1,94 \cdot 10^3) (1,6)^2}{(43,8) (263)} = 0,43$$

$$\delta_{AB} = [(0,55) (0,43)]^{1/2} = 0,490$$

Кроме того, по уравнениям (11.3.10) и (11.3.13)

$$\varepsilon_A/k = 1,18 [1 + 1,3 (0,55)^2] (249) = 409 \text{ K}$$

$$\varepsilon_B/k = 1,18 [1 + 1,3 (0,43)^2] (263) = 385 \text{ K}$$

$$\varepsilon_{AB}/k = [(409) (385)]^{1/2} = 397 \text{ K}$$

Наконец, по уравнениям (11.3.11) и (11.3.14)

$$\sigma_A = \left[\frac{(1,585) (50,6)}{1 + (1,3) (0,55)^2} \right]^{1/3} = 3,86 \text{ \AA}$$

$$\sigma_B = \left[\frac{(1,585) (43,8)}{1 + (1,3) (0,43)^2} \right]^{1/3} = 3,82 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{AB} = [(3,86) (3,82)]^{1/2} = 3,84 \text{ \AA}$$

Чтобы определить Ω_D , нужно вычислить $T^* = kT/\varepsilon_{AB} = 323/397 = 0,814$. По уравнению (11.3.6) $\Omega_D = 1,598$. По уравнению (11.3.8) корректируем это значение

$$\Omega_D = 1,598 + \frac{(0,19)(0,490)^2}{0,814} = 1,654$$

Таким образом, по уравнению (11.3.2) получаем следующий результат:

$$D_{AB} = \frac{(1,858 \cdot 10^{-3})(323)^{3/2} \left[\frac{50,488 + 64,063}{(50,488)(64,063)} \right]^{1/2}}{(1)(3,84)^2 (1,654)} = 0,083 \text{ см}^2/\text{с}$$

Экспериментальное значение равно $0,077 \text{ см}^2/\text{с}$, и погрешность расчета составляет 8 %.

Обсуждение. Опубликован исчерпывающий обзор теории диффузии и экспериментальных значений коэффициентов диффузии [142]. Имеются многочисленные исследования, охватывающие широкие температурные диапазоны, поэтому применимость уравнения (11.3.1) хорошо проверена. Большинство исследователей выбирает потенциал Леннарда—Джонса из-за его удобства и простоты. Трудной задачей является нахождение соответствующих значений σ и ε . Несколько приближенных методов расчета σ и ε было описано в разделе 2.7. Кроме того, многие значения σ и ε табулированы в приложении С. К тому же Броку предложил другие соотношения, например, уравнение (11.3.10) и (11.3.11). Даже после того как выбраны значения σ и ε для чистых компонентов, необходимо комбинационное правило, чтобы получить σ_{AB} и ε_{AB} . В большей части исследований для этого применяются уравнения (11.3.4) и (11.3.5), так как они просты, а теория не предлагает особенно удачных альтернатив.

Важно, чтобы применялись значения δ и ε , полученные из одного и того же источника. Опубликованные значения этих параметров могут резко отличаться друг от друга, но σ и ε из одного источника часто будут приводить к тому же результату, как и при использовании совершенно иной пары σ и ε из другого источника.

Кроме того, небольшое число выделенных выше расчетных методов имеет частично эмпирическое происхождение, что способствует достижению лучшего соответствия рассчитанных значений с экспериментальными данными [143, 152].

11.4. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ В БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ: ЭМПИРИЧЕСКИЕ КОРРЕЛЯЦИИ

Некоторые методы расчета D_{AB} в бинарных газовых системах при низких давлениях сохраняют общую форму уравнения (11.3.2) с константами, определенными на основании экспериментальных данных. Сюда относятся уравнения, предложенные Арнольдом [9], Джиллилендом [78], Вильке и Ли [243], Слеттери и Бердом [199], Бейли [11], Ченом и Отмером [35], Отмером и Ченом [171], а также Фуллером, Штетлером и Гиддингсом [68, 69]. Отклонения значений D_{AB} , рассчитанных по этим уравнениям, от экспериментальных данными обычно составляет 5–10 %, хотя иногда отмечаются расхождения и более 20 %. Метод Фуллера, Штетлера и Гиддингса оказывается несколько более точным, чем другие перечисленные уравнения, вероятно потому, что он базируется на большем числе данных.

Метод Фуллера, Штеттера и Гиддингса [68, 69]. Предложенная эмпирическая корреляция имеет форму уравнения (11.3.2)

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}}{P[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2} \quad (11.4.1)$$

где T выражено в кельвинах, а P — в физических атмосферах. Чтобы вычислить $\sum v$, следует использовать значения составляющих атомных диффузионных объемов, приведенных в табл. 11.1. Эти составляющие были определены с помощью регрессионного анализа 340 экспериментальных значений коэффициентов диффу-

ТАБЛИЦА 11.1. Атомные диффузионные объемы, используемые при определении D_{AB} по методу Фуллера, Шеттлера и Гиддингса¹⁾

Атомные и структурные составляющие диффузионных объемов			
C	16,5	(Cl)	(19,5)
H	1,98	(S)	(17,0)
O	5,48	Ароматическое кольцо	-20,2
(N)	(5,69)	Гетероциклическое кольцо	-20,2

Диффузионные объемы для простых молекул Σv			
H ₂	7,07	CO	18,9
D ₂	6,70	CO ₂	26,9
He	2,88	N ₂ O	35,9
N ₂	17,9	NH ₃	14,9
O ₂	16,6	H ₂ O	12,7
Воздух	20,1	(CF ₂ Cl ₂)	(114,8)
Ar	16,1	(SF ₆)	(69,7)
Kr	22,8	(Cl ₂)	(37,7)
Xe	(37,9)	(Br ₂)	(67,2)
		(SO ₂)	(41,1)

1) В скобки заключены значения, основанные только на нескольких точках.

зии в 153 бинарных системах. Корреляция (11.4.1) не может выделять изомеры. Нейй и Феррон [165] установили, что точность корреляции была низкой для полярных газовых смесей; именно они предложили эмпирический корректирующий член $[(\sum v)_A^{1/3} + (\sum v)_B^{1/3}]^2$, учитывающий изменение температуры. Подобное уточнение для более общего случая было предложено также в работе [188]. Марреро и Мэсон [143] показали, что уравнение (11.4.1) надежно при умеренных и высоких температурах, но часто неприменимо при низких температурах.

Метод, основанный на использовании принципа соответственных состояний.

Поскольку Ω_D безразмерно, если $n = kT/P$, а $\sigma :: V_c^{1/3} :: (RT_c/P_c)^{1/3}$, уравнение (11.3.1) можно преобразовать, используя безразмерный коэффициент диффузии, т. е.

$$D_{AB,r} \equiv \frac{D_{AB} M_{AB}^{1/2} P_{cAB}^{1/3}}{(\dot{R} T_{cAB})^{5/6}} = f(T_r, P_r) \quad (11.4.2)$$

где

$$M_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

Определение величин P_{cAB} и T_{cAB} несколько неопределенно при такой замене, и безусловных правил их вычисления сформулировать нельзя. Некоторые авторы пытались разработать обобщенные корреляции, основанные на использовании принципа соответственных состояний [66, 178, 204]. Матур и Тодос [145] использовали уравнение (11.4.2) для коррелирования констант самодиффузии газа при высоких давлениях (см. раздел 11.6).

11.5. СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СИСТЕМАХ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ряд численных оценок предложенных методов расчета коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах представлен в литературе. Лагг [134] измерил значения D_{AB} для 147 систем в воздухе при 25 °C и сравнил свои экспери-

ментальные данные с результатами по некоторым упомянутым выше методам расчета D_{AB} . К лучшим результатам приводили методы Чена—Отмера и Вильке—Ли. Первый из них, однако, требует знания критических свойств, поэтому он не мог быть применен к более чем половине исследованных систем. Вильке и Ли заменили константу $1,858 \cdot 10^{-3}$ в уравнении (11.3.2) величиной 0,00217—0,00050 $[(M_A + M_B)/M_A M_B]^{1/2}$. Для этого метода не нужны данные о критических свойствах, но необходимы значения ϵ и σ . Чтобы найти эти значения, Лагг использовал эмпирические правила, предложенные Вильке и Ли для параметров чистых компонентов, т. е.

$$\sigma = 1,18 V_b^{1/3}; \quad \epsilon/k = 1,15 T_b \quad (11.5.1)$$

где V_b — объемы по Ле Ба (табл. 3.13); T_b — нормальная температура кипения.

Для воздуха были выбраны значения $\sigma = 3,617 \text{ \AA}$ и $\epsilon/k = 97,0 \text{ K}$, несколько отличающиеся от приведенных в приложении С. Использование уравнений (11.5.1) приводит к результатам, очень похожим на те, которые получаются по правилам Брокая [уравнения (11.3.10) и (11.3.11)], поскольку для систем, одним из компонентов которых является воздух, $\delta = 0$. Величины ϵ_{AB} и σ_{AB} рассчитываются по уравнениям (11.3.4) и (11.3.5). Применение расчетного метода Вильке—Ли иллюстрируется примером 11.3.

Пример 11.3. Рассчитать коэффициент диффузии хлористого аллила (A) в воздухе (B) при 25°C и 1 атм. Экспериментальное значение, сообщаемое Лаггом [134], равно $0,0975 \text{ см}^2/\text{с}$.

Решение. Используем сначала метод Фуллера, Шеттлера и Гиддингса. Находим по табл. 11.1 значение $\sum v$

$$\sum v(A) = 3(C) + 5(H) + Cl = (3)(16,5) + 4(1,98) + 19,5 = 78,9$$

$$\sum v(B) = 20,1$$

Поскольку $M(A) = 76,53$ и $M(B) = 28,8$, по уравнению (11.4.1)

$$D_{AB} = \frac{(10^{-3})(298^{1.75})[(76,53 + 28,8)/(76,53)(28,8)]^{1/2}}{(1)[(78,9)^{1/3} + (20,1)^{1/3}]^2} = 0,095 \text{ см}^2/\text{с}$$

Теперь воспользуемся модификацией Вильке—Ли, уравнения (11.3.2). Для воздуха по приложению С находим $\sigma(B) = 3,711 \text{ \AA}$ и $\epsilon/k(B) = 78,6 \text{ K}$. Данные по хлористому аллилу в приложении С не приведены. По уравнениям (11.5.1) с $T_b = 318 \text{ K}$ и $V_b = 87,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (объем по Ле Ба рассчитан на основании табл. 3.11) имеем:

$$\sigma(A) = (1,18)(87,5)^{1/3} = 5,24 \text{ \AA}$$

$$\epsilon/k(A) = (1,15)(318) = 366 \text{ K}$$

Тогда по уравнениям (11.3.4) и (11.3.5)

$$\epsilon/k_{AB} = [(78,6)(366)]^{1/2} = 170 \text{ K}$$

$$\sigma_{AB} = \frac{3,811 + 5,24}{2} = 4,48 \text{ \AA}$$

Следовательно

$$T^* = \frac{T}{(\epsilon/k)_{AB}} = \frac{298}{170} = 1,75$$

По уравнению (11.3.6) находим $\Omega_D = 1,13$. Множитель, предложенный Вильке и Ли, равен

$$0,00217 - 0,00050 \left[\frac{76,53 + 28,8}{(76,53)(28,8)} \right]^{1/2} = 2,06 \cdot 10^{-3}$$

ТАБЛИЦА 11.2. Сравнение методов расчета коэффициентов диффузии газов при низких давлениях

Система	T, K	Экспери- менталь- ное зна- чение D_{ABP} , ($\text{см}^2/\text{s}$)атм	Литера- тура	Отклонение (в %) значений, рассчитанных по разным методам, от эксперимен- тальных данных		
				теорети- ческий	Вильке и Ли	Фуллера, Шеттлера и Гид- дингса
Воздух—двуокись углерода	276,2 317,2	0,142 0,177	[104] [104]	-6 -3	4 8	-3 -1
Воздух—этоловый спирт	313	0,145	[144]	-10	0	-8
Воздух—гелий	276,2 317,2 346,2	0,624 0,765 0,902	[104] [104] [104]	0 2 0	3 5 3	-7 -3 -4
Воздух—n-гексан	294 328	0,0800 0,0930	[31] [31]	-6 -1	5 11	-6 -3
Воздух—n-гептен	294 361	0,071 0,0985	[31] [31]	15 21	28 35	15 19
Воздух—вода	313	0,288	[31]	-18	-11	-5
Аммиак—диэтиловый эфир	288,3 337,5	0,0999 0,137	[202] [202]	-23 -23	-16 -16	11 7
Аргон—аммиак	254,7 333	0,150 0,253	[201] [201]	3 3	13 12	26 19
Аргон—двуокись углерода	276,2	0,133	[104]	-17	-8	1
Аргон—гелий	276,2 288 298 418	0,646 0,696 0,729 1,398	[104] [32] [195] [32]	-1 -2 -1 -10	2 1 3 -8	-3 -3 -2 -7
Аргон—водород	242,2 295,4 448 628 806 958 1069	0,562 0,83 1,76 3,21 4,86 6,81 8,10	[174] [230] [230] [230] [230] [230] [230]	-4 -9 -13 -15 -15 -19 -19	3 -1 -6 -8 -9 -13 -13	-2 -7 -9 -10 -8 -11 -11
Аргон—криптон	273	0,119	[200]	-1	11	3
Аргон—метан	298	0,202	[32]	5	15	6
Аргон—неон	273	0,276	[200]	-3	6	
Аргон—двуокись серы	263	0,077	[144]	24	38	25
Аргон—ксенон	195 194,7 329,9 378	0,0518 0,0508 0,137 0,178	[32] [2] [2] [32]	-1 0 -1 -2	11 12 11 10	2 4 -2 -5
Двуокись углерода—двуокись углерода	194,8 312,8	0,0516 0,125	[4] [4]	-7 -3	1 5	16 10
Двуокись углерода—гелий	276,2 298 299 346,2 498	0,531 0,612 0,611 0,765 1,414	[104] [195] [195] [104] [195]	-2 -3 -5 -1 -2	1 0 -2 2 0	-6 -7 -6 -4 -1

Система	T, K	Экспериментальное значение D_{ABP} , ($\text{см}^2/\text{с}$) атм	Литера-тура	Отклонение (в %) значений, рассчитанных по разным методам, от эксперимен- тальных данных		
				теорети-ческий	Вильке и Ли	Фуллера, Шеттлера и Гид-дингса
Двуокись углеро- да—азот	298 299	0,167 0,171	[224] [223]	-9 -11	1 -1	-2 -4
Двуокись углеро- да—закись азота	194,8 312,8	0,0531 0,128	[4] [4]	-11 -6	0 4	3 -2
Двуокись углеро- да—кислород	293,2	0,153	[225]	-3	7	3
Двуокись углеро- да—двуокись серы	263 473	0,064 0,195	[144] [144]	5 8	12 21	27 16
Двуокись углеро- да—вода	307,2 328,6 352,3	0,198 0,257 0,245	[37] [37] [193]	-20 -30 -14	-13 -23 -6	12 -3 11
Окись углерода— окись углерода	194,7 373	0,109 0,323	[3] [3]	-14 -7	-6 2	-13 -8
Окись углерода— азот	194,7 373	0,105 0,318	[3] [3]	-9 -6	0 3	-8 -5
Этан—n-гексан	294	0,0375	[31]	37	52	80
Этилен—вода	328,4	0,233	[193]	-7	1	-3
Гелий—бензол	423	0,610	[195]	8	12	-6
Гелий—n-бутиловый спирт	423	0,587	[195]	10	12	-2
Гелий—этиловый спирт	423	0,821	[195]	3	7	-5
Гелий—n-гексиловый спирт	423	0,469	[195]	16	19	1
Гелий—метан	298	0,675	[32]	3	5	-6
Гелий—метиловый спирт	423	1,032	[195]	7	10	-1
Гелий—неон	242,2 341,2	0,792 1,405	[174] [174]	-6 -7	-4 -3	
Гелий—азот	298	0,687	[195]	1	3	1
He индикатор	298	0,730	[231]	-5	-3	-5
N ₂ индикатор	298	0,688	[231]	0	3	1
Гелий—кислород	298	0,729	[195]	2	5	-2
Гелий—n-амиловый спирт	423	0,507	[195]	16	18	2
Гелий—изопропиловый спирт	423	0,677	[195]	7	9	-4
Гелий—n-пропиловый спирт	423	0,676	[195]	18	20	-3
Гелий—вода	307,1 352,4	0,902 1,121	[193] [193]	-1 1	2 3	-3 -4
Водород—ацетон	296	0,424	[144]	0	-3	17
Водород—аммиак	263 273 298 358 473 533	0,57 0,745 0,783 1,093 1,86 2,149	[144] [194] [144] [144] [144] [194]	4 -15 -4 -4 -5 2	1 -17 -7 -7 -8 -1	17 -5 6 4 0 7

Система	T, K	Экспериментальное значение D_{ABP} , ($\text{см}^2/\text{с}$)атм	Литера-тура	Отклонение (в %) значений, рассчитанных по разным методам, от экспериментальных данных		
				теорети-ческий	Вильке и Ли	Фуллера, Шеттлера и Гиддингса
Водород—бензол	311,3	0,404	[107]	0	-2	-1
Водород—цикло-гексан	288,6	0,319	[107]	-3	-6	-4
Водород—метан	288	0,694	[32]	-5	-8	-7
Водород—азот	294	0,763	[194]	-5	-8	-3
	298	0,784	[144]	-6	-8	-3
	358	1,052	[144]	-3	-5	-1
	573	2,417	[194]	-8	-10	-1
Водород—пипери-дин	315	0,403	[107]	-2	-5	-8
Водород—пиридин	318,2	0,437	[107]	-5	-7	2
Водород—двуокись серы	285,5	0,525	[144]	-5	-7	-6
	473	1,23	[144]	0	-2	-3
Водород—тиофен	302	0,400	[107]	0	-3	6
Водород—вода	307,1	0,915	[37]	-12	-14	1
	328,5	1,121	[193]	-17	-20	-8
Водород—ксенон	341,2	0,751	[174]	-1	-3	-8
Метан—вода	352,3	0,356	[193]	-11	-5	0
Неон—криптон	273	0,223	[200]	-2	8	
Азот—аммиак	298	0,230	[144]	-5	3	10
	358	0,328	[144]	-6	2	6
Азот—бензол	311,3	0,102	[107]	-4	6	-2
Азот—циклогексан	288,6	0,0731	[107]	1	12	5
Азот—пиперидин	315	0,0953	[107]	-3	7	-2
Азот—двуокись серы	263	0,104	[144]	-3	8	1
Азот—вода	307,5	0,256	[193]	-11	-3	8
	328,9	0,313	[37]	-17	-11	0
	349,1	0,354	[37]	-17	-10	-2
	352,1	0,359	[193]	-17	-10	-2
Кислород—бензол	311,3	0,101	[107]	-9	1	-3
Кислород—тетрахлорметан	296	0,0749	[144]	-5	6	35
Кислород—циклогексан	288,6	0,0746	[107]	-7	4	0
Кислород—пиперидин	315	0,0953	[107]	-7	4	-5
Кислород—вода	352,3	0,352	[193]	-15	-8	0

Абсолютное среднее отклонение

7,5 8,0 6,9

Таким образом, по уравнению (11.3.2)

$$D_{AB} = \frac{(2,06 \cdot 10^{-3}) (298^{1,5}) [(76,53 + 28,8)/(76,53) (28,8)]^{1/2}}{(1) (4,48)^2 (1,13)} = 0,10 \text{ см}^2/\text{с}$$

Погрешность расчета по каждому из двух рассмотренных методов составляет 2,5 %.

Позднее Эллиот и Ваттс [62] измерили значения коэффициентов диффузии многих углеводородов в воздухе при 25 °C и низком давлении. В этом случае метод Вильке—Ли тоже давал лучшие результаты, несмотря на то, что и другие методы приводили к средним отклонениям в пределах около 4 %. Вычисления по методу Вильке—Ли проводились так, как описано выше.

Оценка метода Фуллера, Шеттлера и Гиддингса [68, 69] по имеющимся данным, относящимся к наиболее низким температурам, показала, что уравнение (11.4.1) имеет наименьшую погрешность, хотя методы Вильке—Ли, Чена Отмера и уравнение (11.3.2) в этом случае также приводили к небольшим погрешностям. Гото и др. [82, 83], проверив уравнение (11.3.2) по новым данным для систем, содержащих H_2 , N_2 , SF_6 , CH_3Cl , C_2H_6Cl и предельные углеводороды от метана до неонептана, нашли его точным.

Экспериментальные данные сравниваются с расчетными по трем методам в табл. 11.2. За исключением нескольких значений, на которые ссылаются Мэсон и Мончик [144], все 114 экспериментальных точек были взяты из оригинальных источников. Не делалось никакой попытки дать оценку степени точности экспериментальных данных. Из табл. 11.2 следует, однако, что расхождение между результатами различных исследователей составляет иногда несколько процентов. По двум значениям для системы гелий—азот при 298 K можно судить о незначительном влиянии состава смеси, которым обычно и пренебрегают. В табл. 11.2 включены данные, полученные по четырем разным экспериментальным методам.

Из табл. 11.2 следует, что уравнение Фуллера—Шеттлера—Гиддингса дает результаты, несколько лучше, чем получаемые по теоретическому уравнению. Среднее отклонение значений, полученных по последнему методу равно 8 %, но вычисленные значения в среднем на 3,7 ниже. Это может приблизительно компенсировать ту ошибку, которая часто возникает в завышенных экспериментальных данных из-за невозможности исключения конвекции. Для систем, содержащих воду, теоретические значения почти всегда на 10 % ниже, что и послужило основанием для введения в этих случаях в уравнение (11.3.2) эмпирического коэффициента 1,09. Температурные функции, входящие в несколько уравнений, включенных в табл. 11.2, проверены недостаточно; температурная же функция теоретического метода, как было указано в предыдущем разделе, оказывается весьма хорошей.

Рекомендации. На основании численной оценки, представленной в табл. 11.2, а также других проверок, описанных выше, можно рекомендовать следующее.

1. Для простых неполярных систем при умеренных температурах использовать корреляцию Фуллера, Шеттлера и Гиддингса (11.4.1); отклонения должны быть меньше 5—10 %.

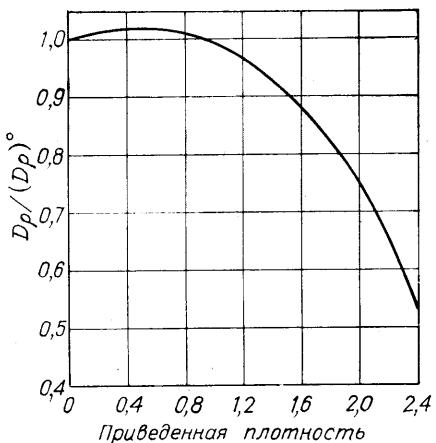
2. В случае систем, содержащих полярные компоненты, применять метод Брокгау [уравнения (11.3.2), (11.3.8)—(11.3.14)]; отклонения полученных значений обычно меньше 15 %. Дипольные моменты многих веществ приведены в приложении А.

11.6. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ДИФФУЗИЮ В ГАЗАХ

При низких и умеренных давлениях коэффициенты диффузии в газах обратно пропорциональны давлению и плотности. Этот экспериментально установленный факт согласуется с теорией [см. уравнения (11.3.1) и (11.3.2)].

Большая часть экспериментальных данных по диффузии при высоких давлениях относится к коэффициентам самодиффузии. Доусон, Хури и Кобаяши [50] провели особенно широкое исследование коэффициентов самодиффузии в ме-

Рис. 11.3. Корреляция коэффициентов самодиффузии с плотностью, предложенная Доусоном, Хури и Кобаяши.



тане при $0,8 < T_r < 1,9$ и $0,3 < P_r < 7,4$ и коррелировали свои данные следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{(D\rho)^\circ} = 1 + 0,053432\rho_r - \\ - 0,030182\rho_r^2 - 0,029725\rho_r^3 \end{aligned} \quad (11.6.1)$$

где D — коэффициент самодиффузии при T и P ; ρ — плотность; $(D\rho)^\circ$ — произведение D и ρ при T , но низком давлении; $\rho_r = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность.

График уравнения (11.6.1) представлен на рис. 11.3. Ниже значений $\rho_r = 1$ влияние плотности невелико

и $D\rho \approx (D\rho)^\circ$. Это подтверждается также другими экспериментальными данными о коэффициенте самодиффузии [61, 129, 154, 168, 209], хотя разброс значений составляет около 10 %. Матур и Тодос [145] предположили, что в этом диапазоне приведенных плотностей

$$D\rho_r = \frac{10,7 \cdot 10^5 T_r}{\beta} \quad (11.6.2)$$

где D — коэффициент самодиффузии при высоком давлении; $\rho_r = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; $\beta = M^{1/2} P_c^{1/3} T_c^{5/6}$. Значения P_c выражены в физических атмосферах, T_c — в кельвинах.

По уравнению (11.6.2) также должно быть $D\rho/(D\rho)^\circ = 1$ при $\rho_r < 1,0$, как показано на рис. 11.3. Другая корреляция, приводящая к тем же выводам, была предложена Стилом и Тодосом [204].

При приведенных плотностях выше единицы уравнение (11.6.1) предсказывает существенное уменьшение значений произведения $D\rho$. Это подтверждается экспериментальными данными Доусона и др. для метана, некоторыми данными по самодиффузии в водороде при 36 и 55 °C [92], а также данными, относящимися к жидкому метану [164]. Последние два ряда данных укладываются несколько выше сглаженной кривой, представленной на рис. 11.3. Данные по самодиффузии в жидких двуокиси углерода и пропане, опубликованные Робинсоном и Стьюартом [186], не могут быть использованы для проверки уравнения (11.6.1), поскольку ни одно значение $(D\rho)^\circ$ не было измерено; однако эти данные ($1,5 < \rho_r < 2,5$ и $0,8 < T_r < 0,97$) показывают, что значение произведения $D\rho$ уменьшается с возрастанием плотности в соответствующей области. Приближенные корреляции, основанные на использовании принципа соответствующих состояний, для D как функции приведенной температуры и приведенного давления были приложены Слэттери и Бердом [199] и Такахаши [205a].

Таким образом, для самодиффузии при высоких давлениях значение произведения $D\rho$ почти постоянно, когда приведенные плотности ниже единицы. При более высоких приведенных плотностях значение произведения $D\rho$ быстро уменьшается с постепенным увеличением ρ_r . Для этой области уравнение (11.6.1) дает лишь грубое приближение.

В противоположность самодиффузии, немногочисленные имеющиеся данные по диффузии в бинарных смесях показывают, что $D_{AB}\rho$ уменьшается с плотностью даже при значениях псевдоприведенной плотности¹⁾ меньше единицы.

¹⁾ Поскольку истинные критические плотности смесей часто неизвестны, мы основывали наше обсуждение на псевдокритической плотности $\rho_c = V_c^{-1} = (\sum y_j V_{cj})^{-1}$.

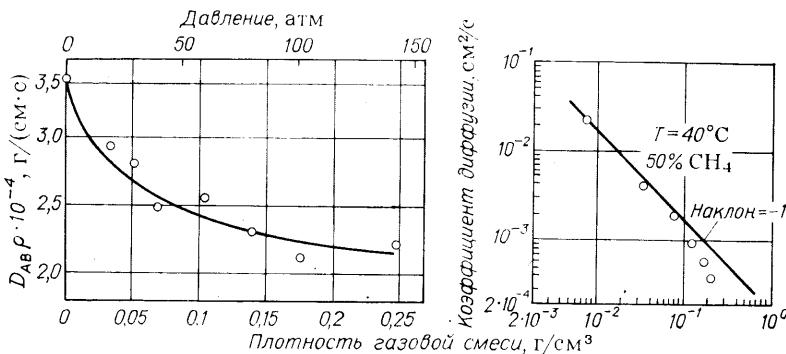


Рис. 11.4. Зависимость произведения $D_{AB}\rho$ от плотности газовой смеси при 23 °С. Данные заимствованы из работы [111].

Рис. 11.5. Коэффициенты диффузии в бинарной газовой системе метан — этан. Данные заимствованы из работы [14].

Само использование фактора плотности вызывает проблемы. Так, при низких плотностях значение ρ , выраженное в молях на единицу объема, не зависит от состава. Однако при высоких плотностях смеси обычно не являются идеальными и ρ зависит от состава. На вопрос о том, будет ли D_{AB} зависеть от состава при высоких давлениях, нельзя ответить убедительно, но данные показывают, что некоторое влияние состава обнаруживается¹⁾.

Ислам и Страйленд [111] исследовали систему аргон—метан при 23 °С и давлениях от 20 до 150 атм. Концентрация метана изменялась от 1 до 1,7 % (мол.). Было найдено, что значение произведения $D_{AB}\rho$ уменьшается с плотностью (рис. 11.4).

Берри и Келлер [111] приводят бинарные коэффициенты диффузии для систем H_2-N_2 , $CH_4-C_2H_6$ и $N_2-C_2H_6$ при температурах от 40 до 77 °С и давлениях вплоть до 1000 атм. При значениях приведенных плотностей ниже единицы величина $D_{AB}\rho$ слегка уменьшалась с приведенной плотностью; при более высоких плотностях уменьшение было заметнее. Эти общие тенденции согласуются с указанными выше исследованием Ислама и Страйленда. Обнаружено также слабое влияние состава при высоких давлениях. На рис. 11.5 показано изменение D_{AB} с плотностью для смеси, состоящей из 50 % метана и 50 % этана, при 40 °С. Сплошная линия получена экстраполяцией прямой с наклоном -1 , чтобы показать отклонение значений $D_{AB}\rho$ от единицы при высоких давлениях.

Неясно, как можно наилучшим образом рассчитать бинарные коэффициенты диффузии при высоких давлениях. Когда используются уравнения (11.6.1) или (11.6.2), расчетные значения слишком высоки (см. пример 11.4). До тех пор, пока не станет известным большее количество данных по диффузии в бинарных системах, никакие определенные рекомендации невозможны.

Пример 11.4. Рассчитать коэффициент диффузии в смеси метан—этан при 136,1 атм и 40 °С. Мольная доля метана равна 0,8. При этих условиях экспериментальное значение плотности составляет 0,135 г/см³, а $D_{AB} = 8,4 \cdot 10^{-4}$ см²/с [14].

Решение. Если использовать уравнение (11.6.2), то нужно вычислить значения псевдокритических параметров V_c , P_c и T_c . Простые правила даются уравнениями (4.2.1) и (4.2.2), и, вероятно, любое из них подходит в этом случае. При $T_c(CH_4) = 190,6$ К, $T_c(C_2H_6) = 305,4$ К, $V_c(CH_4) = 99,0$ см³/моль,

¹⁾ Данные о коэффициентах диффузии в системе метан — пропан [238] показывают, что значения D_{AB} зависят от состава, но эти значения были вычислены на основании коэффициентов самодиффузии, а не измерены.

V_c (C_2H_6) = 148 см³/моль, Z_c (CH_4) = 0,288, Z_c (C_2H_6) = 0,285, $M(CH)_4$ = 16,0, $M(C_2H_6)$ = 30,1 имеем:

$$T_{cm} = (0,8) (190,6) + (0,2) (305,4) = 213,6 \text{ К}$$

$$V_{cm} = (0,8) (99,0) + (0,2) (148) = 108,8 \text{ см}^3/\text{моль}$$

$$Z_{cm} = (0,8) (0,288) + (0,2) (0,285) = 0,287$$

$$P_{cm} = (0,287) (82,07) \frac{213,6}{108,8} = 46,2 \text{ атм}$$

$$M_m = (0,8) (16,0) + (0,2) (30,1) = 18,85$$

Тогда

$$\beta = \frac{M_m^{1/2} P_{cm}^{1/3}}{T_{cm}^{5/6}} = \frac{(18,85)^{1/2} (46,2)^{1/3}}{(213,6)^{5/6}} = 0,178$$

$$\rho_r = \frac{\rho V_{cm}}{M_m} = 0,135 \frac{108,8}{18,85} = 0,779$$

$$T_r = \frac{40 + 273}{213,6} = 1,46$$

Следовательно, из уравнения (11.6.2)

$$D_{AB} = \frac{(10,7 \cdot 10^{-5}) (1,46)}{(0,178) (0,779)} = 11,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$$

Рассчитанное значение D_{AB} приблизительно на 30 % выше экспериментального. Конечно, уравнение (11.6.2) не было предназначено для бинарных коэффициентов диффузии, но оно дает приближенные, хотя и явно завышенные расчетные значения.

11.7. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФФУЗИЮ В ГАЗАХ

При низких давлениях, когда можно применять закон идеальных газов, по уравнению (11.3.2) нетрудно установить, что

$$D_{AB} \approx \frac{T^{3/2}}{\Omega_D(T)}; \quad P = \text{const} \quad (11.7.1)$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln D_{AB}}{\partial \ln T} \right)_P = \frac{3}{2} - \frac{\partial \ln \Omega_D}{\partial \ln T} \quad (11.7.2)$$

Марреро и Мэсон [142] показали, что в большинстве случаев величина $(\partial \ln \Omega_D)/(\partial \ln T)$ изменяется от 0 до $-0,5$. Таким образом, D_{AB} меняется пропорционально $T^{3/2}/T^2$. Этот результат согласуется с эмпирическими расчетными методами, упомянутыми в разделе 11.4; например, в эмпирической корреляции Фуллера, Шеттлера и Гиддингса [уравнение (11.4.1)] $D \approx T^{1,75}$. Однако в широких диапазонах температур показатель степени при T изменяется. На рис. 11.6 представлено приблизительное изменение этого показателя в зависимости от приведенной температуры. Он сначала возрастает, а затем уменьшается. Это свидетельствует о том, что большинство эмпирических методов расчета с по-

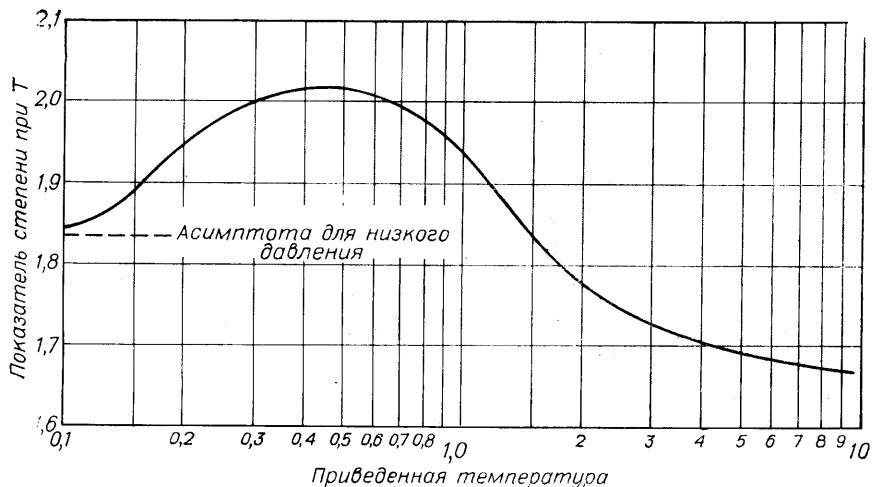


Рис. 11.6. Показатели степени при T для диффузии в газах.
Основано на данных работы [142] с допущением $\varepsilon/k \approx 0.75T_c$.

стоянным показателем степени при T ограничено только их диапазоном применимости. Таким образом, теоретический метод и метод Вильке—Ли будут предпочтительными, если охватывается широкий температурный диапазон.

11.8. ДИФФУЗИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Несколько основных понятий, относящихся к диффузии в многокомпонентных смесях жидкостей (см. раздел 11.13), можно использовать также для газовых смесей. Одной из проблем, связанных с диффузией в жидкостях, является то, что даже бинарные коэффициенты диффузии очень часто зависят от состава. Следовательно, для многокомпонентной смеси жидкостей трудно получить численные значения коэффициентов диффузии, связывающих потоки с концентрационными градиентами.

Для газов коэффициент диффузии D_{AB} чаще всего принимается независимым от состава. При таком приближении многокомпонентная диффузия в газах обычно описывается уравнением Стефана—Максвелла

$$\nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{c_i c_j}{c^2 D_{ij}} \left(\frac{J_j}{c_j} - \frac{J_i}{c_i} \right) \quad (11.8.1)$$

где c_i — концентрация компонента i ; c — концентрация смеси; J_i , J_j — потоки компонентов i и j ; D_{ij} — бинарный коэффициент диффузии в смеси компонентов i и j ; ∇x_i — градиент, выраженный в мольных долях компонента i .

Уравнение (11.8.1) отличается от основного соотношения для бинарной диффузии (11.2.5), но использование в нем обычных бинарных коэффициентов диффузии очень удобно при расчете. Марреро и Мэсон [142] обсуждают многочисленные допущения, касающиеся уравнения (11.8.1).

Попытки инженерного расчета потоков в многокомпонентных системах были немногочисленны. Однако важные и простые граничные случаи часто цитируются. Если растворенный компонент j дифундирует в гомогенной смеси, то $J_j = 0$. При $c_j/c = x_j$ уравнение (11.8.1) приводится к виду

$$\nabla x_i = -J_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{c D_{ij}} \quad (11.8.2)$$

Определение

$$D_{im} \equiv -\frac{J_i}{\nabla x_i} \quad (11.8.3)$$

дает

$$D_{im} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \quad (11.8.4)$$

Это простое соотношение, иногда называемое законом Бланка [18, 142], было выведено для тройных систем, в которых компонент был индикатором [146]. Отклонения от закона Бланка рассматриваются в работе Сандлера и Мэсона [189].

Общая теория диффузии в многокомпонентных газовых смесях изложена Гиршфельдером, Куртисом и Бердом [46, 101]. Методы приближенного вычисления были разработаны Вильке [232]. Проблема диффузии в трехкомпонентных газовых системах была обобщена Тоором [208] и экспериментально проверена Фейрбенксом и Вильке [67], Уолкером, де Хаасом и Вестенбергом [223], Дунканом и Тоором [60]. Этому вопросу посвящены также работы [16, 38, 52, 53, 106, 122, 153, 196, 205].

11.9. ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ: ТЕОРИЯ

Бинарные коэффициенты диффузии в жидкостях определяются уравнениями (11.2.5) или (11.2.7). Поскольку молекулы в жидкости плотно упакованы и большое влияние на них оказывают силовые поля соседних молекул, значения D_{AB} для жидкостей много меньше, чем для газов при низких давлениях, хотя это не обязательно означает, что скорости диффузии в жидкостях будут ниже, поскольку градиенты концентрации могут быть большими.

Теории жидкого состояния для расчета коэффициентов диффузии слишком идеализированы, и ни одна из них не обеспечивает удовлетворительного соотношения для вычисления D_{AB} . Однако иногда форма теоретического уравнения дает хорошую основу для методов предсказания коэффициентов диффузии. Рассматриваемый случай относится к сферическим молекулам большого размера, диффундирующем в разбавленных растворах. Гидродинамическая теория [17, 72] показывает, что при этом

$$D_{AB} = \frac{RT}{6\pi\eta_B r_A} \quad (11.9.1)$$

где η_B — вязкость растворителя; r_A — радиус сферической молекулы растворенного вещества.

Зависимость (11.9.1) называется уравнением Стокса—Эйнштейна. Несмотря на то, что оно было выведено для очень частного случая, многие авторы используют форму $D_{AB}\eta_B/T = f$ (размер молекулы растворенного вещества) как исходную точку разработки корреляций.

Другие модели диффузии в жидкостях основаны на кинетической теории [8, 13, 27, 29, 47, 54, 93, 116, 118, 120, 157], теории абсолютных скоростей [44, 65, 72, 79, 125, 128, 170, 184], статистической механике [12, 13, 114] и других концепциях [21, 56, 105, 117]. Более подробно этот вопрос изложен в обзорных работах [55, 76, 77, 100, 131, 215].

Диффузия в жидких металлах здесь не рассматривается, хотя для нее имеется расчетный метод [173].

11.10. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЯХ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ

Для бинарной смеси растворенного вещества A в растворителе B коэффициент диффузии D_{AB}^0 компонента A, диффундирующего в бесконечно разбавленном растворе A в B, означает, что каждая молекула A находится в среде по су-

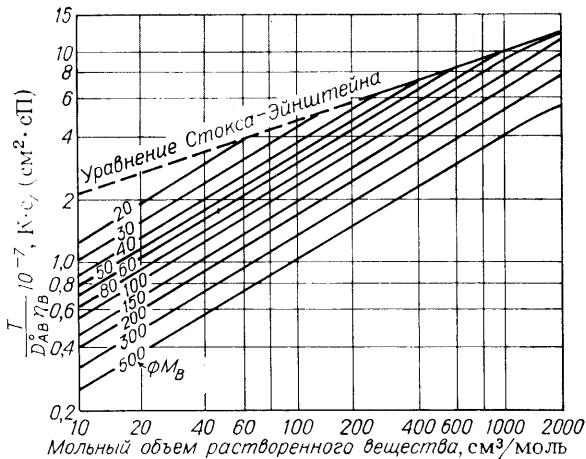


Рис. 11.7. Графическое изображение корреляции Вильке — Ченга для коэффициентов диффузии в разбавленных растворах [233].

ществу чистого В. Однако для инженерных применений D_{AB}^o предполагается величиной, которая представляет собой коэффициент диффузии даже при концентрациях вещества А вплоть до 5 и даже 10 % (мол.).

В этом разделе обсуждаются несколько методов расчета D_{AB}^o ; влияние концентрации на коэффициенты взаимной диффузии рассматривается в разделе 11.11.

Метод Вильке — Ченга [233]. Широко используемая корреляция для D_{AB}^o — метод Вильке — Ченга — является по существу эмпирической модификацией уравнения Стокса — Эйнштейна (11.9.1):

$$D_{AB}^o = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \quad (11.10.1)$$

где D_{AB}^o — коэффициент взаимной диффузии растворенного вещества А в растворителе В при очень низкой концентрации А, см²/с; M_B — молекулярная масса растворителя; T — температура, К; η_B — вязкость растворителя В, сП; V_A — мольный объем растворенного вещества А при его нормальной температуре кипения, см³/моль; Φ — параметр ассоциации растворителя В, безразмерный.

Значение V_A лучше всего определять при T_b по методам, описанным в разделе 3.14. Если не имеется никаких экспериментальных данных, то нужно использовать аддитивные объемы по Ле Ба, приведенные в табл. 3.11.

Вильке и Ченг рекомендуют принимать значение Φ равным 2,6 для воды в качестве растворителя, 1,9 для метилового спирта, 1,5 для этилового спирта и 1,0 для неассоциированных растворителей. Эти авторы проверили 251 систему растворенное вещество — растворитель; средняя погрешность расчетов составляла около 10 %. Графически уравнение (11.10.1) представлено на рис. 11.7; штриховая линия основана на уравнении (11.9.1), которое, как полагают, дает максимальное значение ординаты при любом значении V_A .

Диффузия газов и органических веществ, растворенных в воде. Вайз и Хафтон [235] измерили коэффициенты диффузии ряда малорастворимых газов в воде и сообщили, что корреляция Вильке — Ченга предсказывает значения D_{AW}^o , которые намного ниже определенных экспериментально (индекс W относится к воде).

Шриер [197] указывает, что Вайз и Хафтон использовали эту корреляцию неправильно, но при пересчете вычисленные ими значения D_{AW}^o оказались все же приблизительно на 25 % ниже. Тем не менее Химмельблau [100] показывает

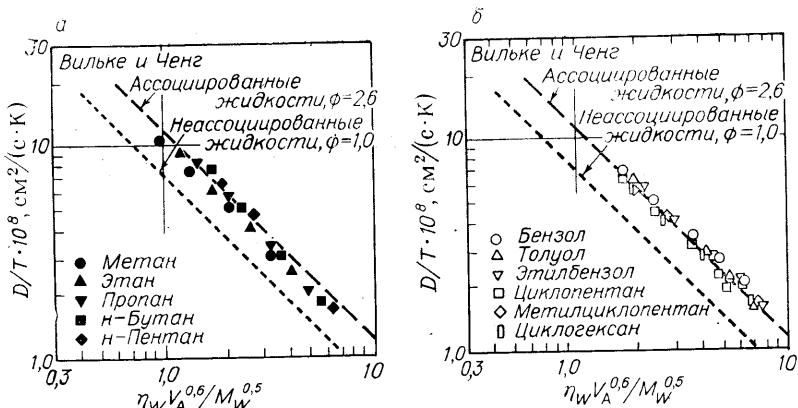


Рис. 11.8. Сравнение корреляции для коэффициентов диффузии в воде и уравнения (11.10.1) [237].

достаточно хорошую согласованность значений, полученных по корреляции Вильке—Ченга, и литературных данных для многих растворов газов в воде. Позже Вайтерспун и Боноли [237] измерили D_{AW}^o для большого числа растворов легких углеводородов в воде в диапазоне температур от 2 до 60 °C, и их экспериментальные данные значительно отличаются от тех, которые сообщались раньше Вайзом и Хафтоном. Новые данные хорошо согласуются с получаемыми по уравнению (11.10.1), что иллюстрируется рис. 11.8, а и б. Гайдук и Лоди [98] недавно опубликовали обзор данных о коэффициентах диффузии 87 различных веществ, растворенных в воде. Они сообщают, что корреляция Вильке—Ченга дает среднюю погрешность 6,9 %; если же параметр ассоциации воды уменьшить с 2,6 до 2,26 средняя погрешность снизится только на 0,4 %.

Диффузия воды в органических растворителях. Оландер [169] отметил, что тогда как корреляция Вильке—Ченга обычно является удовлетворительной для многих растворенных органических веществ, диффундирующих в воде, то в противоположном случае диффузии воды в органическом растворителе пользоваться ею для определения коэффициентов диффузии нельзя. Он нашел, что расчетные значения D_{WB}^o приблизительно в 2,3 раза выше экспериментальных, и отнес эту ошибку за счет того, что вода может диффундировать как тетramer, а следовательно, значение V_W , в уравнении (11.10.1) должно быть умножено на 4; тогда $V_W^{0.6}$ увеличится на 2,3. Это объяснение обсуждает Лусис [135].

Более тщательное исследование диффузии воды в различных органических жидкостях было выполнено Лиссом и Саррамом [124]. Некоторые данные, рассмотренные этими авторами, представлены в табл. 11.3. Выводы сделать трудно. В одних случаях предпочтительнее корреляция Вильке—Ченга, в других модификация, предложенная Оландером. Иногда обе методики неприменимы. Когда растворитель имеет высокую вязкость (триэтиленгликоль или глицерин), корреляцию Вильке—Ченга, вероятно, не стоит выбирать для расчета.

Диффузия в органических системах. Колдуэлл и Бабб [25] предположили, что для систем, содержащих ароматические углеводороды, параметр ассоциации, входящий в корреляцию Вильке—Ченга, может быть принят равным 0,7. Амордам и Ладдха [5] измерили коэффициенты диффузии при бесконечном разбавлении для 25 различных систем и нашли, что значения, рассчитанные с параметрами ассоциации Φ , рекомендованными Вильке и Ченгом, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Для алканов (гексан и гептан), диффундирующих в гексаноле или гептаноле, метод Вильке—Ченга давал плохие результаты, если только значение параметра ассоциации не было выше 1,5 [159]. Гайдук и Бакли [95] предположили, что показатель степени 0,6 при V_A в уравнении

ТАБЛИЦА 11.3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений коэффициентов диффузии воды в органических растворителях

Температура $\sim 25^{\circ}\text{C}$, содержание воды $<1\%$ (мол.).

Растворитель	Коэффициент диффузии $\times 10^6$, см 2 /с		
	эксперимен- тальное значение	по методу Вильке и Ченга ¹⁾ [уравнение (11.10.1)]	по методу Оландера (значение по методу Вильке— Ченга, делен- ное на 2,3)
Метиловый спирт	1,75	4,35	1,89
Этиловый спирт	1,24	2,75	1,20
н-Пропиловый спирт	0,61	1,61	0,50
Изопропиловый спирт	0,38	1,18	0,51
н-Бутиловый спирт	0,56	1,26	0,55
Изобутиловый спирт	0,30	0,67	0,29
Бензиловый спирт	0,37	0,60	0,26
Этиленгликоль	0,18	0,14	0,061
Триэтиленгликоль	0,19	0,35	0,15
Глицерин	0,0083	0,0024	0,0010
Ацетон	4,56	8,80	3,72
Фурфурол	0,90	2,24	0,97
Этилацетат	3,20	7,48	3,25
Анилин	0,70	0,82	0,36
н-Гексадекан	3,76	1,63	0,71
н-Бутилацетат	2,87	6,12	2,66
н-Масляная кислота	0,79	2,53	1,10
Толуол	6,19	6,63	2,88
Дихлорметан	6,53	8,64	3,75
1,1,1-Трихлорэтан	4,64	5,65	2,46
Трихлорэтилен	8,82	7,87	3,42
Нитробензол	2,80	2,29	1,00
Пиридин	2,73	3,83	1,6

¹⁾ Параметр ассоциации был принят равным 1,9 для CH_3OH , 1,5 для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 1,2 для пропилового спирта и 1,0 для других растворителей.

(11.10.1) слишком мал и корреляция обеспечит лучшие результаты, если увеличить его приблизительно до 0,7.

Пример 11.5. Рассчитать значение D_{AB}° адипиновой кислоты, диффундирующую в метиловом спирте, при 30°C . Вязкость метилового спирта при этой температуре составляет 0,514 сП, а мольный объем адипиновой кислоты при нормальной температуре кипения равен 173,8 см 3 /моль. Молекулярная масса метилового спирта $M = 32,04$.

Решение. По уравнению (11.10.1) с $\Phi = 1,5$

$$D_{AB}^{\circ} = (7,4 \cdot 10^{-8}) \frac{[(1,5)(32,04)]^{1/2} (303,2)}{(0,514)(173,8)^{0,6}} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Экспериментальное значение $1,38 \cdot 10^{-5}$ см 2 /с [5].

Гайдук и др. [96] сообщают о плохом соответствии расчетных и экспериментальных значений коэффициентов диффузии при бесконечном разбавлении пропана в различных органических растворителях. Согласованность начинает все более ухудшаться по мере того как возрастает вязкость растворителя. Этот случай иллюстрируется примером 11.6.

Пример 11.6. Используя корреляцию Вильке—Ченга, определить коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении пропана в хлорбензоле, если

температура равна 0 °С. $M_B = 112,56$ (хлорбензол), $\eta = 1,05$ сП (хлорбензол), $V_A = 74,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ (пропан), $T = 273$ К, $\Phi = 1,0$.

Решение. По уравнению (11.10.1)

$$D_{AB}^\circ = (7,4 \cdot 10^{-8}) \frac{(112,56)^{1/2} (273)}{(1,05) (74,5)^{0,6}} = 1,54 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Экспериментальное значение $2,77 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [96].

Корреляция Вильке—Ченга может быть модифицирована для диффузии воды, спиртов и других растворенных веществ в моногидроксильных спиртах [138].

Корреляция Шайбеля. Шайбель [192] предложил модифицировать соотношение Вильке—Ченга исключением параметра ассоциации Φ :

$$D_{AB}^\circ = \frac{KT}{\eta_B V_A^{1/3}} \quad (11.10.2)$$

Значение K определяется по уравнению

$$K = (8,2 \cdot 10^{-8}) \left[1 + \left(\frac{3V_B}{V_A} \right)^{2/3} \right] \quad (11.10.3)$$

за исключением: воды как растворителя, если $V_A < V_B$, то $K = 25,2 \cdot 10^{-8}$; бензола как растворителя, если $V_A < 2V_B$, то $K = 18,9 \cdot 10^{-8}$, и других растворителей, если $V_A < 2,5V_B$, то $K = 17,5 \cdot 10^{-8}$.

Корреляция Редди — Дорэсвейми [183]. В эту корреляцию параметр ассоциации тоже не включен и

$$D_{AB}^\circ = \frac{K' M_B^{1/2} T}{\eta_B (V_A V_B)^{1/3}} \quad (11.10.4)$$

где $K' = 10 \cdot 10^{-8}$ при $\frac{V_B}{V_A} \leqslant 1,5$ и $K' = 8,5 \cdot 10^{-8}$ при $\frac{V_B}{V_A} \geqslant 1,5$.

Редди и Дорэсвейми нашли, что средняя погрешность расчета по их корреляции меньше 20 % для 96 бинарных систем и даже для такого сложного случая, когда вода является растворенным веществом, коэффициенты диффузии предсказываются с ошибкой в пределах 25 %.

Пример 11.7. Используя модификации уравнения Вильке—Ченга, предложенные Шайбелем и Редди с Дорэсвейми, рассчитать коэффициент диффузии бромбензола при бесконечном разбавлении в этилбензоле, когда температура равна 7,3 °С. Экспериментальное значение $1,44 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [183].

Решение. По табл. 3.12 значение V_A для бромбензола составит $120 \text{ см}^3/\text{моль}$. Для этилбензола по табл. 3.11 $V_B = (6) (\text{C}) + (10) (\text{H}) + (\text{шестичленное кольцо}) = (6) (14,8) + (10) (3,7) - 15,0 = 110,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Вязкость этилбензола при 7,3 °С равна приблизительно 0,81 сП, а $M = 106,2$.

Корреляция Шайбеля. Поскольку $V_A < 2,5V_B$, значение $K = 18,9 \cdot 10^{-8}$. По уравнению (11.10.2)

$$D_{AB}^\circ = \frac{(18,9 \cdot 10^{-8}) (280,5)}{(0,81) (110,8)^{1/3}} = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Корреляция Редди—Дорэсвейми. Так как $V_B/V_A < 1,5$, значение $K' = 10 \cdot 10^{-8}$. Тогда по уравнению (11.10.4)

$$D_{AB}^\circ = \frac{(10 \cdot 10^{-8}) (106,2)^{1/2} (280,5)}{(0,81) [(120) (110,8)]^{1/3}} = 1,51 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Результаты обоих расчетов находятся в приемлемом соответствии с экспериментальным значением. Вильке—Ченга для этого случая дает $D_{AB}^\circ = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

В общем, большинство исследователей находят, что соотношения Вильке—Ченга, Шайбеля и Редди — Дорэсвейми предсказывают почти аналогичные зна-

чения коэффициента диффузии при бесконечном разбавлении, за исключением, пожалуй, случая, когда растворяемым веществом является вода (тогда предпочтительнее использовать корреляцию Редди—Дорэсвейми).

Корреляция Лусиса—Ратклифа. Для расчета коэффициента взаимной диффузии при бесконечном разбавлении Лусис и Ратклиф [137] предложили уравнение,

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{(8,52 \cdot 10^{-8}) T}{\eta_B V_B^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1/3} + \frac{V_B}{V_A} \right] \quad (11.10.5)$$

которое подобно по форме соотношению Редди—Дорэсвейми, хотя молекулярная масса растворителя в него не включена. Авторы сообщают, что при широкой проверке их уравнения погрешности были меньше, чем в методе Вильке—Ченга, при этом для расчета не был необходим параметр ассоциации. Для воды, как растворенного вещества, была найдена приемлемой гипотеза Олендера, т. е. V_W следовало увеличить в четыре раза. Кроме того, для кислот, диффундирующих в инертных растворителях, мольный объем нужно было удваивать, так как предполагалось, что большинство кислот диффундирует как димеры. Уравнение, (11.10.5) не рекомендуется для диффузии растворенных веществ в воде. Гайдук и Ченг [97] показали, что большие ошибки могут возникнуть при использовании этого уравнения для диффузии веществ, молекулы которых невелики (например, этана), в растворителях с высокой молекулярной массой (например, в додекане); однако хорошее прогнозирование значений коэффициентов диффузии отмечается Лоу [130] для систем алкан—алкан.

Корреляция Кинга, Хсу и Мао [121]. Кинг и др. предположили, что

$$D_{AB}^{\circ} = 4,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{T}{\eta_B} \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1/6} \left(\frac{\Delta H_{vB}}{\Delta H_{vA}} \right)^{1/2} \quad (11.10.6)$$

где ΔH_v выражено в кал/моль.

Уравнение (11.10.6) неприменимо для диффузии газов в растворителях с высокой вязкостью (рекомендуемый предел $D_{AB}^{\circ} \eta_B / T = 1,5 \cdot 10^7$ сП·см²/(с·К)); кроме того, оно не точно для диффузии в водных системах.

Корреляция Гайдука—Лоди. Для коэффициентов диффузии неэлектролитов при бесконечном разбавлении в воде Гайдук и Лоди [98] разработали корреляцию, очень похожую на ту, которую раньше предложили Отмер и Текер [172]

$$D_{AW}^{\circ} = 13,26 \cdot 10^{-5} \eta_W^{-1,14} V_A^{-0,589} \quad (11.10.7)$$

где η_W — вязкость воды, сП; V_A — мольный объем растворенного вещества при нормальной температуре кипения, см³/моль; D_{AW}° — бинарный коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении, см²/с.

При выводе уравнения (11.10.7) Гайдук и Лоди использовали данные, опубликованные лишь после 1950 г. Средняя погрешность, о которой они сообщают, составляет только 5,9 %. Авторы утверждают, что результаты расчета были такими же, как и при использовании соотношения Вильке—Ченга (11.10.1), когда параметр ассоциации воды принимался равным 2,26.

Пример 11.8. Рассчитать коэффициент диффузии этилацетата в воде при 20 °C, используя корреляцию Гайдука—Лоди.

Решение. При 20 °C вязкость воды $\eta_W = 1,002$ сП, а мольный объем этилацетата при нормальной температуре кипения равен 106 см³/моль. По уравнению (11.10.7) $D_{AW}^{\circ} = (13,26 \cdot 10^{-5}) (1,002)^{-1,14} (106^{-0,589}) = 0,85 \cdot 10^{-5}$ см²/с.

Экспериментальное значение составляет $(1,0 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$ см²/с [127].

Графически корреляция Гайдука—Лоди представлена на рис. 11.9. Предсказываемые коэффициенты диффузии становятся чувствительными к мольному объему растворенного вещества при низких его значениях.

Предложен также ряд других корреляций коэффициента диффузии при бесконечном разбавлении, но они либо менее точны, либо менее удобны, чем рассмотренные выше [1, 21, 25, 55, 56, 65, 70, 72, 108, 114—116, 177, 198, 213, 217].

Влияние вязкости растворителя. В большинстве расчетных методов, описанных выше в этом разделе, предполагается, что D_{AB}° изменяется обратно пропорционально вязкости растворителя [см. например, уравнение (11.10.1)]. Эта

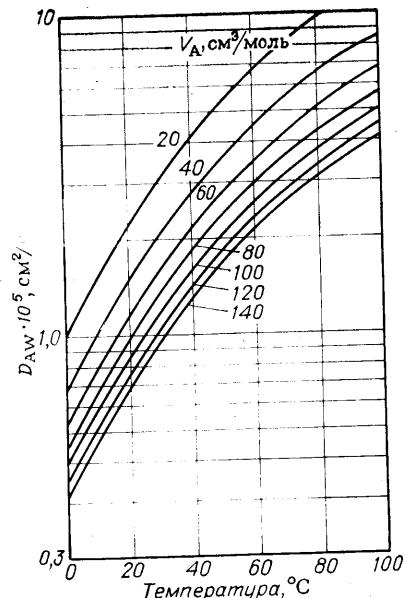
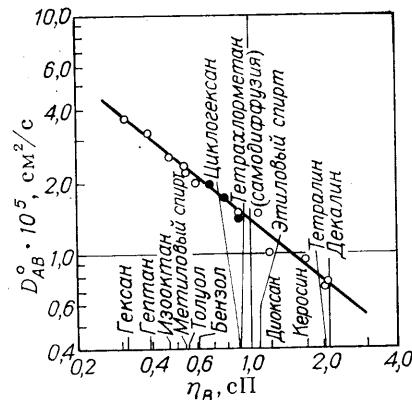


Рис. 11.9. Корреляция Гайдука — Лоди коэффициентов диффузии в бесконечно разбавленных водных растворах.

Рис. 11.10. Коэффициенты диффузии тетрахлорметана при бесконечном разбавлении [97].



обратная пропорциональная зависимость проистекает из уравнения Стокса — Эйнштейна для больших (сферических) молекул, диффундирующих, через сплошной растворитель (небольшие молекулы). Если, однако, растворитель является вязким, может возникнуть законный вопрос, применимы ли эти простые соотношения. Дэвис и др. [49] установили, что для двуокиси углерода, которая относится к вязким растворителям, $D_{AB} \eta_{AB}^{0.45} \approx \text{const}$ в диапазоне η_B от 1 до 27 сП. Те же авторы указывают, что в 1930 г. Арнольд [10] предложил эмпирическую расчетную методику, в которой $D_{AB} \propto \eta^{-0.5}$. Гайдук и Чэнг [97] более широко исследовали влияние вязкости растворителя на D_{AB} и для неводных систем предложили зависимость

$$D_{AB}^o = A \eta_B^q \quad (11.10.8)$$

где A и q — особые константы для данного раствора.

На рис. 11.10 в логарифмической системе координат коэффициенты диффузии тетрахлорметана (четыреххлористого углерода) представлены как функция вязкости растворителя. Совершенно очевидна применимость уравнения (11.10.8). Гайдук и Чэнг [97] приводят значения A и q для ряда растворов. Грубая корреляция между A и q показывает, что для растворимых веществ с более низкими коэффициентами диффузии значения D_{AB}^o заметно изменяются с вязкостью растворителя (или температурой). На рис. 11.11 представлены данные о диффузии CO_2 в различных растворителях. Диапазон вязкостей растворителей довольно велик, но корреляция для органических растворителей неплохая. На рисунке приведены также данные для воды [100]. Они изображаются прямой, которая располагается значительно ниже линии для органических растворителей и имеет наклон, близкий к -1 . Хисс и Касслер [102] измерили коэффициенты диффузии n -гексана и нафталина в углеводородах в диапазоне вязкостей от 0,5 до 5000 сП и сообщают, что $D_{AB}^o \propto \eta_B^{-2/3}$, а Гайдук и др. [96] нашли для метана, этана и пропана $D_{AB}^o \propto \eta_B^{-0.545}$. Предельные коэффициенты диффузии n -гептана и декана в различных алканах и алкановых спиртах были измерены Моором и Уеллеком [159]. При коррелировании своих данных предложенным выше способом

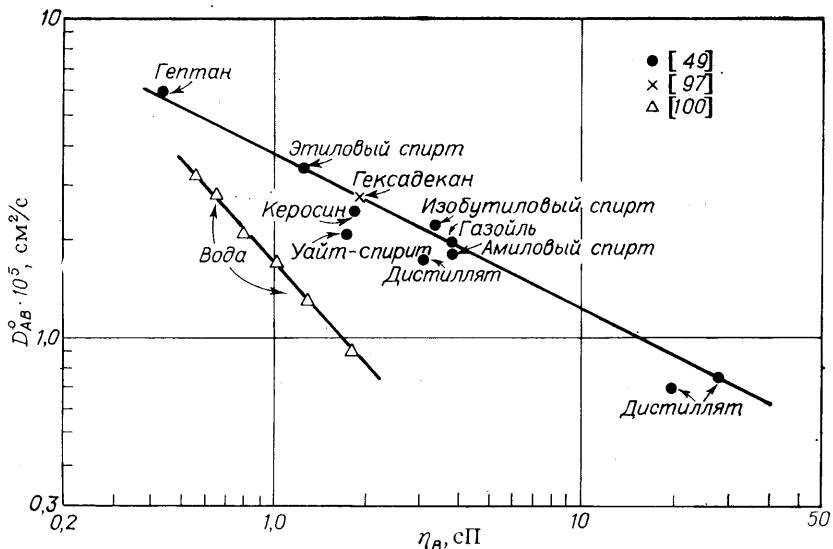


Рис. 11.11. Коэффициенты диффузии при бесконечном разбавлении двуокиси углерода в различных растворителях.

бом [уравнением (11.10.8)] эти авторы обнаружили, что для указанных растворяемых веществ были необходимы различные значения A и B в зависимости от того, алканом или спиртом являлся растворитель.

Эти и другие исследования [72, 136, 226] ясно показывают, что в широком диапазоне температур или вязкостей растворителя простые эмпирические корреляции, представленные выше, неадекватны. Коэффициент диффузии уменьшается не пропорционально возрастанию вязкости растворителя, а $D_{AB}^{\circ} \propto \eta_q^q$, где значение q различно (обычно от $-0,5$ до -1).

Обсуждение и рекомендации: коэффициенты диффузии в жидкостях. Водные растворы неэлектролитов. Проверены методы Вильке—Ченга, Шайбеля, Гайдука—Лоди, Редди—Дорэсвейми и Кинга—Хсу—Мао. Обнаружено, что два последних метода менее точны. Результаты расчетов по первым трем методам приведены в табл. 11.4. Для водных растворов все они могут быть сведены к форме

$$D_{AW}^{\circ} = f(T, V_A)$$

Эта корреляция представлена на рис. 11.12 для значений $V_A = 20, 60$ и $140 \text{ см}^3/\text{моль}$. За исключением случаев низких V_A , очевидно, что все методы предсказывают почти одинаковые значения D_{AW}° при определенной температуре. В пределах разброса данных, приведенных в табл. 11.4, ясно, что любой из трех

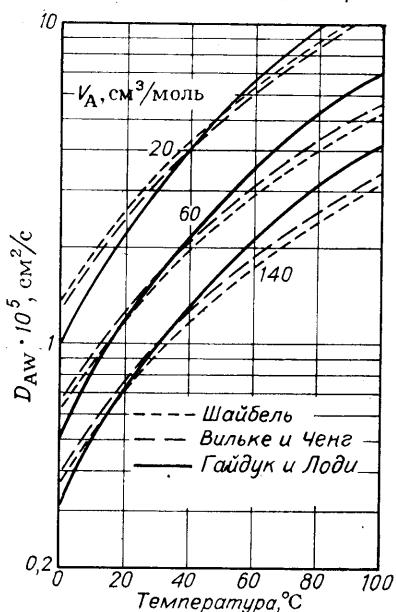


Рис. 11.12. Сравнение методов расчета коэффициентов диффузии в водных растворах при бесконечном разбавлении.

ТАБЛИЦА 11.4. Коэффициенты диффузии в водных растворах при бесконечном разбавлении ¹⁾

Растворяющее вещество	$T, ^\circ\text{C}$	Экспериментальное значение $D_{AW} \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	Литература	Погрешность расчета ²⁾ по методу		
				Вильке—Ченга [уравнение (11.10.1)]	Шайбеля [уравнение (11.10.2)]	Гайдука—Лоди [уравнение (11.10.7)]
Водород	25	4,8	[222]	—28	—28	—34
Кислород	25	2,41	[222]	0,4	3,7	—7,0
	29,6	3,49 ³⁾	[123]	—21	—19	—27
Азот	29,6	3,47 ³⁾	[123]	—30	—30	—35
Закись азота	25	2,67	[48]	—27	—28	—31
Окись углерода	25	2,00	[222]	2,0	1,5	—5,5
Аммиак	12	1,64	[110]	1,2	4,9	—6,7
Метан	2	0,85	[237]	10	9,4	2,3
	20	1,49	[237]	13	11	4,7
	60	3,55	[237]	15	13	5,0
<i>n</i> -Бутан	4	0,50	[237]	22	12	14
	20	0,89	[237]	12	4,5	5,6
	60	2,51	[237]	—2,4	—9,6	—10
Пропилен	25	1,44	[222]	—5,6	—11	—12
Метилциклопентан	2	0,48	[237]	0	—8,3	—6,3
	10	0,59	[237]	6,8	—1,7	0
	20	0,85	[237]	0	—7,1	—5,9
	60	1,92	[237]	7,3	0	—1,0
Бензол	2	0,58	[237]	—6,9	—14	—14
	10	0,75	[237]	—5,3	—12	—12
	20	1,02	[237]	—6,9	—13	—12
	60	2,55	[237]	—8,6	—16	—16
Этилбензол	2	0,44	[237]	—2,3	—9,1	—9,1
	10	0,61	[237]	—6,6	—13	—13
	20	0,81	[237]	—6,2	—12	—11
	60	1,95	[237]	—4,6	—10	—12
Метиловый спирт	15	1,26	[113]	7,1	4,0	0
Этиловый спирт	10	0,84	[113]	12	6,0	4,5
	15	1,00	[110]	11	4,0	3,0
	25	1,24	[87, 113]	18	11	10
<i>n</i> -Пропиловый спирт	15	0,87	[113]	4,6	—2,3	—2,3

Растворяющее вещество	$T, ^\circ\text{C}$	Экспериментальное значение $D_{AW} \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	Литература	Погрешность расчета ²⁾ по методу		
				Вильке—Ченга [уравнение (11.10.1)]	Шайбеля [уравнение (11.10.2)]	Гайдука—Лоди [уравнение (11.10.7)]
Изоамиловый спирт	15	0,69	[110]	1,4	-4,3	-4,3
Аллиловый спирт	15	0,90	[110]	6,7	0	1,1
Бензиловый спирт	20	0,82	[73]	-1,2	-7,3	-6,1
Этиленгликоль	20	1,04	[73]	14	7,7	7,7
	25	1,16	[23]	31	10	10
	40	1,71	[23]	14	7,0	6,4
	55	2,26	[23]	17	10	8,0
	70	2,75	[23]	26	18	14
Глицерин	15	0,72	[110]	15	6,9	8,3
Уксусная кислота	20	1,19	[127]	2,5	-3,4	-4,2
Шавелевая кислота	20	1,53	[110]	-28	-33	-33
Бензойная кислота	25	1,21	[34]	-25	-30	-29
Этилацетат	20	1,00	[127]	-10	-16	-15
Мочевина	20	1,20	[110]	5,0	-1,7	-2,5
	25	1,38	[132]	4,3	-1,4	-2,9
Диэтиламин	20	0,97	[127]	-10	-14	-14
Ацетонитрил	15	1,26	[110]	-10	-15	-16
Анилин	20	0,92	[127]	-4,3	-11	-10
Фурфурол	20	1,04	[127]	-7,7	-14	-13
Пиридин	15	0,58	[110]	33	24	26
Винилхлорид	25	1,34	[98]	3,0	-3,0	-3,7
	50	2,42	[98]	0,8	-5,4	-7,0
	75	3,67	[98]	3,5	-3,0	-6,5
Средняя погрешность				10,7	10,6	11,1

¹⁾ Когда было возможно, использовались экспериментальные значения мольного объема при нормальной температуре кипения. Если такой возможности не было, объемы рассчитывались по составляющим, предложенным Ле Ба (табл. 3.11). При вычислении D_{AW} по методу Вильке—Ченга параметр ассоциации был принят равным 2,6 в тех случаях, когда рекомендуется именно это значение Ф. Гайдук и Лоде сообщают, что средняя погрешность расчета по их методу была меньше, если $\Phi = 2,26$.

²⁾ Погрешность = [(расч.—эксп.)/эксп.] 100%.

³⁾ Эти значения кажутся сомнительными.

ТАБЛИЦА 11.5. Коэффициенты диффузии в органических жидкостях при бесконечном разбавлении

Растворимое вещество А	Растворитель В	$T, {}^{\circ}\text{C}$	Экспериментальное значение $D, AW \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{с}$	Литература	Погрешность расчета ¹⁾ по методу				
					Вильке и Ченга ²⁾ [Уравнение (11.10.1)]	Шайбеля [Уравнение (11.10.2)]	Редди и Доресвами [Уравнение (11.10.4)]	Лусиса и Ратклифа [Уравнение (11.10.5)]	Кинга, Хсу и Мао [Уравнение (11.10.6)]
Ацетон	Хлороформ	25	2,35	[86]	39	-3,8	33	18	5,1
		40	2,90	[86]	39	-3,4	33	3,4	5,5
Бензол		15	2,51	[113]	0,4	-27	1,2	-15	-19
		25	2,89	[190, 191]	-1,0	-27	0,5	-16	-19
<i>n</i> -Бутилацетат		40	3,55	[190, 191]	-0,3	-27	1,4	-15	-19
		55	4,25	[190, 191]	-1,9	-28	-0,5	-17	-20
Этиловый спирт		25	1,71	[181]	27	5,3	46	8,2	14
		15	2,20	[113]	53	-1,4	16	32	-10
Диэтиловый эфир		15	2,07	[113]	15	-14	19	-2,9	4,3
		25	2,13	[190, 191]	27	-5,1	32	7,5	15
Этилацетат		25	2,15	[6]	26	-5,1	31	6,6	14
		25	2,02	[181]	34	1,0	40	13	9,9
Метилэтилкетон	Бензол	25	2,13	[181]	34	-1,4	36	14	8,0
Уксусная кислота		25	2,09	[33]	26	11	13	35	-3,3
Анилин		25	1,96	[179]	-3,1	-1,5	-0,5	-1,5	-9,7
Бензойная кислота		25	1,38	[33]	25	32	35	32	8,0
Бромбензол		7,5	1,45	[203]	-10	-7,6	-6,2	-5,5	-6,9
Циклогексан		25	2,09	[190, 191]	-12	-9,6	-7,6	-7,2	0,5
Этиловый спирт		40	2,65	[190, 191]	-11	-8,3	-6,4	-6,0	1,9
		60	3,45	[190, 191]	-7,0	-4,2	-2,1	-1,6	6,8
Муравьиная кислота		15	2,25	[113]	3,1	-11	-23	3,6	-22
		25	2,28	[33]	40	13	-2,2	54	22
<i>n</i> -Гептан		25	2,10	[26]	-28	-20	-18	-23	-7,6
		45	2,75	[26]	-24	-15	-13	-19	-2,2
Метилэтилкетон		65	3,65	[26]	-12	-13	-11	-18	-0,5
		80,1	4,25	[26]	-19	-9,8	-8,0	-15	3,2
Кислород		30	2,09	[5]	7,1	5,3	7,6	14	11
		29,6	2,89	[123]	72	18	2,4	>100	>100

Нафталин	7,5	1,19	[203]	-9,2	1,7	3,4	-3,4	0
Толуол	25	1,85	[190, 191]	-1,1	2,3	4,5	4,5	8,3
	40	2,39	[190, 191]	-2,1	1,5	3,6	4,0	7,3
1,2,4-Трихлорбензол	7,5	1,34	[203]	-18	-9,0	-6,7	-13	-7,5
Винилхлорид	7,5	1,77	[203]	5,6	-6,8	-5,1	13	9,0
Уксусная кислота	Ацетон	15	2,92	[15]	39	31	61	16
		25	3,31	[33]	37	29	59	34
		40	4,04	[233]	33	25	61	11
Бензойная кислота		25	2,62	[33]	13	29	32	6,8
Муравьиная кислота	25	3,77	[33]	56	31	13	85	44
Нитробензол	20	2,94	[183]	0,7	12	14	17	1,4
Вода	25	4,56	[169]	3)	40	22	>100	1,1
Бромбензол	<i>n</i> -Гексан	7,3	2,60	[233]	16	6,1	8,5	19
Тетрахлорметан		25	3,70	[88]	8,6	-2,2	0	21
Додекан		25	2,73	[217]	-13	-1,5	0,7	-2,2
<i>n</i> -Гексан		25	4,21	[139]	-16	-20	-18	17
Метилэтилкетон	30	3,74	[5]	23	5,9	8,3	39	24
Пропан	25	4,87	[96]	6,0	-15	-25	22	24
Толуол	25	4,21	[33]	-6,9	-15	-13	0	
Амиловый спирт	Этиловый спирт	20	0,98	[110]	15	4,1	4,1	4,1
Изоамиловый спирт		20	0,81	[110]	1,2	4,9	4,9	12
Бензол		25	1,81	[138]	-40	-41	-41	-31
Бромоформ		20	0,97	[207]	-2,1	-5,1	-5,1	7,2
Камфара	20	0,70	[110]	-14	-10	-10	-8,5	
Двуокись углерода	17	3,2	[110]	-48	-62	-68	-49	
Глицерин	20	0,51	[110]	90	82	82	90	29
Иод	25	1,32	[33]	-1,5	-12	-12	-2,3	-17
Иодбензол	20	1,00	[110]	-19	-16	-16	-18	-8
Кислород	29,6	2,64	[123]	1,0	-32	-42	4,5	38
Пиридин	20	1,10	[110]	-17	-18	-18	-18	-8,2
Мочевина	12	0,54	[110]	>100	70	70	>100	
Вода	25	1,24	[124]	3)	47	24	>100	17
Тетрахлорметан	25	1,50	[138]	-29	-31	-31	-29	-16
Адипиновая кислота	<i>n</i> -Бутиловый спирт	30	0,399	[5]	5,5	5,3	10	3,2
Бензол		25	0,988	[138]	-48	-55	-53	-49
Дифенил		25	0,627	[138]	-44	-44	-41	-45

Продолжение

Растворимое вещество A	Растворитель B	T, °C	Экспериментальное значение $D^{\circ} \text{AW} \cdot 10^5$, см ² /с	Литература	Погрешность расчета ¹⁾ по методу				
					Вильке и Ченга ²⁾ [уравнение (11.10.1)]	Шайбеля [уравнение (11.10.2)]	Редди и Дорзесвейми [уравнение (11.10.2)]	Лусиса и Ратклифа [уравнение (11.10.5)]	Кинга, Хсу и Мао [уравнение (11.10.6)]
Масляная кислота		30	0,512	[5]	6,8	-6,3	-2,3	3,7	8,6
n-Дихлорбензол		25	0,817	[138]	-49	-52	-50	-51	-39
Метиловый спирт		30	0,59	[138]	66	13	1,7	71	28
Олеиновая кислота		30	0,251	[5]	1,1	7,6	31	5,6	51
Пропан		0	1,02	[96]	-73	-78	-77	-73	-63
		25	1,57	[15]	-61	-69	-68	-62	-48
n-Пропиленовый спирт		30	0,40	[138]	65	35	40	63	57
Винная кислота		30	0,405	[5]	12	8,6	13	9,3	
Вода		25	0,56	[138]	³⁾	35	21	>100	24
Уксусная кислота	Этилацетат	20	2,18	[198]	68	28	23	74	27
Ацетон		20	3,18	[198]	2,5	-17	-6,6	7,5	-1,6
Этилбензол		20	1,85	[198]	7,6	8,1	22	11	19
Метилэтилкетон		30	2,93	[5]	16	-1,0	12	19	17
Нитробензол		20	2,25	[198]	9,3	0	13	12	1,3
Вода		25	3,20	[124]	³⁾	39	34	>100	11
Бензол	n-Гептан	25	3,40	[26]	7,4	-14	-24	13	4,4
		45	4,40	[26]	5,0	-16	-25	11	2,3
		65	6,05	[26]	-4,1	-23	-31	1,0	6,6
		98,4	8,40	[26]	3,1	-17	-26	8,4	0
Средняя погрешность					23,2	19,5	21,3	28,6	16,6

полезных указанных методов приводят к значениям D_{AB}° с погрешностью от 10 до 15 %.

Соотношение Гайдука—Лоди (11.10.7) просто в использовании и рекомендуется нами; уравнение Вильке—Ченга (11.10.1) дает подобные же результаты, если Φ для воды принимается равным 2,26.

Органические растворители. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии жидкостей при бесконечном разбавлении в восьми различных растворителях приведены в табл. 11.5. Там же указаны погрешности расчета D_{AB}° по пяти методам.

Для растворенных веществ, диффундирующих в органических растворителях, здесь рекомендуется метод Шайбеля [уравнение (11.10.2)]. Средние погрешности расчета по этому методу меньше 20 %. Заметим, что температурный диапазон приведенных данных распространяется на 0—100 °C. Наибольшие погрешности соответствуют температурам между 15 и 30 °C. Для воды, диффундирующими в органических растворителях, значения D_{AB}° могут быть вычислены по методу Вильке—Ченга и разделены на 2,3. (см., однако, табл. 11.3).

Относительные достоинства отдельных методов расчета, исходя из их погрешностей, указанных в табл. 11.4 и 11.5, едва ли изменятся, если использовать другие опубликованные данные. Перечень значений коэффициентов диффузии, хотя и более обширный, будет лишь частью имеющихся в литературе данных и не может быть достаточно представительным. Не было предпринято никаких попыток критически исследовать экспериментальные методики определения значений D_{AB}° , отобранных для табл. 11.4 и 11.5, а они тоже могут привносить значительную ошибку.

В этом разделе не было рассмотрено ни одного метода расчета коэффициентов самодиффузии и коэффициентов диффузии индикатора. Для заинтересованного читателя укажем несколько литературных источников, касающихся этого вопроса: [56, 58, 64, 87, 117, 128, 211, 214, 216, 219].

11.11. КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ЖИДКОСТЕЙ

В разделе 11.2 предполагалось, что коэффициент диффузии D_{AB} может быть пропорционален $[(\partial \ln a)/(\partial \ln x)]_T, p$ в бинарной смеси (a — активность, x — мольная доля). На основании уравнения Гиббса—Дюгема величина $[(\partial \ln a)/(\partial \ln x)]$ будет одинаковой, независимо от того, для какого компонента — А или В — она записывается. Для разбавленных растворов ее значение равно единице (раздел 11.10). Определение

$$D'_{AB} \equiv \frac{D_{AB}}{[(\partial \ln a)/(\partial \ln x)]_{T, P}} \quad (11.11.1)$$

означает, что коэффициент диффузии D'_{AB} , по-видимому, менее чувствителен к составу, чем D_{AB} .

Различные модели жидкости показывают, как D'_{AB} может изменяться с мольной долей; например уравнение Даркена [46, 47] дает

$$\frac{D'_{AB}}{D_A^{**}x_A + D_B^{**}x_B} = 1,0 \quad (11.11.2)$$

где D_A^{**} и D_B^{**} — коэффициенты диффузии индикатора при x_A и x_B .

Маккелл и Дуглас [140] проверили эту гипотезу на четырех бинарных смесях; их результаты представлены на рис. 11.13. Очень похожий график приводят Вайнес [220]. Хотя в некоторых случаях уравнение Даркена дает приемлемое представление об изменении D_{AB} с составом, имеется много примеров значительных отклонений. Предполагается, что уравнение Даркена справедливо, кроме ассоциированных соединений, образующих бинарные смеси; эта допустимая ассоциация может учитываться корректирующими коэффициентами. Хардт и др. [89]

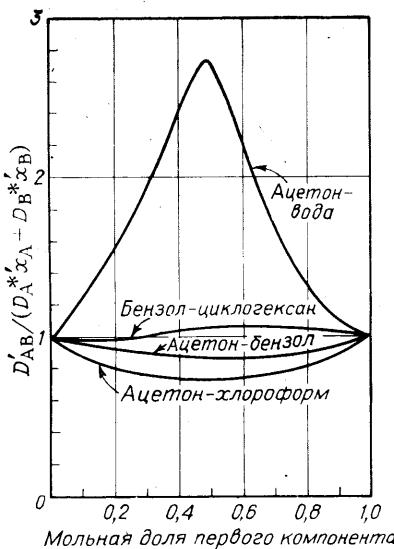
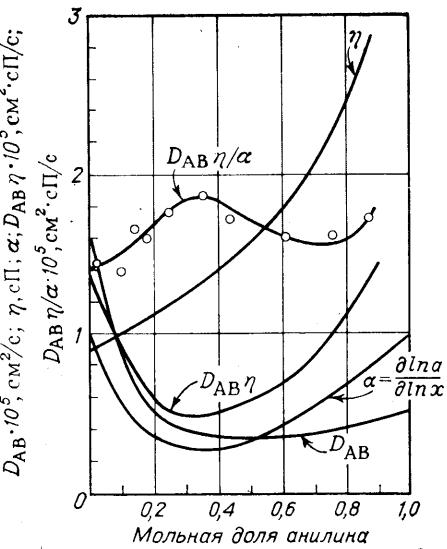


Рис. 11.13. Проверка уравнения Даркена [140].

Рис. 11.14. Коэффициенты диффузии в системе анилин — тетрахлорметан при 25 °C [179].

тоже приводят несколько сравнений экспериментальных значений коэффициентов диффузии и тех, которые могут быть получены по соотношению Даркена; для совершенно неидеальных смесей соответствие было плохим. Для системы *n*-октан — *n*-додекан уравнение Даркена хорошо коррелирует экспериментальные данные [218]. Измерения коэффициентов диффузии в системах толуол — CCl_4 , *n*-гексан — CCl_4 и *n*-гексан — толуол, приведенные Гейем и Дальеном [75], показали, что экспериментальные данные имеют отклонения 4—8 % от рассчитанных по уравнению Даркена. Поскольку ассоциации в этих системах отсутствует, допускалось, что основным фактором, обуславливающим наблюдаемые эффекты, является различие форм молекул. Уравнение Даркена применимо, вероятно, только в пределе, когда оба компонента смеси похожи, например бензол — дифенил или *n*-октан — *n*-декан.

Другая теория предсказывает, что группа $D'_{AB}\eta$ должна быть линейной функцией мольной доли [6, 15, 23]. Вайнес [220] приводит графики, показывающие, что это не является даже приблизительно точным для систем ацетон — вода и ацетон — хлороформ. Рао и Беннет [179] исследовали несколько в значительной степени неидеальных систем и показали, что, хотя группа $D'_{AB}\eta$ не изменяется существенно с составом, никаких определенных тенденций отметить не удалось. Данные для одной из исследованных систем (анилин — тетрахлорметан) представлены на рис. 11.14. В этом случае D_{AB} , η , $\alpha = (\partial \ln a)/(\partial \ln x)$ и $D_{AB}\eta$ изменяются в широких пределах; значение $D_{AB}\eta/\alpha = D'_{AB}\eta$ меняется с составом необычно. Карман и Штайн [30] показали, что этот тип концентрационной зависимости удовлетворителен для почти идеальной системы бензол — тетрахлорметан и для неидеальной системы ацетон — хлороформ, но плохо подходит для смеси этиловый спирт — вода. Галушка и Колвер [86], Ратбун и Бабб [182] тоже проверили эту теорию и получили плохие результаты. Последние авторы предположили, что член $(\partial \ln a)/(\partial \ln x)$ корректирует концентрационную зависимость, и сообщают, что они получали лучшие результаты, если эта производная была возведена в дробную степень. Для ассоциированных систем наилучшим показателем степени



оказалась величина 0,6; для систем с отрицательными отклонениями от закона Рауля рекомендуется показатель степени 0,3.

Вайнес [220] предложил удобный способ коррелирования влияния состава на коэффициент диффузии в жидкости

$$D'_{AB} = (D^{\circ}_{AB})^{x_B} (D^{\circ}_{BA})^{x_A} \quad (11.11.3)$$

и, следовательно, график зависимости $\lg D'_{AB}$ от мольной доли должен быть линейным. Он проиллюстрировал это соотношение на примере многих систем и, за исключением сильно ассоциированных смесей, получил отличные результаты. На рис. 11.15 приведены данные для той же системы анилин—тетрахлорметан, которая раньше была представлена на рис. 11.14. Существует, разумеется, не идеальное, но все же хорошее соответствие с уравнением (11.11.3).

Дальен [57] провел статистическую проверку корреляции Вайнеса. Несмотря на то, что было найдено очень хорошее соответствие расчетных значений экспериментальным данным для идеальных или почти идеальных смесей, имелось несколько случаев, когда не достигалось особой точности для неидеальных, неассоциированных растворов. Другие авторы сообщают, что корреляция Вайнеса является удовлетворительной для бензола и *n*-гептана [26], толуола и метилциклогексана [85], но не для бензола и циклогексана [131].

Соотношение Вайнеса может быть выведено из теории абсолютных скоростей. Тогда логической модификацией этого уравнения будет [125]

$$D'_{AB}\eta = (D^{\circ}_{AB}\eta_B)^{x_B} (D^{\circ}_{BA}\eta_A)^{x_A} \quad (11.11.4)$$

Проверка на 11 системах показала, что результаты, получаемые по этому уравнению почти полностью соответствуют экспериментальным данным. На рис. 11.16 величины $\lg D'_{AB}\eta$ и $\lg D'_{AB}$ представлены как функции состава системы анилин—бензол. Оригинал уравнения Вайнеса хорошо соответствует экспериментальным данным, но все же не так, как уравнение (11.11.4); действительно, в последнем случае значение D'_{AB} по существу постоянно.

Предложено несколько других корреляционных методов. Галушка и Колвер [86] рекомендуют уравнение, которое связывает D'_{AB} с составом, но требует знания D°_{AB} , D°_{BA} , вязкостей растворенного вещества, растворителя и смеси, а также мольных объемов растворителя и растворенного вещества. При проверке на семи сильно неидеальных бинарных смесях их уравнение в пяти случаях коррелирует экспериментальные данные лучше, чем соотношение Вайнеса. Ратклифф и Холдкрофт [180] предположили, что для диффузии газов в электролитах может быть применен закон Генри с целью модификации коэффициента диффузии, поскольку вязкость раствора изменяется с концентрацией электролита.

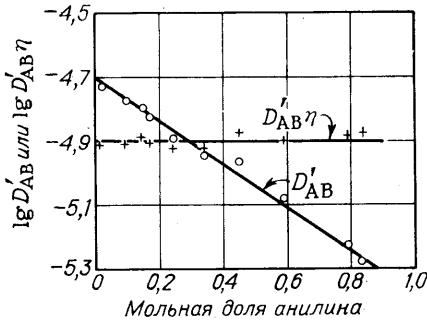
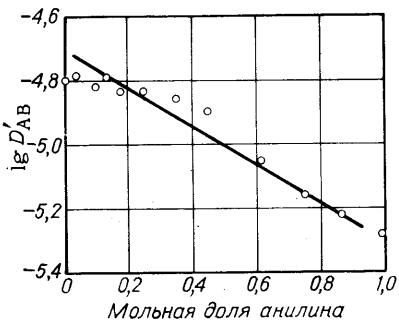


Рис. 11.15. График Вайнеса для системы анилин — тетрахлорметан при 25 °C.

Рис. 11.16. График Вайнеса для системы анилин — бензол (D'_{AB} выражено в $\text{см}^2/\text{с}$; η — в сП).

Данные взяты из работы [179].

Андерсон [8] нашел, что для концентрационного влияния на коэффициенты диффузии макромолекул важное значение имеет объемная доля растворенного вещества. Для гемоглобина или серного альбумина, дифундирующего в растворах солей

$$\frac{D_{AB}}{D_{AB}^{\circ}} = (1 - \Phi)^{6,5} \quad (11.11.5)$$

где D_{AB}° — коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении; Φ — мольная доля растворенного вещества. Никакой коррекции при этом не требуется.

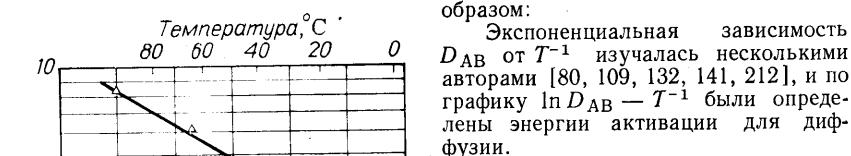
Предлагались также другие корреляционные методы [7, 36, 42, 71, 74], но они оказывались либо менее точными, либо менее общими, чем рассмотренные выше.

Выводы и рекомендации. Нет единой корреляции, которая всегда была бы удовлетворительной для учета влияния концентрации на коэффициенты диффузии в жидкости. Здесь рекомендуется метод Вайнеса [уравнение (11.11.3)] как хорошо проверенный и в большинстве случаев точный. Кроме того, он наиболее легко применим и не требует знания вязкости смеси. Однако значение $(\partial \ln a)/(\partial \ln x)$ должно быть известно или определено на основании других источников, таких как данные по равновесию пар—жидкость. Эту корреляцию не следует использовать для сильно ассоциированных смесей, но и никакого другого рабочего метода в таком случае не имеется.

11.12. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФФУЗИЮ В ЖИДКОСТЯХ

Большинство методов расчета коэффициентов диффузии в бесконечно разбавленных растворах, описанных в разделе 11.10, учитывает изменение температуры с помощью допущения, что группа $D_{AB}\eta_B/T$ — константа. Это допущение достаточно хорошо оправдывает себя, о чем свидетельствует сравнение предсказываемых и экспериментальных значений в табл. 11.4 и 11.5. Однако большая часть экспериментальных данных охватывает только узкий диапазон температур.

Робинсон, Эдмистер и Даляр [187] исследовали температурную зависимость коэффициентов диффузии в системе 1-гептанола и гексанона в диапазоне от 10 до 90 °C. Они предложили превосходную корреляцию между $\ln D_{AB}$ и T^{-1} в широком температурном диапазоне для разных соединений¹⁾. Значение группы $D_{AB}\eta/T$ менялось с температурой следующим образом:



Экспоненциальная зависимость D_{AB} от T^{-1} изучалась несколькими авторами [80, 109, 132, 141, 212], и по графику $\ln D_{AB} - T^{-1}$ были определены энергии активации для диффузии.

1) Однаково хорошая корреляция была получена для $\ln D_{AB} - \ln \eta$, но $\ln \eta$ сам оказался пропорционален T^{-1} .

Рис. 11.17. Температурная зависимость коэффициентов диффузии в жидкости.

Кри- вая	Растворимое вещество (A)	Растворитель (B)
1	Бензол	n-Гептан
2	n-Гептан	Бензол
3	Метан	Вода
4	Хлористый винил	Вода
5	n-Бутан	Вода

В настоящее время имеется слишком мало данных для широкого температурного интервала, чтобы прийти к каким бы то ни было правильным выводам. Робинсон и др. нашли, что $D_{AB}\eta/T$ изменяется, а Вадович и Колвер [127] установили, что группа $D_{AB}\eta/\rho T$ по существу постоянна (ρ — плотность). В узких температурных диапазонах все эти группы почти инвариантны. Однако поскольку η обычно сильно зависит от температуры, то из этого следует, что и D_{AB}^o является аналогичной функцией температуры; скорости диффузионных процессов значительно возрастают с повышением температуры. Некоторые значения D_{AB}^o из табл. 11.4 и 11.5 представлены на рис. 11.17, чтобы показать такие существенные изменения. Хотя для всех систем получились прямые линии, чаще всего кривые больше соответствуют действительности.

11.13. ДИФФУЗИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ ЖИДКОСТЕЙ

В бинарной смеси жидкостей, как показано в разделах 11.2 и 11.9, один коэффициент диффузии был достаточен для выражения пропорциональности между потоком и концентрационным градиентом. В многокомпонентных системах ситуация более сложна, и поток данного компонента зависит от градиентов n — 1 компонента. Например, в тройной системе A, B и C поток компонента A может быть представлен следующим образом:

$$J_A = \bar{D}_{AA} \nabla C_A + \bar{D}_{AB} \nabla C_B \quad (11.13.1)$$

Мольная доля 1-гептанола	Temperatura, °C				$D_{AB}\eta/T \cdot 10^{-8}$, см ² · сП/(с · К)
	10	25	55	90	
0	6,82	6,62	5,33	4,45	
1	3,88	3,89	3,68	3,54	

Аналогичные соотношения могут быть записаны для J_B и J_C . Коэффициенты \bar{D}_{AA} и \bar{D}_{BB} называются основными (главными); они не являются коэффициентами самодиффузии. Коэффициенты \bar{D}_{AB} и \bar{D}_{BA} — перекрестные, так как они связывают поток компонента i с градиентом j . Значение \bar{D}_{ij} обычно не равно \bar{D}_{ji} для многокомпонентных систем. Таким образом, для тройной системы существуют четыре коэффициента диффузии.

Системы отсчета в многокомпонентных системах должны быть определены четко. Именно в этом смысле некоторые ограничения рассматривают Юн и Тоор [240].

Диффузия в смешанных растворителях. Одним из важных случаев многокомпонентной диффузии является диффузия растворенного вещества через гомогенный раствор смеси растворителей. Когда растворимое вещество разбавлено, отсутствуют концентрационные градиенты растворителей и можно говорить об единственном коэффициенте диффузии растворенного вещества в отношении смеси D_{Am}^o . Эта проблема обсуждалась некоторыми авторами [45, 103, 175, 206], и были предложены эмпирические соотношения для D_{Am}^o ¹⁾. Перкинс и Джин-

¹⁾ Уравнение (11.8.4), которое относится к аналогичному случаю для газов, неприменимо к смесям жидкостей.

коплес [175] численно проверили большинство методов по имеющимся данным и предложили собственную простую корреляцию

$$D_{Am}^{\circ} \eta_m^{0.8} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n x_j D_{Aj}^{\circ} \eta_j^{0.8} , \quad (11.13.2)$$

где D_{Am}° — эффективный коэффициент диффузии разбавленного растворимого вещества А в смеси, $\text{см}^2/\text{с}$; D_{Aj}° — бинарный коэффициент диффузии растворимого вещества А в растворителе j при бесконечном разбавлении, $\text{см}^2/\text{с}$; x_j — мольная доля j ; η_m — вязкость смеси, сП ; η — вязкость чистого вещества, сП .

При проверке уравнения (11.13.2) на восьми тройных системах погрешности обычно составляли менее 20 %, за исключением случая диффузии CO_2 в растворителе этиловый спирт — вода. Те же авторы предположили, что уравнение Вильке — Ченга (11.10.1) может быть модифицировано, чтобы учсть случай смешанных растворителей, т. е.

$$D_{Am}^{\bullet} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\Phi M)^{1/2} T}{\eta_m V_A^{0.6}} \quad (11.13.3)$$

$$\Phi M = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq A}}^n x_j \Phi_j M_j \quad (11.13.4)$$

Хотя проверка и не была обширной, уравнение (11.13.3) представляет собой быстрый, достаточно точный расчетный метод.

Пример 11.9. Рассчитать коэффициент диффузии уксусной кислоты в смешанном растворителе, содержащем 20,7 % (мол.) этилового спирта в воде. Концентрация уксусной кислоты мала. Температуру считать равной 25 °C.

Данные. Примем следующие обозначения: Е — этиловый спирт, W — вода, А — уксусная кислота. При 25 °C имеем: $\eta_E = 1,096 \text{ сП}$; $\eta_W = 0,8937 \text{ сП}$; $D_{AE}^{\circ} = 1,032 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $D_{AW}^{\circ} = 1,295 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; для рассматриваемой смеси растворителей $\eta_m = 2,350 \text{ сП}$.

Решение. Из уравнения (11.13.2)

$$D_{Am}^{\circ} = \left(\frac{1}{2,350} \right)^{0.8} [(0,207) (1,032 \cdot 10^{-5}) (1,096)^{0.8} + \\ + (0,793) (1,295 \cdot 10^{-5}) (0,8937)^{0.8}] = 0,59 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Экспериментальное значение, сообщаемое Перкинсоном и Джинкплесом равно $0,571 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Заметим, что это значение существенно ниже двух предельных значений бинарных коэффициентов диффузии. Возможно, это уменьшение связано с возрастанием вязкости смешанного растворителя относительно чистых компонентов.

Если использовать модифицированное уравнение Вильке—Ченга с $V_A = 64,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ (табл. 3.12), $\Phi_E = 1,5$ и $\Phi_W = 2,6$, $M_E = 46$ и $M_W = 18$, то

$$\Phi M = (0,207) (1,5) (46) + (0,793) (2,6) (18) = 51,39$$

$$D_{Am}^{\circ} = (7,4 \cdot 10^{-8}) \frac{(51,39)^{1/2} (298)}{(2,350) (64,1)^{0.6}} = 0,55 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

Многокомпонентные коэффициенты диффузии. Удобных и простых методов расчета многокомпонентных коэффициентов диффузии в жидкостях вообще не существует. Куллинан [39, 44] ¹⁾ обсудил возможность видоизменения корреляции Вайнеса [уравнение (11.11.3)] для тройных систем, но необходимость обширных термодинамических данных по активности для смеси резко ограничивает

¹⁾ Интересные соображения, связанные с развивающими идеями, можно найти в работах [40, 41, 160, 221].

применимость такого метода. Кетт и Андерсон [118, 119] использовали гидродинамическую теорию для определения тройных коэффициентов диффузии. Хотя при этом был достигнут некоторый успех, однако снова требовались обширные данные по активностям, мольным объемам и вязкостям чистых компонентов и смеси, а также коэффициенты диффузии индикатора и бинарные коэффициенты диффузии.

Другие авторы [22, 28, 43, 126, 161, 162] тоже рассматривали проблему определения многокомпонентных коэффициентов диффузии для жидкостей. Однако эта проблема сложна, и простых практических методов расчета все еще не разработано.

11.14. ДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Когда соль диссоциирует в растворе, в диффузии участвуют ионы, а не молекулы. Однако при отсутствии электрического потенциала диффузия простой соли рассматривается как молекулярная.

Теория диффузии при низких концентрациях солей развита хорошо. При концентрациях же, встречающихся в большинстве промышленных процессов, обычно приходится прибегать к эмпирическим соотношениям с соответствующими потерями общности и точности. Исчерпывающее обсуждение этого вопроса можно найти в работе [167].

Для разбавленных растворов простых солей коэффициент диффузии дается уравнением Нернста—Хаскелла

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{RT}{Fa} \frac{1/n_+ + 1/n_-}{1/\lambda_+^{\circ} + 1/\lambda_-^{\circ}} \quad (11.14.1)$$

где D_{AB}° — коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении, основанный на мольной концентрации, $\text{см}^2/\text{с}$; T — температура, К; $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная; λ_+° , λ_-° — предельные (нулевая концентрация) ионные проводимости, $\text{A}/[(\text{см}^2) (\text{В/см}) (\text{г-экв}/\text{см}^3)]$; n_+ , n_- — валентности катиона и аниона, соответственно; $Fa = 95\,500$ кулон/экв — число Фарадея.

Значения λ_+° и λ_-° для многих видов ионов при 25°C могут быть найдены в табл. 11.6 или в других источниках [158, 185]. Если необходимы значения λ_+° и

ТАБЛИЦА 11.6. Предельные значения ионной проводимости в воде при 25°C [91]

Значения λ° даны в $\text{A}/[(\text{см}^2) (\text{В/см}) (\text{г-экв}/\text{см}^3)]$.

Катион	λ_+°	Анион	λ_-°
H^+	349,8	OH^-	197,6
Li^+	38,7	Cl^-	76,3
Na^+	50,1	Br^-	78,3
K^+	73,5	I^-	76,8
NH_4^+	73,4	NO_3^-	71,4
Ag^+	61,9	ClO_4^-	68,0
Tl^+	74,7	HCO_3^-	44,5
$1/2\text{Mg}^{2+}$	53,1	HCO_3^-	54,6
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,5	CH_3CO_2^-	40,9
$1/2\text{Sr}^{2+}$	50,5	$\text{CICH}_2\text{CO}_2^-$	39,8
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63,6	$\text{CNCH}_2\text{CO}_2^-$	41,8
$1/2\text{Cu}^{2+}$	54	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	35,8
$1/2\text{Zn}^{2+}$	53	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^-$	32,6
$1/3\text{La}^{3+}$	69,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	32,3
$1/3\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	102	$\text{HC}_2\text{O}_4^{2-}$	40,2
		$1/2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,2
		$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80
		$1/3\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	101
		$1/4\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	111

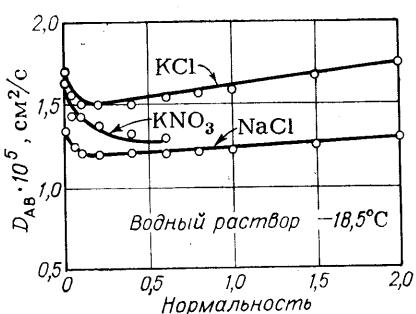


Рис. 11.18. Влияние концентрации на коэффициент диффузии [81].

Линии соответствуют расчету по уравнению (11.14.2).

λ^o при других температурах, вводится аппроксимационный корректирующий коэффициент $T/334\eta_W$, где η_W — вязкость воды при T , сП.

Поскольку концентрация соли делается конечной и возрастает, коэффициент диффузии быстро уменьшается, а затем обычно повышается, часто становясь больше D_{AB}^o при высоких нормальных концентрациях.

Рис. 11.18 иллюстрирует эту типичную тенденцию для трех простых солей. Начальное уменьшение при низкой концентрации пропорционально корню квадратному из концентрации, а отклонения от этой тенденции обычно существенны при концентрациях выше 0,1 н.

Никакого надежного метода, связывающего D_{AB} с концентрацией, все еще не разработано.. Гордон [81], однако, предложил эмпирическое уравнение, которое оказывается применимым к некоторым системам при концентрациях до 2 н. и даже выше

$$D_{AB} = D_{AB}^o \frac{1}{\rho_s \bar{V}_s} \frac{\eta_s}{\eta} \left(1 + m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} \right) \quad (11.14.2)$$

где D_{AB}^o — коэффициент диффузии при бесконечном разбавлении [уравнение (11.14.1)], см²/с; ρ_s — мольная плотность растворителя, моль/см³; \bar{V}_s — парциальный мольный объем растворителя, см³/моль; η_s — вязкость растворителя, сП; η — вязкость раствора, сП; m — концентрация в молях на 1000 г растворителя; γ_{\pm} — средний коэффициент активности ионов растворенного вещества.

В большинстве случаев произведение $\rho_s \bar{V}_s$ близко к единице, так же как и отношение вязкостей η_s/η , так что уравнение Гордона обеспечивает коррекцию коэффициента диффузии по активностям при бесконечном разбавлении. Хотя Харнед и Оуэн [91] табулировали значения γ_{\pm} как функции m для многих водных растворов, в настоящее время имеется несколько полуэмпирических корреляционных методов, связывающих γ_{\pm} с концентрацией. Бромли [20] дал аналитическое соотношение, а Мейсснер и др. [147—151] привели обобщенные графические корреляции.

Сплошные линии на рис. 11.18 рассчитаны по уравнению (11.14.2). Согласование с экспериментальными данными хорошее.

Предложены также другие уравнения, связывающие D_{AB} с концентрацией, но уравнение (11.14.2) приемлемо надежно и менее трудно в использовании.

Данные по диффузии CO_2 в растворах электролитов приводят Ратклиф и Холдкрофт [180]. Коэффициент диффузии линейно уменьшается с возрастанием концентрации соли.

Рекомендации. Для очень разбавленных растворов электролитов следует применять уравнение (11.14.1). Когда неизвестны значения предельных ионных проводимостей в воде при нужных температурах, нужно использовать значения, данные в табл. 11.6 для 25 °C и умножить D_{AB}^o при 25 °C на $T/334\eta_W$, где η_W — вязкость воды при температуре T , сП.

Для концентрированных растворов следует использовать уравнение (11.14.2). Если отсутствуют значения γ_{\pm} и λ^o при температуре T , то вычисляется значение D_{AB} при 25 °C и умножается на $(T/298)$ (η при 25 °C/ η при T). Если необходимо знать отношение вязкости раствора при 25 °C к вязкости при T , то можно принять, что оно соответствует аналогичному соотношению для воды.

Пример 11.10. Определить коэффициент диффузии NaOH в 2 н. водном растворе при 15 °C.

Решение. Из данных о плотностях водных растворов NaOH, приведенных Перри [176] следует, что до концентрации NaOH 12 масс. % (около 3 н.) плотность увеличивается почти точно обратно пропорционально массовой доле воды, т. е. число молей воды в 1000 см³ обычно постоянно и равно 55,5. Таким образом, \bar{V}/n_1 и \bar{V}_1 очень близки к 55,5 и сокращаются в уравнении (11.14.2). В этом случае мольная концентрация m , по существу, совпадает с нормальностью.

При нанесении на график значений γ_{\pm} для NaOH при 25 °C [91] в зависимости от мольной концентрации m , наклон при $2m$ составляет примерно 0,047. Следовательно

$$m \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial m} = \frac{m}{\gamma_{\pm}} \frac{\partial \gamma_{\pm}}{\partial m} = \frac{2}{0,698} 0,047 = 0,135$$

Значение 0,698 является средним коэффициентом активности при $m = 2$.

Вязкости воды и 2 н. раствора NaOH при 25 °C составляют 0,894 и 1,42 сП, соответственно. Подставляя эти значения в уравнения (11.14.1) и (11.14.2), получаем:

$$D_{AB}^{\circ} = \frac{(2)(8,314)(298)}{(1/50) + (1/198)(96500)^2} = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$D_{AB} = 2,12 \cdot 10^{-5} \left(\frac{55,5}{55,5} \right) \left(\frac{0,894}{1,42} \right) [1 + (2)(0,135)] = \\ = 1,70 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с} \quad (\text{при } 25^\circ \text{C})$$

При 15 °C вязкость воды равна 1,144 сП, поэтому значение D_{AB} при 15 °C составит

$$1,70 \cdot 10^{-5} \frac{288}{334 \cdot 1,144} = 1,29 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$$

что сравнимо с экспериментальной величиной $1,36 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [110].

Диффузия в смешанных электролитах. В системе смешанных электролитов, например при одновременной диффузии HCl и NaCl в воде, ионы H⁺ могут двигаться быстрее ионов Cl⁻, при этом требуемая электронейтральность будет поддерживаться в результате того, что медленно движущиеся ионы Na⁺ отстают от ионов Cl⁻. В таких системах однонаправленная диффузия ионов каждого вида является следствием сочетания электрических и концентрационных градиентов

$$N_+ = \frac{\lambda_+}{Fa^2} \left(-RT \frac{\partial c_+}{\partial y} - Fa c_+ \frac{\partial E}{\partial y} \right) \quad (11.14.3)$$

$$N_- = \frac{\lambda_-}{Fa^2} \left(-RT \frac{\partial c_-}{\partial y} - Fa c_- \frac{\partial E}{\partial y} \right) \quad (11.14.4)$$

где N_+ , N_- — плотности диффузионных потоков катионов и анионов, соответственно, г-экв/(см²·с); c_+ , c_- — соответствующие концентрации ионов, г-экв/см³; dE/dy — градиент электрического потенциала.

Этот градиент может казаться внешним, но присутствует в ионном растворе даже если нет внутреннего электростатического поля, благодаря небольшой разнице зарядов, являющейся следствием самой диффузии. Эффектами столкновений, сложными ионами и коррекциями активности можно пренебречь.

Одно уравнение для каждого вида катиона и одно для каждого вида аниона можно объединить с условием нулевого потока при любом y : $\sum N_+ = \sum N_-$. Решение для однонаправленной диффузии [181] дает

$$n_+ N_+ = - \frac{RT\lambda_+}{Fa^2 n_+} \left(G_+ - n_+ c_+ \frac{\sum \lambda_+ G_+/n_+ - \sum \lambda_- G_-/n_-}{\sum \lambda_+ c_+ + \sum \lambda_- c_-} \right) \quad (11.14.5)$$

$$n_- N_- = - \frac{RT\lambda_-}{Fa^2 n_-} \left(G_- + n_- c_- \frac{\sum \lambda_- G_-/n_- - \sum \lambda_+ G_+/n_+}{\sum \lambda_+ c_+ + \sum \lambda_- c_-} \right) \quad (11.14.6)$$

где G_+ и G_- — градиенты концентрации dc/dy в направлении диффузии.

Виноград и Макбейн [221а] использовали эти соотношения для описания их данных по диффузии в системах, состоящих из многих ионов. Значение D_{AB} для иона водорода уменьшалось от $12,2 \cdot 10^{-5}$ до $4,9+ \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ в смеси HCl и BaCl_2 , тогда как отношение H^+ к Ba^{2+} возрастило от нуля до 1,3; D_{AB} при той же температуре равно $9,03 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для свободного иона H^+ и $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для HCl в воде. Наличие медленно движущегося иона Ba^{2+} ускоряет ион H^+ , потенциал существующий в нулевом потоке заставляет его двигаться в разбавленном растворе даже быстрее, чем он движется как свободный ион, т. е. электронейтральность поддерживается ионами водорода, движущимися впереди ионов хлора быстрее, чем они должны двигаться как свободные ионы, в то время как диффузия ионного бария более медленна, чем свободного иона.

Взаимодействие ионов в многоионных системах имеет важное значение, когда отдельные ионы ведут себя весьма различно, например когда диффундируют H^+ или OH^- . Когда же диффузия не связана с этими двумя ионами, никакой большей ошибки не вносится, если используются «молекулярные» коэффициенты диффузии для имеющихся видов солей.

Соотношения, предложенные Виноградом и Макбейном не адекватны для описания тройных систем, в которых, как указано в разделе 11.13, для предсказания величин потоков нужно знать четыре независимых коэффициента диффузии. Тема диффузии иона в многокомпонентных системах подробно рассмотрена в работах Вендта [229] и Миллера [155, 156], в которых показано, как можно получить коэффициент диффузии иона несмотря на то, что обычно не имеется экспериментальных данных.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a — активность
- c — концентрация, обычно моль/см³; c_A , c_B — для компонентов А и В; c_+ , c_- — концентрации ионов, г-экв/см³
- D_{AB} — бинарный коэффициент диффузии компонента А, диффундирующего в В, см²/с; D_{AB}^0 — при бесконечном разбавлении А в В; \bar{D}_{AB} — перекрестный коэффициент диффузии в многокомпонентных смесях; D_{im} — для компонента . в гомогенной смеси; $D_{AB,r}$ — приведенный коэффициент в уравнении (11.4.2)
- D_A^* — коэффициент диффузии индикатора А, см²/с
- D_{AA} — коэффициент самодиффузии вещества А, см²/с; \bar{D}_{AA} — основной коэффициент диффузии А в многокомпонентной смеси
- D'_{AB} — коэффициент диффузии, определяемый уравнением (11.2.9), см²/с
- E — электрический потенциал
- ΔE_n , ΔE_D — энергия активации для вязкости и диффузии, кал/моль
- f_D — корректирующий коэффициент в уравнении (11.3.1)
- F_A — число Фарадея (96 500 кулон/г-экв)
- $G_+ = dc_+/dy$; $G_- = dc_-/dy$
- ΔH — теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль
- J_A — поток компонента А, моль/(см²·с); J_A^M — поток, отнесенный к плоскости без результирующего мольного потока; J_A^V — поток, отнесенный к плоскости без результирующего объемного потока
- k — постоянная Больцмана
- K — постоянная Шайбеля в уравнении (11.10.2)
- K' — постоянная Редди — Дорсвейми в уравнении (11.10.4)
- m — концентрация раствора, выраженная в молях на 1000 г растворителя
- M_A — молекулярная масса компонента А
- n — число молекул в 1 см³ (плотность)
- n_+ , n_- — валентности катиона и аниона, соответственно
- N_A — поток компонента А, отнесенный к исходной координатной плоскости, моль/(см²·с)
- N_0 — число Авогадро
- P — давление, обычно атм; P_c — критическое давление; $P_f = P/P_c$ — приведенное давление
- r — расстояние между молекулами, Å
- r_A — молекулярный радиус в уравнении Стокса — Эйнштейна
- R — универсальная газовая постоянная

- T — температура, К; T_b — нормальная температура кипения; T_c — критическая температура; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура
 $T^* = kT/e$
 V — мольный объем, см³/моль; V_b — при нормальной температуре кипения чистой жидкости; V_c — критический мольный объем; $V_r = V/V_c$ — приведенный мольный объем; \bar{V}_A — парциальный мольный объем компонента А
 V_A — мольный объем растворяющего вещества (используется значение V_{Ab} , если оно известно)
 $\sum(v)_A$ — атомные диффузионные объемы, определяемые по табл. 11.1, см³/моль
 x_A — мольная доля компонента А
 y — расстояние, см

Греческие

- $\alpha = (\partial \ln a)/(\partial \ln x)$
 $\beta = M^{1/2} P_c^{1/3} / T_c^{5/6}$
 γ — коэффициент активности; γ_+ — средний коэффициент активности ионов растворенного вещества
 δ — параметр полярности, определяемый уравнением (11.3.9)
 ϵ — характеристическая энергия (энергетический параметр) потенциала Леннарда — Джонса 12-6; ϵ_A — для чистого компонента А; ϵ_{AB} — для взаимодействия А-В
 η — вязкость, обычно СП; η_A — для чистого компонента А
 $\lambda_+^\circ, \lambda_-^\circ$ — предельные (нулевая концентрация) ионные проводимости,
 $A/[(\text{см}^2)(\text{В/см})(\text{г-экв}/\text{см}^3)]$
 μ_A — химический потенциал компонента А, кал/моль
 ρ — плотность, г/см³ или моль/см³; ρ_c — критическая плотность; $\rho_r = \rho/\rho_c$ — приведенная плотность
 σ — характеристическое расстояние, А; σ_A — для чистого компонента А; σ_{AB} — для взаимодействия А-В
 Φ — параметр ассоциации растворителя [уравнение (11.10.1)]
 Φ_A — объемная доля компонента А
 $\psi(r)$ — межмолекулярный потенциал энергии взаимодействия
 Ω_D — интеграл столкновений для диффузии, Ω_v — для вязкости

Индексы

- $^\circ$ — бесконечное разбавление или низкое давление
 * — значение для индикатора
 A, B — компоненты А и В
 m — смесь
 W — вода
 s — растворитель

ЛИТЕРАТУРА

1. Akgerman, A., and J. L. Gainer: *J. Chem. Eng. Data*, **17**: 372 (1972).
2. Amdur, I., and T. F. Schatzki: *J. Chem. Phys.*, **27**: 1049 (1957).
3. Amdur, I., and L. M. Shuler: *J. Chem. Phys.*, **38**: 188 (1963).
4. Amdur, I., J. Ross, and E. A. Mason: *J. Chem. Phys.*, **20**: 1620 (1952).
5. Amourdam, M. J., and G. S. Laddha: *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 389 (1967).
6. Anderson, D. K., and A. L. Babb: *J. Phys. Chem.*, **65**: 1281 (1961).
7. Anderson, D. K., J. R. Hall, and A. L. Babb: *J. Phys. Chem.*, **62**: 404 (1958).
8. Anderson, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**: 490 (1973).
9. Arnold, J. H.: *Ind. Eng. Chem.*, **22**: 1091 (1930).
10. Arnold, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **52**: 3937 (1930).
11. Bailey, R. G.: *Chem. Eng.*, **82** (6): 86 (1975).
12. Bearman, R. J.: *J. Chem. Phys.*, **32**: 1308 (1960).
13. Bearman, R. J.: *J. Phys. Chem.*, **65**: 1961 (1961).
14. Berry, V. J., Jr., and R. C. Koeller: *AIChE J.*, **6**: 274 (1960).
15. Bidlack, D. L., and D. K. Anderson: *J. Phys. Chem.*, **68**: 3790 (1964).
16. Bird, R. B.: *Adv. Chem. Eng.*, **1**: 156 (1956).
17. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М., Химия, 1974.
18. Blanc, A.: *J. Phys.*, **7**: 825 (1908).
19. Brokaw, R. S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **8**: 240 (1969).
20. Bromley, L. A.: *AIChE J.*, **19**: 313 (1973).
21. Brunet, J., and M. H. Doan: *Can. J. Chem. Eng.*, **48**: 441 (1970).
22. Burchard, J. K., and H. L. Toor: *J. Phys. Chem.*, **66**: 2015 (1962).
23. Byers, C. H., and C. J. King: *J. Phys. Chem.*, **70**: 2499 (1966).
24. Byrne, J. J., D. Maguire, and J. K. A. Clarke: *J. Phys. Chem.*, **71**: 3051 (1967).
25. Caldwell, C. S., and A. L. Babb: *J. Phys. Chem.*, **60**: 14, 56 (1956).
26. Calus, W. F., and M. T. Tyn: *J. Chem. Eng. Data*,

18: 377 (1973). 27. Carman, P. C.: *J. Phys. Chem.*, **71**: 2565 (1967). 28. Carman, P. C.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**: 484 (1973). 29. Carman, P. C., and L. Miller: *Trans. Faraday Soc.*, **55**: 1838 (1959). 30. Carman, P. C., and L. H. Stein: *Trans. Faraday Soc.*, **52**: 619 (1956).

31. Carmichael, L. T., B. H. Sage, and W. N. Lacey: *AIChE J.*, **1**: 385 (1955). 32. Carswell, A. J., and J. C. Stryland: *Can. J. Phys.*, **41**: 708 (1963). 33. Chang, P., and C. R. Wilke: *J. Phys. Chem.*, **59**: 592 (1955). 34. Chang, S. Y.: S. M. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1959. 35. Chen, N. H., and D. P. Othmer: *J. Chem. Eng. Data*, **7**: 37 (1962). 36. Cram, R. R., and A. W. Adamson: *J. Phys. Chem.*, **64**: 199 (1960). 37. Crider, W. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **78**: 924 (1956). 38. Cullinan, H. T., Jr.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **4**: 133 (1965). 39. Cullinan, H. T., Jr.: *Can. J. Chem. Eng.*, **45**: 377 (1967). 40. Cullinan, H. T., Jr.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**: 616 (1967).

41. Cullinan, H. T., Jr.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**: 331 (1968). 42. Cullinan, H. T., Jr.: *Can. J. Chem. Eng.*, **49**: 130 (1971). 43. Cullinan, H. T., Jr.: *Can. J. Chem. Eng.*, **49**: 632 (1971). 44. Cullinan, H. T., Jr., and M. R. Cusick: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **6**: 72 (1967). 45. Cullinan, H. T., Jr., and M. R. Cusick: *AIChE J.*, **13**: 1171 (1967). 46. Curtiss, C. F., and J. O. Hirschfelder: *J. Chem. Phys.*, **17**: 550 (1949). 47. Darcken, L. S.: *Trans. Am. Inst. Mining Metall. Eng.*, **175**: 184 (1948). 48. Davidson, J. F., and E. J. Cullen: *Trans. Inst. Chem. Eng. Lond.*, **35**: 51 (1957). 49. Davies, G. A., A. B. Ponter, and K. Craine: *Can. J. Chem. Eng.*, **45**: 372 (1967). 50. Dawson, R., F. Khouri, and R. Kobayashi: *AIChE J.*, **16**: 725 (1970).

51. Di Pippo, R., J. Kestin, and K. Oguchi: *J. Chem. Phys.*, **46**: 4986 (1967). 52. Dole, M.: *J. Chem. Phys.*, **25**: 1082 (1956). 53. Duda, J. L., and J. S. Vrentas: *J. Phys. Chem.*, **69**: 3305 (1965). 54. Dullien, F. A. L.: *Nature*, **190**: 526 (1961). 55. Dullien, F. A. L.: *Trans. Faraday Soc.*, **59**: 856 (1963). 56. Dullien, F. A. L.: Transport Properties and Molecular Parameters in Liquids, paper presented at 62d Annu. Meet. AIChE, Washington, Nov. 16-20, 1969. 57. Dullien, F. A. L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 41 (1971). 58. Dullien, F. A. L.: *AIChE J.*, **18**: 62 (1972). 59. Dullien, F. A. L.: private communication, January 1974. 60. Duncan, J. B., and H. L. Toor: *AIChE J.*, **8**: 38 (1962).

61. Durbin, L., and R. Kobayashi: *J. Chem. Phys.*, **37**: 1643 (1962). 62. Eliott, R. W., and H. Watts: *Can. J. Chem.*, **50**: 31 (1972). 63. Ellis, C. S., and J. N. Hollensen: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**: 787 (1969). 64. Ertl, H., and F. A. L. Dullien: *AIChE J.*, **19**: 1215 (1973). 65. Eyring, H., and T. Ree: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **47**: 526 (1961). 66. Fair, J. R., and B. J. Lerner: *AIChE J.*, **2**: 13 (1956). 67. Fairbanks, D. F., and C. R. Wilke: *Ind. Eng. Chem.*, **42**: 471 (1950). 68. Fuller, E. N., and J. C. Giddings: *J. Gas Chromatogr.*, **3**: 222 (1965). 69. Fuller, E. N., P. D. Schettler, and J. C. Giddings: *Ind. Eng. Chem.*, **58** (5): 18 (1966). 70. Gainer, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**: 436 (1966).

71. Gainer, J. L.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**: 381 (1970). 72. Gainer, J. L., and A. B. Metzner: *AIChE-ICHE Symp. Ser.* no. 6, p. 74, 1965. 73. Garner, F. H., and P. J. Marchant: *Trans. Inst. Chem. Eng. Lond.*, **39**: 397 (1961). 74. Gautreaux, M. F., W. T. Davis, and J. Coates: Determination of Diffusion Coefficients in Binary Solutions of Non-electrolytes, paper presented at 42d Natl. Meet. AIChE, Atlanta, Ga., Feb. 21-24, 1960. 75. Ghai, R. K., and F. A. L. Dullien: *J. Phys. Chem.*, in press, 1976. 76. Ghai, R. K., H. Ertl, and F. A. L. Dullien: *AIChE J.*, **19**: 881 (1973). 77. Ghai, R. K., H. Ertl, and F. A. L. Dullien: *AIChE J.*, **20**: 1 (1974). 78. Gilliland, E. R.: *Ind. Eng. Chem.*, **26**: 681 (1934). 79. Glasstone, S., K. J. Laidler, and H. Eyring: «The Theory of Rate Processes», chap. 9, McGraw-Hill, New York, 1941. 80. Godderd, R. R., G. H. F. Gardner, and M. R. J. Wyllis: *Proc. Symp. Interaction Fluids Particles*, London, June 20-22, 1962, p. 326, Institute of Chemical Engineers.

81. Gordon, A. R.: *J. Chem. Phys.*, **5**: 522 (1937). 82. Gotoh, S., M. Manner, J. P. Sørensen, and W. E. Stewart: *Ind. Eng. Chem.*, **12**: 119 (1973). 83. Gotoh, S., M. Manner, J. P. Sørensen, and W. E. Stewart: *J. Chem. Eng. Data*, **19**: 169, 172 (1974). 84. Gupta, G. P., and S. C. Saxena: *AIChE J.*, **14**: 519 (1968). 85. Haluska, J. L., and C. P. Colver: *AIChE J.*, **16**: 691 (1970). 86. Haluska, J. L., and C. P. Colver: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 610 (1971). 87. Hammond, B. R., and R. H. Stokes: *Trans. Faraday Soc.*, **49**: 890 (1953). 88. Hammond, B. R., and R. H. Stokes: *Trans. Faraday Soc.*, **51**: 1641 (1955). 89. Hardt, A. P., D. K. Anderson, R. Rathbun, B. W. Mar, and A. L. Babb: *J. Phys. Chem.*, **63**: 2059 (1959). 90. Harned, H. S.: *Chem. Rev.*, **40**: 461 (1947).

91. Harned, H. S., and B. B. Owen: The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, *ACS Monogr.* 95, 1950. 92. Hartland, A., and M. Lipsicas: *Phys. Rev.*, **133A**: 665 (1964). 93. Hartley, G. S., and J. Crank: *Trans. Faraday Soc.*, **45**: 801 (1949). 94. Hat-tikudur, U. R., and G. Thodos: *J. Chem. Phys.*, **52**: 4313 (1970). 95. Hayduk, W., and W. D. Buckley: *Chem. Eng. Sci.*, **27**: 1997 (1972). 96. Hayduk, W., R. Castacieda, and H. Bromfield, and R. R. Perras: *AIChE J.*, **19**: 859 (1973). 97. Hayduk, W., and S. C. Cheng: *Chem. Eng. Sci.*, **26**: 635 (1971). 98. Hayduk, W., and H. Laudie: *AIChE J.*, **20**: 611 (1974). 99. Hildebrand, J. H.: *Science*, **174**: 490 (1971). 100. Himmelblau, D. M.: *Chem. Rev.*, **64**: 527 (1964).

101. Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss, and R. B. Bird: «Molecular Theory of Gases and Liquids», Wiley, New York, 1954. 102. Hiss, T. G., and E. L. Cussler: *AIChE J.*,

- 19: 698 (1973). 103. Holmes, J. T., D. R. Olander, and C. R. Wike: *AIChE J.*, **8**: 646 (1962). 104. Holson, J. N., and M. R. Strunk: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **3**: 163 (1964). 105. Horrocks, J. K., and E. McLaughlin: *Trans. Faraday Soc.*, **58**: 1367 (1962). 106. Hsu, H.-W., and R. B. Bird: *AIChE J.*, **6**: 516 (1960). 107. Hudson, G. H., J. C. McCoubrey, and A. R. Ubbelohde: *Trans. Faraday Soc.*, **56**: 1144 (1960). 108. Ibrahim, S. H., and N. R. Kuloor: *Br. Chem. Eng.*, **5**: 795 (1960). 109. Innes, K. K., and L. F. Albright: *Ind. Eng. Chem.*, **49**: 1793 (1957). 110. «International Critical Tables», McGraw-Hill, New York, 1926—1930.
111. Islam, M., and J. C. Stryland: *Physica*, **45**: 115 (1969). 112. Johnson, D. W., and C. P. Colver: *Hydrocarbon Process.*, **48** (3): 113 (1969). 113. Johnson, P. A., and A. L. Babb: *Chem. Rev.*, **56**: 387 (1956). 114. Kamal, M. R., and L. N. Canjar: *AIChE J.*, **8**: 329 (1962). 115. Kamal, M. R., and L. N. Canjar: *Chem. Eng.*, **69** (12): 159 (1962). 116. Kamal, M. R., and L. N. Canjar: *Chem. Eng. Prog.*, **62** (1): 82 (1966). 117. Kasper, G. P., and R. E. Wagner: Effective Radius Method for Self-Diffusion in Liquids, paper presented at *67th Natl. Meet. AIChE, Atlanta, Ga.*, Feb. 15—18, 1970. 118. Kett, T. K., and D. K. Anderson: *J. Phys. Chem.*, **73**: 1262 (1969). 119. Kett, T. K., and D. K. Anderson: *J. Phys. Chem.*, **73**: 1268 (1969). 120. Kett, T. K., G. B. Wirth, and D. K. Anderson: Effect of Association on Liquid Diffusion, paper presented at *61st Annu. Meet. AIChE, Los Angeles, Dec.* 1—5, 1968.
121. King, C. J., L. Hsueh, and K.-W. Mao: *J. Chem. Eng. Data*, **10**: 348 (1965). 122. Knuth, E. L.: *Phys. Fluids*, **2**: 340 (1959). 123. Krieger, I. M., G. W. Mulholland, and C. S. Dickey: *J. Phys. Chem.*, **71**: 1123 (1967). 124. Lees, F. P., and P. Saram: *J. Chem. Eng. Data*, **16**: 41 (1971). 125. Leffler, J., and H. T. Cullinan, Jr.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **9**: 84, 88 (1970). 126. Lenczyk, J. P., and H. T. Cullinan, Jr.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 600 (1971). 127. Lewis, J. B.: *J. Appl. Chem. Lond.*, **5**: 228 (1955). 128. Li, J. C. M., and P. Chang: *J. Chem. Phys.*, **23**: 518 (1955). 129. Lipscas, M.: *J. Chem. Phys.*, **36**: 1235 (1962). 130. Lo, H. Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **19**: 236 (1974).
131. Loflin, T., and E. McLaughlin: *J. Phys. Chem.*, **73**: 186 (1969). 132. Longsworth, L. G.: *J. Phys. Chem.*, **58**: 770 (1954). 133. Longsworth, L. C.: *J. Phys. Chem.*, **67**: 689 (1963). 134. Lugg, G. A.: *Anal. Chem.*, **40**: 1072 (1968). 135. Lusis, M. A.: *Chem. Proc. Eng.*, **5**: 27 (May 1971). 136. Lusis, M. A.: *Chem. Ind. Devel. Bombay*, January 1972: 48. *AIChE J.*, **20**: 207 (1974). 137. Lusis, M. A., and G. A. Ratcliff: *Can. J. Chem. Eng.*, **46**: 385 (1968). 138. Lusis, M. A., and G. A. Ratcliff: *AIChE J.*, **17**: 1492 (1971). 139. McCall, D. W., and D. C. Douglas: *Phys. Fluids*, **2**: 87 (1959). 140. McCall, D. W., and D. C. Douglas: *J. Phys. Chem.*, **71**: 987 (1967).
141. McCall, D. W., D. C. Douglas, and E. W. Anderson: *Phys. Fluids*, **2**: 87 (1959), **4**: 162 (1961). 142. Marrero, T. R., and E. A. Mason: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**: 3 (1972). 143. Marrero, T. R., and E. A. Mason: *AIChE J.*, **19**: 498 (1973). 144. Mason, E. A., and L. Monchick: *J. Chem. Phys.*, **36**: 2746 (1962). 145. Mathur, G. P., and G. Thodos: *AIChE J.*, **11**: 613 (1965). 146. Mathur, G. P., and S. C. Saxena: *Ind. J. Pure Appl. Phys.*, **4**: 266 (1966). 147. Meissner, H. P., and C. L. Kusik: *AIChE J.*, **18**: 294 (1972). 148. Meissner, H. P., and C. L. Kusik: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **12**: 205 (1973). 149. Meissner, H. P., C. L. Kusik, and J. W. Tester: *AIChE J.*, **18**: 661 (1972). 150. Meissner, H. P., and N. A. Peppas: *AIChE J.*, **19**: 806 (1973).
151. Meissner, H. P., and J. W. Tester: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **11**: 128 (1972). 152. Mian, A. A., J. Coates, and J. B. Cordiner: *Can. J. Chem. Eng.*, **47**: 499 (1969). 153. Mickley, H. S., R. C. Ross, A. L. Squyers, and W. E. Stewart: *NACA Tech. Note 3208*, 1954. 154. Mifflin, T. R., and C. O. Bennett: *J. Chem. Phys.*, **29**: 975 (1958). 155. Miller, D. G.: *J. Phys. Chem.*, **70**: 2639 (1966). 156. Miller, D. G.: *J. Phys. Chem.*, **71**: 616 (1967). 157. Miller, L., and P. C. Carman: *Trans. Faraday Soc.*, **57**: 2143 (1961). 158. Moelwyn-Hughes, E. A.: «Physical Chemistry», Pergamon, London, 1957. 159. Moore, J. W., and R. M. Wellek: *J. Chem. Eng. Data*, **19**: 136 (1974). 160. Mortimer, R. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**: 330 (1968).
161. Mortimer, R. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**: 492 (1973). 162. Mortimer, R. G., and N. H. Clark: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 604 (1971). 163. Mrazek, R. V., C. E. Wicks, and K. N. S. Prabhu: *J. Chem. Eng. Data*, **13**: 508 (1968). 164. Naghizadeh, J., and S. A. Rice: *J. Chem. Phys.*, **36**: 2710 (1962). 165. Nain, V. P. S., and J. R. Ferron: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**: 420 (1972). 166. Neufeld, P. D., A. R. Janzen, and R. A. Aziz: *J. Chem. Phys.*, **57**: 1100 (1972). 167. Newman, J. S.: in C. W. Tobias (ed.) «Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering», vol. 5, Interscience, New York, 1967. 168. O'Hern, H. A., and J. J. Martin: *Ind. Eng. Chem.*, **47**: 2081 (1968). 169. Olander, D. R.: *AIChE J.*, **7**: 175 (1961). 170. Olander, D. R.: *AIChE J.*, **9**: 207 (1963).
171. Othmer, D. F., and H. T. Chen: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1**: 249 (1962). 172. Othmer, D. F., and M. S. Thakar: *Ind. Eng. Chem.*, **45**: 589 (1953). 173. Pasternak, A. D., and D. R. Olander: *AIChE J.*, **13**: 1052 (1967). 174. Paul, R., and I. B. Srivastava: *J. Chem. Phys.*, **35**: 1621 (1961). 175. Perkins, L. R., and C. J. Geankoplis: *Chem. Eng. Sci.*, **24**: 1035 (1969). 176. Perry, J. H.: «Chemical Engineers' Handbook», 3d ed., McGraw-Hill, New York, 1950. 177. Pratap, R., and L. K. Doraiswamy: *Ind. J. Tech.*, **5** (5): 145 (1967). 178. Ramamurthy, A. V., and G. Narsimhan: *Can. J. Chem. Eng.*, **48**: 297 (1970). 179. Rao, S. S., and C. O. Bennett: *AIChE J.*, **17**: 75 (1971). 180. Ratcliff, G. A., and J. G. Holdcroft: *Trans. Inst. Chem. Eng. Lond.*, **41**: 315 (1963). 181. Ratcliff, G. A., and M. A. Lusis: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 474 (1971). 182. Rath-

bun, R. E., and A. L. Babb: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 5: 273 (1966). 183. Reddy, K. A., and L. K. Doraiswamy: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6: 77 (1967). 184. Ree, F. H., T. Ree, and H. Fyring: *Ind. Eng. Chem.*, 50: 1036 (1958). 185. Robinson, R. A., and R. H. Stokes: «Electrolyte Solutions», 2d ed., Academic, New York, 1959. 186. Robinson, R. C., and W. E. Stewart: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7: 90 (1968). 187. Robinson, R. L., Jr., W. C. Edmister, and F. A. L. Dullien: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 75 (1966). 188. Saksena, M. P., and S. C. Saxena: *Int. J. Pure Appl. Phys.*, 4: 109 (1966). 189. Sandler, S., and E. A. Mason: *J. Chem. Phys.*, 48: 2873 (1968). 190. Sanni, S. A., and P. Hutchinson: *J. Chem. Eng. Data*, 18: 317 (1973).

191. Sanni, S. A., C. J. D. Fell, and P. Hutchinson: *J. Chem. Eng. Data*, 16: 424 (1971). 192. Scheibel, E. G.: *Ind. Eng. Chem.*, 46: 2007 (1954). 193. Schwartz, F. A., and J. E. Brow: *J. Chem. Phys.*, 19: 640 (1951). 194. Scott, D. S., and K. E. Cox: *Can. J. Chem. Eng.*, 38: 201 (1960). 195. Seager, S. L., L. R. Gerstson, and J. C. Giddings: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 168 (1963). 196. Shain, S. A.: *AIChE J.*, 7: 17 (1961). 197. Shrier, A. L.: *Chem. Eng. Sci.*, 22: 1391 (1967). 198. Sitaraman, R., S. H. Ibrahim, and N. R. Kuloor: *J. Chem. Eng. Data*, 8: 198 (1963). 199. Slattery, J. C., and R. B. Bird: *AIChE J.*, 4: 137 (1958). 200. Srivastava, B. N., and K. P. Srivastava: *J. Chem. Phys.*, 30: 984 (1959).

201. Srivastava, B. N., and I. B. Srivastava: *J. Chem. Phys.*, 36: 2616 (1962). 202. Srivastava, B. N., and I. B. Srivastava: *J. Chem. Phys.*, 38: 1183 (1963). 203. Stern, A. E., E. M. Irish, and H. Fyring: *J. Phys. Chem.*, 44: 981 (1940). 204. Stiel, L. I., and G. Thodos: *Can. J. Chem. Eng.*, 43: 186 (1965). 205. Sundelöf, L.-O., and I. Söderqvist: *Arkiv Kemi*, 21: 143 (1963). 205a. Takahashi, T.: *Chem. Eng. Jpn.*, 7: 417 (1974). 206. Tang, Y. P., and D. M. Himmelblau: *AIChE J.*, 11: 54 (1965). 207. Taylor, H. S., *J. Chem. Phys.*, 6: 311 (1938). 208. Toor, H. L.: *AIChE J.*, 3: 198 (1957). 209. Trappiers, N. J., and P. H. Oosting: *Phys. Lett.*, 23: 445 (1966). 210. Turner, J. C. R.: *Chem. Eng. Sci.*, 30: 151 (1975).

211. Tyn, M. T.: *AIChE J.*, 20: 1038 (1974). 212. Tyn, M. T.: *Chem. Eng.*, 82 (12): 106 (1975). 213. Tyn, M. T., and W. F. Calus: *J. Chem. Eng. Data*, 20: 106 (1975). 214. Tyn, M. T., and W. F. Calus: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 53: 44 (1975). 215. Tyrell, H. J. V.: «Diffusion and Heat Flow in Liquids», Butterworth, London, 1961. 216. Vadovic, C. J., and C. P. Colver: *AIChE J.*, 18: 1264 (1972). 217. Vadovic, C. J., and C. P. Colver: *AIChE J.*, 19: 546 (1973). 218. Van Geet, A. L., and A. W. Adamson: *J. Phys. Chem.*, 68: 238 (1964). 219. Van Geet, A. L., and A. W. Adamson: *Ind. Eng. Chem.*, 57 (7): 62 (1965). 220. Vignes, A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5: 189 (1966).

221. Vignes, A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 6: 614 (1967). 221a. Vinograd, J. R., and J. W. McBain: *J. Am. Chem. Soc.*, 63: 2008 (1941). 222. Vivian, J. E., and C. J. King: *AIChE J.*, 10: 220 (1964). 223. Walker, R. E., N. de Haas, and A. A. Westenberg: *J. Chem. Phys.*, 32: 1314 (1960). 224. Walker, R. E., and A. A. Westenberg: *J. Chem. Phys.*, 29: 1139 (1958). 225. Walker, R. E., and A. A. Westenberg: *J. Chem. Phys.*, 32: 436 (1960). 226. Way, P.: Ph. D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., 1971. 227. Weissman, S.: *J. Chem. Phys.*, 40: 3397 (1964). 228. Weissman, S., and E. A. Mason: *J. Chem. Phys.*, 37: 1289 (1962). 229. Wendt, R. P.: *J. Phys. Chem.*, 69: 1227 (1965). 230. Westenberg, A. A., and G. Frazier: *J. Chem. Phys.*, 36: 3499 (1962).

231. Westenberg, A. A., and R. E. Walker: in Y. S. Touloukian (ed.), «Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids, and Solids», ASME and McGraw-Hill, New York, 1959. 232. Wilke, C. R.: *Chem. Eng. Prog.*, 46: 95 (1950). 233. Wilke, C. R., and P. Chang: *AIChE J.*, 1: 264 (1955). 234. Wilke, C. R., and C. Y. Lee: *Ind. Eng. Chem.*, 47: 1253 (1955). 235. Wise, D. L., and G. Houghton: *Chem. Eng. Sci.*, 21: 999 (1966). 236. Wishaw, B. F., and R. H. Stokes: *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 2065 (1954). 237. Witherspoon, P. A., and L. Bonoli: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8: 589 (1969). 238. Wessner, D. E., B. S. Snowden, R. A. George, and J. C. Melrose: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8: 779 (1969). 239. Yabsley, M. A., P. J. Carlson, and P. J. Dunlop: *J. Phys. Chem.*, 77: 703 (1973). 240. Yon, C. M., and H. L. Toor: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7: 319 (1968).

Глава 12

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

12.1. СОДЕРЖАНИЕ ГЛАВЫ

Глава посвящена поверхностному натяжению чистых жидкостей и смесей жидкостей. Для чистых жидкостей методы, основанные на использовании принципа соответственных состояний и на парахоре, считаются наиболее точными, когда расчетные значения сравниваются с экспериментальными. Для смесей дается развитие методов расчета поверхностного натяжения чистых жидкостей, а также приводится метод, основанный на термодинамическом анализе системы. Межфазное натяжение в системах жидкость—жидкость и жидкость—твердое тело здесь не рассматривается.

12.2. ВВЕДЕНИЕ

Пограничный слой между жидккой и газовой фазами можно рассматривать как третью фазу со свойствами, промежуточными между свойствами жидкости и газа. Качественная картина поверхностного слоя при исследовании под микроскопом показывает, что молекулы подвержены воздействию неравных сил. При низких плотностях газа на поверхности молекулы жидкости действуют как поперечные, так и нормальные силы, направленные внутрь жидкости. По направлению к газовой фазе нормальные силы имеют гораздо меньшую величину. Таким образом, поверхностный слой находится в напряженном состоянии и стремится к уменьшению своей площади до минимума, определяемого массой вещества, размерами сосуда и внешними (гравитационными) силами.

Количественный показатель такого напряжения может быть выражен различными способами. Чаще всего для этого используется поверхностное натяжение σ , которое определяется как сила, действующая в плоскости поверхности, в расчете на единицу длины. Согласно этому определению, можно представить обратимый изотермический процесс, при котором площадь поверхности A жидкости увеличивается вследствие ее растяжения и создаются условия для перехода молекул из объема жидкости в пограничный слой. Дифференциальная обратимая работа будет равна σdA ; в этом случае σ — поверхностная энергия Гиббса в расчете на единицу площади поверхности. Поскольку равновесные системы стремятся обладать минимумом свободной энергии (при постоянных температуре и давлении), произведение σA также стремится к минимуму. При фиксированном значении σ равновесным является состояние, при котором площадь поверхности жидкости минимальна в соответствии с ограничениями системы.

Поверхностное натяжение обычно измеряется в динах на сантиметр ($\text{дин}/\text{см}$); поверхностная энергия Гиббса, приходящаяся на единицу площади, выражается в эргах на квадратный сантиметр ($\text{эрг}/\text{см}^2$). Эти единицы и численные значения σ идентичны. Соотношение с единицами СИ: $1 \text{дин}/\text{см} = 1 \text{эрг}/\text{см}^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{Дж}/\text{м}^2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{Н}/\text{м}$.

Термодинамика поверхностных слоев представляет собой чрезвычайно интересный предмет исследования. Гугенхейм [20], Гиббс [18], а также Модель и Рид [38] разработали теории поверхностного натяжения, которые значительно отличаются одна от другой, но приводят к аналогичным уравнениям, связывающим макроскопически измеряемые величины. В дополнение к термодинамическому аспекту опубликованы [1, 2, 3, 7, 49] исследования физики и химии поверхностных слоев. Эти вопросы здесь не рассматриваются. Основное внимание в данной главе уделяется нескольким имеющимися надежным методам расчета σ (как на основе полутеоретических, так и эмпирических уравнений).

12.3. РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ

По мере того как температура повышается, поверхностное натяжение жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром, уменьшается и принимает нульевое значение в критической точке [47]. При приведенной температуре, равной 0,45—0,65, значения σ для большинства органических жидкостей находятся в пределах от 20 до 40 $\text{дин}/\text{см}$, но для некоторых жидкостей высокой плотности, имеющих низкую молекулярную массу (таких как, например, формалин), $\sigma > 50 \text{ дин}/\text{см}$. Для воды $\sigma = 72,8 \text{ дин}/\text{см}$ при 20°C ; для жидких металлов значения σ составляют 300—600 $\text{дин}/\text{см}$ (например, ртуть при 20°C имеет поверхностное натяжение около 476 $\text{дин}/\text{см}$). Новейшие экспериментальные значения поверхностного натяжения различных жидкостей после тщательной их оценки собрал Яспер [29].

В основном все приемлемые методы расчета поверхностного натяжения жидкости эмпирические; только два из них детально рассматриваются в этой главе, другие кратко описаны в конце данного раздела.

Корреляция Маклеода—Сагдена. Сагден [33] в 1923 г. предложил соотношение, связывающее поверхностное натяжение σ с плотностями жидкости ρ_L и ее пара ρ_v

$$\sigma^{1/4} = [P] (\rho_L - \rho_v) \quad (12.3.1)$$

Сагден [57, 58] назвал независящий от температуры параметр $[P]$ паразором и показал, как он может быть рассчитан, исходя из структуры молекулы. Квейл [44], используя экспериментальные данные о поверхностном напряжении и плотности многих соединений, вычислил их паразоры. На основании значений паразора он предложил аддитивную схему коррелирования $[P]$ с молекулярной структурой. Несколько модифицированный список полученных им составляющих паразора представлен в табл. 12.1. При использовании значений $[P]$, определенных аддитивным способом, поверхностное напряжение выражается в динах на сантиметр ($\text{дин}/\text{см}$), а плотности — в молях на кубический сантиметр ($\text{моль}/\text{см}^3$). Метод иллюстрируется примером 12.1. Расчетные значения σ сравниваются с экспериментальными в табл. 12.2.

Пример 12.1. Использовать корреляцию Маклеода—Сагдена для расчета поверхностного напряжения изомасляной кислоты при 60°C . Экспериментальное значение, сообщаемое Яспером [29], равно $21,36 \text{ дин}/\text{см}$.

Решение. При 60°C плотность жидкости $0,912 \text{ г}/\text{см}^3$ [28], или, с учетом $M = 88,107$, $\rho_L = 0,912/88,107 = 1,035 \cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{см}^3$. Температура 60°C значительно ниже критической точки изомасляной кислоты, а при давлении, много меньшем, чем критическое, $\rho_v \ll \rho_L$, и величиной ρ_v можно пренебречь.

Определяем паразор по табл. 12.1:

$$[P] = \text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)- + -\text{COOH} = 133,3 + 73,8 = 207,1$$

Тогда по уравнению (12.3.1)

$$\sigma = [(207,1) (1,035 \cdot 10^{-2})]^4 = 21,10 \text{ дин}/\text{см}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{21,10 - 21,36}{21,36} \cdot 100 = 1,2\%$$

Поскольку σ пропорционально $([P] \rho_L)^4$, уравнение (12.3.1) очень чувствительно к значениям паразора и плотности жидкости. Удивительно, что расчетные значения σ так точны, как это показано в табл. 12.2.

Вместо экспериментальных данных о плотностях могут быть использованы значения, полученные по корреляциям, связывающим ρ с T (см. гл. 3). Еще один метод, не рассмотренный в гл. 3, был предложен Голдхаммером [19] и обсужден Гамбильлом [17].

$$\rho_L - \rho_v = \rho_{L_b} \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{b_r}} \right)^n \quad (12.3.2)$$

где ρ_{L_b} — мольная плотность жидкости при нормальной температуре кипения, $\text{моль}/\text{см}^3$. Значение показателя степени n находится в пределах 0,25—0,31; Фиштайн [15] приводит следующие значения n :

	n
Спирты	0,25
Углеводороды и простые эфиры	0,29
Другие органические соединения	0,31

Подставив соотношение (12.3.2) в уравнение (12.3.1), получаем:

$$\sigma = ([P] \rho_{L_b})^4 \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{b_r}} \right)^{4n} \quad (12.3.3)$$

где $4n$ изменяется между 1,0 и 1,24. Как будет показано позже, другие корреляции приводят к аналогичным температурным зависимостям, т. е. σ уменьшается с температурой со скоростью, несколько превышающей ту, которая получается по линейной зависимости.

ТАБЛИЦА 12.1. Структурные составляющие для расчета парахора¹⁾

Углерод—водород:

C	9,0
H	15,5
CH ₃ —	55,5
—CH ₂ —	40,0 ²⁾
CH ₃ —CH(CH ₃)—	133,3
CH ₃ —CH ₂ —CH(CH ₃)—	171,9
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH(CH ₃)—	211,7
CH ₃ —CH(CH ₃)—CH ₂ —	173,3
CH ₃ —CH ₂ —CH(C ₂ H ₅)—	209,5
CH ₃ —C(CH ₃) ₂ —	170,4
CH ₃ —CH ₂ —C(CH ₃) ₂ —	207,5
CH ₃ —CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	207,9
CH ₃ —CH(CH ₃)—C(CH ₃) ₂ —	243,5
C ₆ H ₅ —	189,6

Особые группы:

—COO—	63,8
—COOH	73,8
—OH	29,8
—NH ₂	42,5
—O—	20,0
—NO ₂ (нитриты)	74
—NO ₃ (нитраты)	93
—CO(NH ₂)	91,7
=O (кетоны)	
три атома углерода	22,3
четыре атома углерода	20,0
пять атомов углерода	18,5
шесть атомов углерода	17,3
—CHO	66
O (кроме указанных выше случаев)	20
N (кроме указанных выше случаев)	17,5
S	49,1
P	40,5
F	26,1
Cl	55,2
Br	68,0
I	90,3

Двойная связь:

конец цепи	19,1
в положении 2, 3	17,7
в положении 3, 4	16,3

Тройная связь

	40,6
--	------

Замкнутые кольца:

трехчленное	12,5
четырехчленное	6,0
пятичленное	3,0
шестичленное	0,8

¹⁾ В модифицированном виде взято из работы [44].²⁾ Если $n > 12$ в $(\text{CH}_2)_n$ увеличить значение составляющей до 40,3.

ТАБЛИЦА 12.2. Сравнение расчетных и экспериментальных¹⁾ значений поверхностного натяжения чистых жидкостей

Соединение	<i>T</i> , °C	Экспери- ментальное значение σ дин/см	Погрешность расчета ²⁾ по методу	
			Маклеода и Сагдена [уравнение (12.3.1)]	Брока и Берда [уравнение (12.3.6)]
Уксусная кислота	20	27,59	—4,6	
	60	23,62	—3,2	
Ацетон	25	24,02	—5,4	2,4
	35	22,34	—3,9	3,7
	45	21,22	—4,5	2,7
Анилин	20	42,67	—3,2	11
	40	40,50	—6,0	10
	60	38,33	—7,1	9,1
	80	36,15	—8,8	8,0
Бензол	20	28,88	—5,1	—2,0
	40	26,25	—5,6	—1,9
	60	23,67	—5,0	—0,4
	80	21,20	—3,9	—1,9
Бензонитрил	20	39,37	—2,0	1,2
	50	35,89	—3,4	1,1
	90	31,26	—4,2	1,3
Бромбензол	20	35,82	—0,7	—0,2
	50	32,34	—1,4	0
	100	26,54	—0,7	0,7
<i>n</i> -Бутан	—70	23,31	11	1,6
	—40	19,69	5,2	0,9
	20	12,46	1,5	0,9
Сероуглерод	20	32,32	3,8	3,0
	40	29,35	3,8	3,1
Тетрахлорметан (четыреххло- ристый углерод)	15	27,65	—1,1	—4,9
	35	25,21	—1,2	—5,1
	55	22,76	—1,0	—5,0
	75	20,31	0,1	—4,9
	95	17,86	2,5	—4,4
Хлорбензол	20	33,59	—0,6	—1,7
	50	30,01	0,7	—1,7
	100	24,06	5,8	—1,2
<i>n</i> -Крезол	40	34,88	0,5	
	100	29,32	—0,3	
Циклогексан	20	25,24	—3,9	—4,8
	40	22,87	—3,5	—4,5
	60	20,49	—2,2	—4,3
Цикlopентан	20	22,61	—5,6	—2,0
	40	19,68	—2,4	0,1
Диэтиловый эфир	15	17,56	0	0
	30	16,20	0,4	—2,5
2,3-Диметилбутан	20	17,38	—0,9	—0,2
	40	15,38	0,6	—0,5
Этилацетат	20	23,97	—4,6	1,1
	40	21,65	—4,8	0
	60	19,32	—4,3	—0,9
	80	17,00	—2,7	—1,4
	100	14,68	0,5	—2,0

Соединение	$T, ^\circ\text{C}$	Экспериментальное значение σ дин/см	Погрешность расчета ²⁾ по методу	
			Маклеода и Сагдена [уравнение (12.3.1)]	Брока и Берда [уравнение (12.3.6)]
Этилбензоат	20	35,04	-1,9	2,7
	40	32,92	-2,7	2,9
	60	30,81	-3,1	2,9
Бромэтан	10	25,36	-5,3	15
	30	23,04	-6,1	13
Этилмеркаптан	15	23,87	-6,7	3,5
	30	22,68	-9,1	-1,1
Формамид	25	57,02	-8,8	³⁾
	65	53,66	-15	
	100	50,71	-20	
<i>n</i> -Гептан	20	20,14	-0,6	0,3
	40	18,18	0,7	0,1
	60	16,22	3,1	0,3
	80	14,26	6,8	0,8
Изомасляная кислота	20	25,04	1,2	
	40	23,20	0,5	
	60	21,36	-1,2	
	90	18,60	-3,5	
Метилформиат	20	24,62	-7,6	4,4
	50	20,05	-7,2	4,6
	100	12,90	-7,4	4,3
	150	6,30	-8,8	5,4
	200	0,87	-14	21
Метиловый спирт	20	22,56	-13	
	40	20,96	-15	
	60	19,41	-17	
Фенол	40	39,27	-6,7	
	60	37,13	-7,3	
	100	32,86	-7,8	
<i>n</i> -Пропиловый спирт	20	23,71	-0,6	
	40	22,15	-1,9	
	60	20,60	-3,3	
	90	18,27	-4,0	
<i>n</i> -Пропилбензол	20	29,98	0,2	-1,1
	40	26,83	0,8	-0,7
	60	24,68	2,1	-0,1
	80	22,53	3,9	0,7
	100	20,38	6,6	1,9
Пиридин	20	37,21	-2,8	³⁾
	40	34,60	-3,6	
	60	31,98	-4,1	

¹⁾ Экспериментальные значения представлены по [29], за исключением метилформиата, когда экспериментальное значение было взято из работы [33]. Поверхностные напряжения, приводимые Яспером, представляют собой слаженные значения, полученные после построения графика зависимости σ от T . Обычно линейная зависимость принималась для небольшого температурного диапазона. См. обсуждение уравнения (12.4.2).

²⁾ Погрешность = [(расч. — эксп.)/эксп.] 100%.

³⁾ Критические свойства неизвестны.

Корреляции, основанные на использовании принципа соответственных состояний. Группа $\sigma/P_c^{2/3}T_c^{1/3}$ безразмерна, за исключением численных ее констант, которые зависят от единиц измерения σ , P_c и T_c ¹. Ван-дер-Ваальс [63] в 1894 г. высказал предположение, что эта группа могла бы быть скоррелирована с $1 - T_r$. Брок и Берд [6] развили идею Ван-дер-Ваальса для неполярных жидкостей и предположили, что

$$\frac{\sigma}{P_c^{2/3}T_c^{1/3}} (0,133\alpha_c - 0,281) (1 - T_r)^{11/9} \quad (12.3.4)$$

где P_c выражено в физических атмосферах, T_c — в кельвинах, а α_c — коэффициент Риделя, представленный в разделе 6.5. Однако, используя предположение Миллера [37] о связи α_c с T_{b_r} и P_c

$$\alpha_c = 0,9076 \left(1 + \frac{T_{b_r} \ln P_c}{1 - T_{b_r}} \right) \quad (12.3.5)$$

можно затем показать, что

$$\sigma = P_c^{2/3}T_c^{1/3}Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (12.3.6)$$

$$Q = 0,1207 \left(1 + \frac{T_{b_r} \ln P_c}{1 - T_{b_r}} \right) - 0,281 \quad (12.3.7)$$

По уравнениям (12.3.6) и (12.3.7) вычислялись значения σ неполярных жидкостей, приведенные в табл. 12.2. Точность их аналогична точности корреляции Маклеода—Сагдена. Однако метод, основанный на использовании принципа соответственных состояний, неприменим для соединений с водородными связями (спирты, кислоты) и квантовых жидкостей (H_2 , He, Ne).

Подобная же корреляция была предложена Риделем [48]. Позже с целью расширения этой корреляции на полярные жидкости, Хаким и др. [2] ввели фактор полярности Стила и предложили следующее уравнение:

$$\sigma = P_c^{2/3}T_c^{1/3}Q_p \left(\frac{1 - T_r}{0,4} \right)^m \quad (12.3.8)$$

где σ — поверхностное натяжение полярной жидкости, дин/см; P_c — критическое давление, атм; T_c — критическая температура, К;

$$Q_p = 0,1574 + 0,369\omega - 1,769X - 13,69X^2 - 0,510\omega^2 + 1,298\omega X$$

$$m = 0,210 + 0,5385\omega - 14,61X - 32,07X^2 - 1,656\omega^2 + 22,03\omega X$$

X — фактор полярности Стила (раздел 2.6); ω — фактор ацентричности (раздел 2.3).

Значения X для некоторых веществ могут быть найдены в табл. 2.4 либо рассчитаны, исходя из приведенного давления паров при $T_r = 0,6$:

$$X = \lg v_{p_f} \text{ (при } T_r = 0,6) + 1,70\omega + 1,552 \quad (12.3.9)$$

Общая надежность уравнения (12.3.8) неизвестна. Шесть констант, входящие в каждое из уравнений Q_p и m , получены по данным только для 16 полярных соединений, причем некоторые из них были слабо полярными (диэтиловый эфир, диметиловый эфир, этилмеркаптан, ацетон и т. д.). Значения X имеются лишь для немногих веществ, а расчетные поверхностные натяжения σ чувствительны к вы бранному значению X .

Пример 12.2. Используя уравнения (12.3.6) и (12.3.7), рассчитать поверхностное натяжение жидкого этилмеркаптана при 30 °C. Экспериментальное значение равно 22,68 дин/см [29].

1) Фундаментальной безразмерной группой является $\sigma V_c^{2/3}/RT_c$ [21, 64], но пропорциональность $V_c : RT_c/P_c$ можно использовать, а универсальную газовую постоянную опустить из группы.

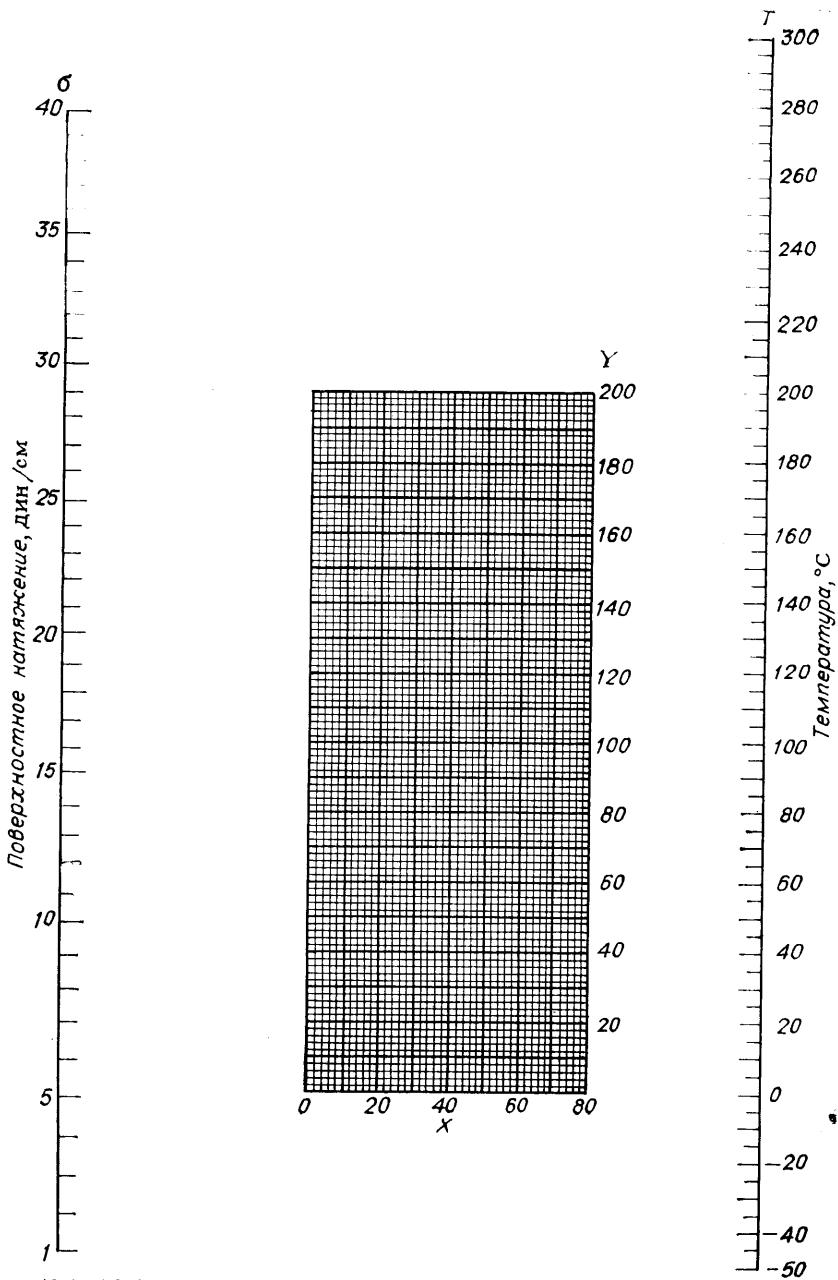


Рис. 12.1. Обобщенная номограмма, связывающая поверхностное натяжение жидкостей с температурой.

Через точку, найденную для данного вещества по координатам X и Y (табл. 12.3), и точку, соответствующую заданному значению температуры, провести прямую до пересечения со шкалой поверхностного натяжения. Точка пересечения дает искомое значение.

ТАБЛИЦА 12.3. Значения X и Y для рис. 12.1 [40]

Соединение	X	Y	Соединение	X	Y
Аллиловый спирт	12	111,5	Метилформиат	38,5	88
Аммиак	56,2	63,5	Метиэтилкетон	23,6	97
Анетол	13	158,1	Нафталин	22,5	165
Анизол	24,4	138,9	Нитрометан	30	139
Анилин	22,9	171,8	Нитроэтан	25,4	126,1
Ацеталь	19	88	Окись этилена	42	83
Ацетальдегид	33	78	Октан	17,7	90
Ацетальдоксим	23,5	127	Паральдегид	22,3	103,8
Ацетамид	17	192,5	Пиперидин	24,7	120
Ацетон	28	91	Пиридин	34	138,2
Ацетонитрил	33,5	111	Пропиламин	25,5	87,2
Ацетофенон	18	163	Пропилацетат	23	97
Бензиламин	25	156	Пропиленовый спирт	8,2	105,2
Бензол	30	110	Пропилформиат	24	97
Бензонитрил	19,5	159	Пропионитрил	23	108,6
Бромбензол	23,5	145,5	Пропионовая кислота	17	112
Бромэтан	31,6	90,2	Сероуглерод	35,8	117,2
Бутиловый спирт	9,6	107,5	Синильная кислота	30,6	66
Бутиронитрил	20,3	113	Тетрахлорметан (четырех- хлористый углерод)	26	104,5
Гексан	22,7	72,2	Тиофеин	35	121
Диметиланилин	20	149	Толуол	24	113
Диметиловый эфир	44	37	Триметиламин	21	57,6
Диметилсульфат	23,5	158	Трипальмитин	2	151
1,2-Дихлорэтан (хлори- стый этилен)	32	120	Трифенилметан	12,5	182,7
Диэтиламин	16	66	Триэтиламин	20,1	83,9
Диэтиланилин	17	142,6	Уксусная кислота	17,1	116,5
Диэтилкетон	20	101	Уксусный ангидрид	25	129
Диэтиловый эфир	27,5	64	Фенол	20	134,2
Диэтилоксалат	20,5	130,8	Фенолин	20	168
Диэтилсульфат	19,5	139,5	Хинолин	19,5	183
Закись азота	62,5	0,5	Хлор	45,5	59,2
Изоамилацетат	16,4	103,1	Хлораль	30	113
Изоамиловый спирт	6	106,8	Хлорбензол	23,5	132,5
Изобутилацетат	16	97,2	<i>n</i> -Хлорбензол	14	162
Изобутиловый спирт	5	103	Хлористый нитрозил	38,5	93
Изомасляная кислота	14,8	107,4	Хлорметан	45,8	53,2
<i>n</i> -Изопропилтолуол	12,8	121,2	Хлорофикс фосфора	26	125,2
Иодэтан	28	113,2	Хлороформ	32	101,3
<i>o</i> -Крезол	20	161	<i>n</i> -Хлортолуол	18,7	134
<i>m</i> -Крезол	13	161,2	Циклогексан	42	86,7
<i>n</i> -Крезол	11,5	160,5	Этиламиин	11,2	83
<i>m</i> -Ксиол	20,5	118	Этилацетат	27,5	92,4
<i>n</i> -Ксиол	19	117	Этилацетоацетат	21	132
Масляная кислота	14,5	115	Этилбензоат	14,8	151
Мезитилен	17	119,8	Этилбензол	22	118
Метиламин	42	58	Этилбутират	17,5	102
Метилацетат	34	90	Этилизобутират	20,9	93,7
Метилбутират	25	88	Этилмеркаптан	35	81
Метилизобутират	24	93,8	Этиловый спирт	10	97
Метиловый спирт	17	93	Этилпропионат	22,6	97
Метилпропионат	29	95	Этилформиат	30,5	88,8

Решение. По приложению А для этилмеркаптана находим: $T_c = 499$ К; $T_b = 308,2$ К; $P_c = 54,2$ атм. Таким образом, $T_{b_r} = 308,2/499 = 0,618$. По уравнению (12.3.7)

$$Q = 0,1207 \left[1 + \frac{(0,618) (\ln 54,2)}{1 - 0,618} \right] - 0,281 = 0,619$$

Тогда по уравнению (12.3.6)

$$\sigma = (54,2)^{2/3} (499)^{1/3} (0,619) \left(1 - \frac{303}{499} \right)^{11/9} = 22,4 \text{ дин/см}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{22,4 - 22,68}{22,68} \cdot 100 = -1,1 \%$$

Другие методы расчета. Статистико-механические теории жидкости дают приемлемые результаты для поверхностного натяжения простых жидкостей [42]. Поверхностное натяжение коррелируется также с мольной рефракцией и показателем преломления [61], сжимаемостью жидкости [34] и вязкостью [8, 39, 41, 52, 62]. Шонхорн [52] развил более раннюю идею Пеловского [41] и показал, что $\ln \sigma$ линейно зависит от $(\eta_L - \eta_0)^{-1}$, где η — вязкость. Рамана и др. [45] предложили линейную зависимость между $\lg \sigma_b$ и T_{b_r} для различных гомологических рядов (σ_b — поверхностное натяжение при T_b).

Для быстрого определения поверхностного натяжения углеводородов Хадден [22] предложил номограмму, связывающую σ и T . Подобная номограмма по Отмеру и др. [40] охватывает более широкий круг веществ (рис. 12.1 и табл. 12.3). Данные для легких углеводородов и их смесей коррелировались Порто [43].

Значения поверхностного натяжения некоторых криогенных жидкостей приводят Спроу и Праусниц [54]; эти значения коррелируются модифицированным уравнением (12.3.4)

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T_r)^p \quad (12.3.10)$$

где σ_0 и p устанавливаются с помощью метода наименьших квадратов. Значения p были близки к $11/9$, но лучшее значение σ_0 часто было несколько больше значения $P_c^{2/3} T_c^{1/3} Q$, получаемого по уравнению (12.3.6).

Рекомендации. Для поверхностного натяжения органических жидкостей использовать данные, собранные Яспером [29]. Два метода расчета σ изложены в этом разделе. Расчетные значения σ сравниваются с экспериментальными в табл. 12.2. Для жидкостей, не проявляющих водородных связей, применяется метод, основанный на использовании принципа соответственных состояний [уравнения (12.3.6) и (12.3.7)]. При этом необходимо знать нормальную температуру кипения, критическую температуру и критическое давление. Погрешности обычно меньше 5 %.

Для жидкостей с водородными связями использовать корреляцию Маклеода—Сагдена [уравнение (12.3.1)] с парахором, определенным по групповым составляющим, приведенным в табл. 12.1. Можно применять экспериментальные данные о плотностях насыщенных жидкостей и насыщенных паров либо с несколько меньшей точностью, подставлять модифицированную температурную зависимость [уравнение (12.3.2)]. Погрешности обычно меньше 5—10 %. Однако при имеющихся надежных значениях ω и X уравнение (12.3.8) несколько более точно для спиртов.

12.4. ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ

Уравнение (12.3.3) показывает, что

$$\sigma :: (1 - T_r)^{4n} \quad (12.4.1)$$

где n изменяется от 0,25 до 0,31. На рис. 12.2 представлена зависимость $\lg \sigma$ от $\lg (1 - T_r)$ и экспериментальные данные для уксусной кислоты, диэтилового

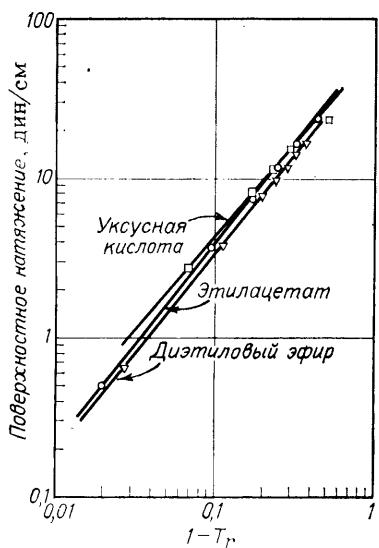


Рис. 12.2. Изменение поверхностного натяжения с температурой.
Точкими отмечены экспериментальные данные [33].

эфира и этилацетата. Для последних двух веществ наклон близок к 1,25 при $n = 0,31$, а в случае уксусной кислоты наклон равен 1,16 и $n = 0,29$. Для большинства органических жидкостей эти значения составляют диапазон, в котором обычно находится n , хотя в случае спиртов n может быть несколько меньше. Корреляция, основанная на использовании принципа соответственных состояний, предсказывает наклон 1,22, давая $n = 0,305$.

Для значений T_r между 0,4 и 0,7 уравнение (12.4.1) показывает, что величина $d\sigma/dT$ почти постоянна, и зависимость поверхности натяжения от температуры часто представляется линейным уравнением

$$\sigma = a + bT \quad (12.4.2)$$

Так, например, для нитробензола (температуры от 40 до 200 °C) данные по Ясперу [29] представлены на рис. 12.3. Линейная аппроксимация удовлетворительная. Яспер приводит значения a и b для многих веществ.

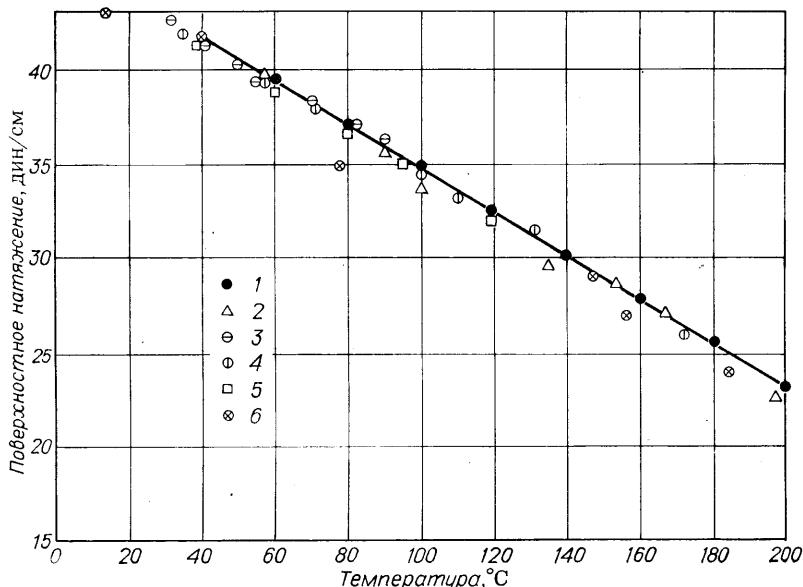


Рис. 12.3. Поверхностное натяжение нитробензола [29].

Экспериментальные точки: 1 — R. B. Badachope, M. K. Gharpurey, and A. B. Biswas, *J. Chem. Eng. Data*, 10: 143 (1965); 2 — [58]; 3 — R. Kreemann and R. Meirgast, *Monatsh. fuer Chemie*, 35: 1332 (1914); 4 — F. M. Jaeger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 101: I (1917); 5 — W. Hückel and W. Jahnentz, *Chem. Ber.*, 75B: 1438 (1942); 6 — W. Ramsay and J. Shields, *J. Chem. Soc.*, 63: 1089 (1893).

12.5. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ НЕВОДНЫХ СМЕСЕЙ

Поверхностное натяжение смеси жидкостей не является простой функцией поверхностных натяжений чистых компонентов, так как в смеси поверхностная концентрация отличается от концентрации в объеме. Обычно известна концентрация, относящаяся ко всему объему жидкости, но не концентрация на поверхности.

Значения поверхностного натяжения смеси почти всегда меньше рассчитанного по правилу аддитивности при выражении концентраций чистых компонентов в мольных долях. Кроме того, производная $d\sigma_m/dx$ чаще всего увеличивается с концентрацией того компонента, поверхностное натяжение которого больше.

Методы, предложенные для расчета σ_m , могут быть подразделены на две группы: 1) основанные на эмпирических соотношениях, приведенных выше для чистых компонентов, и 2) основанные на термодинамике системы.

Корреляция Маклеода—Сагдена. Применение уравнения (12.3.1) к смесям дает

$$\sigma_m^{1/4} = \sum_{i=1}^n [P_i] (\rho_{L_m} x_i - \rho_{v_m} y_i) \quad (12.5.1)$$

где σ_m — поверхностное натяжение смеси, дин/см; $[P_i]$ — парахор компонента i ; x_i, y_i — мольные доли компонента i в жидкой и газовой фазах, соответственно; ρ_{L_m} — плотность жидкой смеси, моль/см³; ρ_{v_m} — плотность смеси паров, моль/см³.

При низких давлениях величина $\rho_{v_m} y_i$ в уравнении (12.5.1), включающая плотность паров и их концентрацию, может быть опущена; когда это упрощение возможно, уравнение (12.5.1) может быть использовано для коррелирования поверхностных натяжений смесей широкого круга органических жидкостей [5, 16, 24, 36, 48] с достаточно хорошими результатами. Большинство авторов не применяют, однако, общие таблицы (такие как табл. 12.1) значений групповых составляющих для вычисления $[P_i]$, а обрабатывают экспериментальные данные методом регрессионного анализа, чтобы получить наилучшее значение $[P_i]$ для каждого компонента смеси. Такая же процедура с успехом используется для систем газ—жидкость при высоких давлениях, когда член $\rho_{v_m} y_i$ уравнения (12.5.1) существенен. Вайнауг и Кац [65] показали, что уравнение (12.5.1) коррелирует поверхностное натяжение смеси метан — пропан при температурах от —15 до 90 °C и давлениях 2,7—102 атм. Дим и Меттокс [11] также применяли это уравнение для системы метан—нонан при температурах от —34 до 24 °C и давлениях 1—100 атм. Некоторые слаженные результаты представлены на рис. 12.4. При любой температуре поверхностное натяжение смеси уменьшается с увеличением давления, так как большее количество метана растворяется в жидкой фазе. Влияние давления необычно; вместо уменьшения с ростом температуры поверхностное натяжение смеси увеличивается, кроме случаев наиболее низких давлений. Это явление иллюстрирует тот факт, что при невысоких температурах метан более растворим в ноанане и влияние состава жидкости более важно в определении σ_m , чем влияние температуры.

Коррелируя эти данные уравнением (12.5.1), Дим и Меттокс нашли, что наилучшие результаты получаются, когда $[P_{CH_4}] = 81,0$ и $[P_{C_9H_{20}}] = 387,6$. Затем, что при использовании табл. 12.1 $[P_{CH_4}] = 71,0$ и $[P_{C_9H_{20}}] = 391$.

Другие авторы тоже применяли уравнение (12.5.1) для корреляции данных о поверхностном натяжении при высоких давлениях; например, Штегемайер [56]¹⁾ исследовал системы метан—пентан и метан—декан, Рено и Кац [4] изучали смеси азот—бутан (и гептан), а Лефрансуа и Буржуа [31] рассмотрели влияние давления инертных газов на поверхностное натяжение многих органических жидкостей, а также влияние давления N_2 и H_2 на поверхностное натяжение жидкого аммиака.

Используя корреляцию Маклеода—Сагдена, необходимо знать плотности смесей жидкостей и паров. Погрешности при высоких давлениях редко превышают

¹⁾ В этом случае показатель степени при σ_m чаще был равен $3/11$, а не $1/4$.

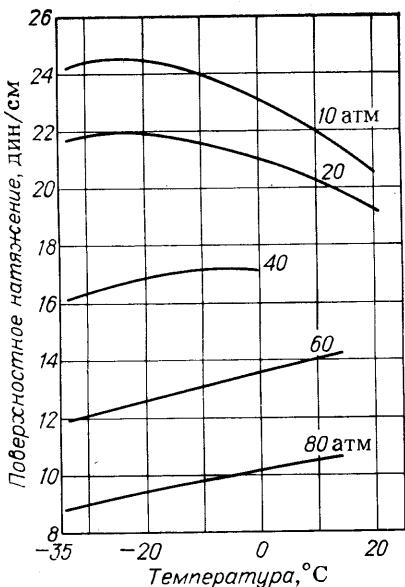


Рис. 12.4. Поверхностное натяжение смеси метан — ионан.

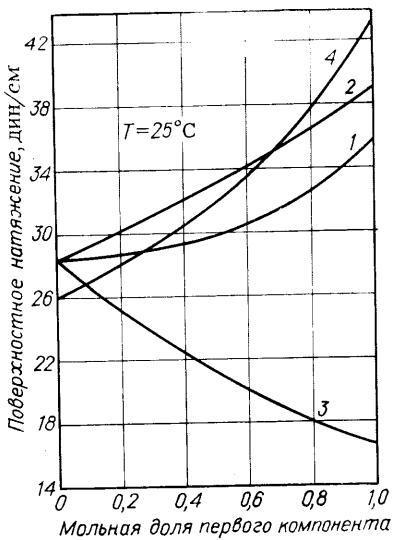


Рис. 12.5. Поверхностное натяжение смесей жидкостей при $T = 25^{\circ}\text{C}$ [24]:

1 — нитрометан — бензол; 2 — ацетофенон — бензол; 3 — диэтиловый эфир — бензол; 4 — нитробензол — тетрахлорэтан.

5—10 % и могут быть значительно меньше, если значение $[P_i]$ определялось по экспериментальным данным.

Корреляция, основанная на использовании принципа соответственных состояний. Уравнение (12.3.6) имеет малое применение для смесей, поскольку поверхности концентрации отличаются от концентраций в объеме. Для P_{cm} , T_{cm} и Q_m следует принять какие-нибудь правила смешения. Ряд возможных правил может быть получен на основании сведений, приведенных в гл. 4, либо можно использовать простое правило аддитивности при выражении состава в мольных долях. Ограничена проверка этого метода для неполярных смесей показывает, что точность его того же порядка, что и корреляции Маклеода—Сагдена для смесей жидкости со значениями $[P_i]$, определенными по табл. 12.1.

Другие эмпирические методы. Часто, когда необходимо только приближенное определение σ_m , используется уравнение

$$\sigma_m^r = \sum_{j=1}^n x_j \sigma_j^r \quad (12.5.2)$$

Хадден [22] рекомендует $r = -1$ для большинства смесей¹⁾, но значительно лучшая согласованность расчетных и экспериментальных значений достигается, если r равно $(-1) \div (-3)$. Уравнение (12.5.1) может быть записано также в форме, подобной уравнению (12.5.2), при использовании зависимости (12.3.1) для выра-

¹⁾ В этой работе предложен эмпирический очень приблизительный метод расчета поверхностного натяжения смесей жидкостей при температуре, которая превышает T_c по крайней мере одного компонента.

жения парабора $[P_i]$. Опустя величины, относящиеся к пару (низкие давления), имеем:

$$\sigma_m^{1/4} = \rho_{L_m} \sum_{i=1}^n x_i \sigma_i^{1/4} / \rho_{L_i} \quad (12.5.3)$$

Уравнение (12.5.3) имеет то преимущество по сравнению с уравнением (12.5.1), что при экстремумах состава смеси оно дает правильные значения ($\sigma_m \rightarrow \sigma_i$, поскольку $x_i \rightarrow 1,0$), тогда как в зависимости от выбранного $[P_i]$ уравнение (12.5.1) может или не может приводить к соответствующему предельному значению. Однако показатель степени $1/4$ при σ_i обычно недостаточен для обеспечения необходимого изгиба.

Эти эмпирические правила иллюстрируются примером 12.3. Проблема состоит в том, что с нетеоретической базой трудно делать обобщения, и, несмотря на то, что какое-либо правило хорошо коррелирует данные по одной смеси, оно же может не иметь успеха в случае другой подобной смеси. На рис. 12.5 приведены данные о поверхностном натяжении нескольких смесей. Все кривые свидетельствуют о том, что зависимость σ_t от x нелинейна, но в различной степени. Поверхностное натяжение смеси ацетофенон — бензол почти линейно зависит от состава, а для систем нитрометан — бензол и нитробензол — тетрахлорэтан (четыреххлористый водород) такая зависимость бесспорно нелинейна; смесь диэтиловый эфир — бензол представляет промежуточный случай.

Пример 12.3. Рассчитать поверхностное натяжение смеси диэтилового эфира и бензола, содержащей 42,3 % (мол.) первого компонента, при температуре 25 °C.

Хэммик и Эндрю [24] приводят значения плотностей и поверхностных натяжений для этой смеси при 25 °C; другие данные берутся из приложения А:

	Бензол	Диэтиловый эфир	Смесь
Плотность, г/см ³	0,8722	0,7069	0,7996
Поверхностное натяжение, дин/см	28,23	16,47	21,81
Молекулярная масса	78,114	74,123	76,426
Критическая температура, К	562,1	466,7	
Критическое давление, атм	48,3	35,9	
Нормальная температура кипения, К	353,3	307,7	

Решение. Корреляция Маклеода—Сагдена. Для использования уравнения (12.5.1) необходимо знать параборы бензола и диэтилового эфира. По табл. 12.1

$$\begin{aligned} [P] \text{ (бензол)} &= (C_6H_5-) + (H) = 189,6 + 15,5 = 205,1 \\ [P] \text{ (диэтиловый эфир)} &= (2)(CH_3-) + (2)(-CH_2-) + (-O-) = \\ &= (2)(55,5) + (2)(40,0) + (20,0) = 211 \\ M_m &= (0,423)(74,123) + (0,577)(78,114) = 76,426 \end{aligned}$$

Если в уравнении (12.5.1) опустить величины, относящиеся к пару, то

$$\begin{aligned} \sigma_m^{1/4} &= \frac{0,7996}{76,426} [(0,423)(211) + (0,577)(205,1)] \\ \sigma_m &= 22,25 \text{ дин/см} \end{aligned}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{22,5 - 21,81}{21,81} 100 = 2,0\%$$

Со значениями параборов, определенными выше, и с плотностями чистых компонентов уравнение (12.3.1) дает поверхностные натяжения 27,5 дин/см для чистого бензола и 16,40 дин/см для чистого диэтилового эфира, сравнимые с экспериментальными значениями 28,23 и 16,47 дин/см, соответственно.

Модифицированная корреляция Маклеода—Сагдена. По уравнению (12.5.3)

$$\sigma_m^{1/4} = \frac{0,7996}{76,426} \left[\frac{(0,423)(16,47)^{1/4}}{0,7069/74,123} + \frac{(0,577)(28,23)^{1/4}}{0,8722/78,114} \right]$$

$$\sigma_m = 22,63 \text{ дин/см}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{22,63 - 21,81}{21,81} 100 = 3,8\%$$

Хотя уравнение (12.5.3) предсказывает правильные значения чистых компонентов, оно неизменно приводит к большим погрешностям, чем уравнение (12.5.1).

Корреляция, основанная на использовании принципа соответственных состояний. Уравнения (12.3.6) и (12.3.7) можно использовать для смесей; для упрощения определим P_{cm} , T_{cm} и Q_m по правилу аддитивности:

$$P_{cm} = (0,423)(35,9) + (0,577)(48,3) = 43,1 \text{ атм}$$

$$T_{cm} = (0,423)(466,7) + (0,577)(562,1) = 522 \text{ К}$$

С Q (диэтиловый эфир) = 0,680 и Q (бензол) = 0,634 имеем:

$$Q_m = (0,423)(0,680) + (0,577)(0,634) = 0,653$$

Тогда при $T_{rm} = (25 + 273)/522 = 0,571$ получаем:

$$\sigma_m = (43,1)^{2/3} (522)^{1/3} (0,653) (1 - 0,571)^{11/9} = 22,97 \text{ дин/см}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{22,97 - 21,81}{21,81} 100 = 5,3\%$$

Соотношение, основанное на использовании правила аддитивности. Для уравнения (12.5.2) могут быть выбраны различные значения r . Результаты, приведенные ниже, показывают погрешности расчета:

Значение r	Расчетное значение σ_m , дин/см	Погрешность, %	Значение r	Расчетное значение σ_m , дин/см	Погрешность, %
1	23,25	6,6	-2	20,92	-4,0
0 ¹⁾	22,48	3,1	-3	20,19	-7,4
-1	21,68	-0,6			

¹⁾ При $r = 0$ $\sigma_m = \sigma_1 \exp [x_2 \ln (\sigma_2/\sigma_1)]$.

Термодинамические корреляции. Методы расчета, которые рассматривались раньше в этом разделе, эмпирические; все они используют составы, относящиеся к объему жидкости (а иногда и пара), чтобы характеризовать смесь. Однако на межфазной поверхности состав отличается от состава в объемах жидкости и пара, и целесообразно предположить, что в соотношениях для определения σ_m поверхностные составы играют более важную роль, чем составы в объемах. Значение σ_m почти всегда меньше, чем вычисленное по правилу аддитивности при выражении объемных составов в мольных долях; это следует воспринимать как свидетельство того, что компонент или компоненты с более низкими значениями σ концентрируются преимущественно на межфазной поверхности. Эберхарт [12] предполагает, что σ_m дается правилом аддитивности при выражении поверхностных составов в мольных долях.

Как классическая, так и статистическая термодинамика применялись к выводу выражений для σ_m [4, 9, 13, 14, 25–27, 30, 50, 51, 53¹⁾, 55, 59]; результаты

¹⁾ Хансен и Согор [25] показали, что термодинамическое выражение, полученное Шерешевским [53] и использованное Коттоном [10], является ошибочным.

отличаются в некоторых аспектах, но большинство их в конечном счете приводит к выражениям, подобным следующему:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^B \gamma_i^B}{\gamma_i^\sigma} \right) \exp \frac{A_i (\sigma_m - \sigma_i)}{RT} = 1 \quad (12.5.4)$$

где x_i^B — мольная доля компонента i в объеме жидкости; γ_i^B — коэффициент активности компонента i в объеме жидкости ($\gamma_i^B \rightarrow 1$, когда $x_i \rightarrow 1$); γ_i^σ коэффициент активности компонента i на межфазной поверхности ($\gamma_i \rightarrow 1$ по мере того как межфазная поверхность становится тождественной поверхности чистого компонента i); A_i — удельная площадь поверхности компонента i , $\text{см}^2/\text{моль}$; σ_m , σ_i — поверхностное натяжение смеси и компонента i , соответственно.

Значения коэффициентов активности обычно получают по данным о равновесии пар—жидкость или исходя из какой-либо модели жидкости, как это рассмотрено в гл. 8. Для межфазной поверхности никакие непосредственные измерения невозможны, поэтому должна быть принята модель жидкости. Гильдебрант и Скотт [26] трактуют случай «идеальной» межфазной поверхности ($\gamma_i^\sigma = 1$), в то время как Эккерт и Праусниц [13], а также Спроу и Праусниц [55] используют теорию регулярных растворов для описания фазы. Во всех случаях A_i аппроксируется как $(V_i)^{2/3} (N_0)^{1/3}$, где V_i — мольный объем чистого компонента i , а N_0 — число Авогадро. Спроу и Праусниц успешно применили уравнение (12.5.4) к ряду различных неполярных бинарных смесей и точно рассчитали поверхностное натяжение σ_m . Даже для полярных смесей был достигнут некоторый успех, хотя в этом случае для межфазной поверхности использовалось модифицированное выражение Вильсона для коэффициентов активности и одна эмпирическая константа была сохранена, чтобы достигалось лучшее соответствие рассчитанных значений σ_m экспериментальным данным.

Хотя подход Спроу и Праусница более реалистичен, уравнение (12.5.4) можно упростить, предположив, что смесь состоит из идеальных жидкостей, т. е. $\gamma_i^B = \gamma_i^\sigma = 1$. В таком случае можно показать, что для бинарных систем это уравнение принимает вид

$$\sigma_m = x_A \sigma_A + x_B \sigma_B - \frac{A}{2RT} (\sigma_A - \sigma_B)^2 x_A x_B \quad (12.5.5)$$

где x_A , x_B — мольные доли компонентов А и В в объеме жидкости; A — средняя площадь поверхности молекул, составляющих смесь. Эта упрощенная форма термодинамической корреляции ясно показывает, что значение σ_m меньше определяемого по правилу аддитивности при выражении состава в мольных долях.

Пример 12.4. Повторить пример 12.3, используя упрощенную («идеальную») форму термодинамической корреляции.

Решение. Обозначим индексом А диэтиловый эфир, а индексом В — бензол. Тогда $x_A = 0,423$, $\sigma_A = 16,47 \text{ дин}/\text{см}$; $x_B = 0,577$, $\sigma_B = 28,23 \text{ дин}/\text{см}$. Имеем:

$$RT = (8,314 \cdot 10^7) (298) = 2,478 \cdot 10^{10} \text{ эрг}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$A_A = \left(\frac{74,123}{0,7069} \right)^{2/3} (6,023 \cdot 10^{23})^{1/3} = 1,775 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{моль}$$

$$A_B = \left(\frac{78,114}{0,8722} \right)^{2/3} (6,023 \cdot 10^{23})^{1/3} = 1,690 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{моль}$$

При $A \approx (A_A + A_B)/2 = 1,743 \cdot 10^9 \text{ см}^2/\text{моль}$ по уравнению (12.5.5) получаем:

$$\sigma_m = (0,423) (16,47) + (0,577) (28,23) -$$

$$-\frac{1,783 \cdot 10^9}{(2)(2,478 \cdot 10^{10})} (16,47 - 28,23)^2 (0,423) (0,577) = 22,03 \text{ дин}/\text{см}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{22,03 - 21,81}{21,81} 100 = 1\%$$

Несмотря на то, что погрешность расчета поверхностного натяжения смеси диэтиловый эфир—бензол при 25 °C в примере 12.5 так мала, это скорее случайность, чем эталон. Более точная форма термодинамической корреляции [уравнение (12.5.4)] предпочтительнее, хотя использовать ее значительно труднее.

Рекомендации. Для смесей неполярных жидкостей применять уравнение (12.5.4), как предписано Спrou и Праусницием; даже поверхностное натяжение полярных смесей может рассчитываться таким образом, если известно по крайней мере одно значение σ_m . Типичные погрешности расчета меньше 2–3 %. При возможности менее точного расчета имеется небольшой выбор между корреляцией Маклеода—Сагдена [уравнение (12.5.1)], корреляцией, основанной на использовании принципа соответственных состояний [уравнение (12.3.6)] (см. пример 12.3), и «идеальной» термодинамической корреляцией [уравнение (12.5.5)]. Погрешности обычно меньше 5–10 %.

Для смесей, содержащих один полярный компонент или более, не следует применять метод, основанный на использовании принципа соответственных состояний; кроме того, ни один термодинамический метод неприменим без введения констант смеси. Поэтому для полярных (неводных) систем имеется только один метод расчета поверхностного натяжения — корреляция Маклеода—Сагдена [уравнение (12.5.1)]. Когда для сравнения с результатами расчета использовались данные Линга и Ван-Винкль [32] о поверхностном натяжении смеси, для исследованных полярных-полярных и полярных-неполярных систем достигалось только умеренная согласованность (от 5 до 15 %).

12.6. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Если для неводных смесей поверхностное натяжение часто аппроксимируется линейной зависимостью от мольной доли, то водные растворы обладают ярко выраженным нелинейными характеристиками. На рис. 12.6 показан типичный случай для системы ацетон—вода при 50 °C. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ацетона в полулогарифмической системе координат почти линейна. Такая картина типична для водоорганических систем, когда небольшие концентрации вещества могут существенно повлиять на поверхностное натяжение смеси. Углеводородная часть молекулы органического соединения ведет себя подобно гидрофобному веществу и стремится к отделению от водной фазы, концентрируясь на поверхности. В этом случае концентрация в объеме существенно отличается от поверхностной концентрации. К сожалению, поверхностная концентрация не поддается прямому измерению. Мейсснер и Михаэльс [36] приводят графики, подобные изображенному на рис. 12.6, для большого числа разбавленных растворов органических веществ в воде и предполагают, что общее поведение таких смесей может быть аппроксимировано уравнением Шишковского, которое они модифицировали до вида

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_w} = 1 - 0,411 \lg \left(1 - \frac{x}{a} \right) \quad (12.6.1)$$

где σ_w — поверхностное натяжение чистой воды; x — мольная доля органического вещества; a — характеристическая константа органического вещества.

Значения a для ряда веществ приведены в табл. 12.4. Это уравнение не следует использовать, если мольная доля растворенного органического вещества превышает 0,01.

Метод Тамуры, Кураты и Одани [60] может применяться для расчета поверхностного натяжения

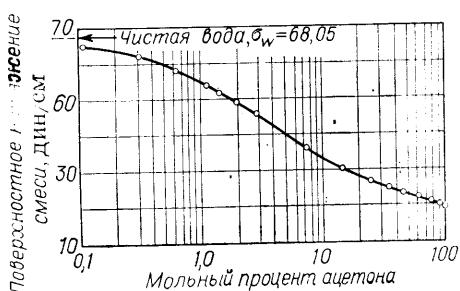


Рис. 12.6. Поверхностное натяжение растворов вода — ацетон при 50 °C [35].

ТАБЛИЦА 12.4. Значение константы a для уравнения Шишковского (12.6.1) [36]

Вещество	$a \cdot 10^4$	Вещество	$a \cdot 10^4$
Пропионовая кислота	26	Диэтилкетон	8,5
<i>n</i> -Пропиловый спирт	26	Этилпропионат	3,1
Изопропиловый спирт	26	Пропилацетат	3,1
Метилацетат	26	<i>n</i> -Валериановая кислота	1,7
<i>n</i> -Пропиламин	19	Изовалериановая кислота	1,7
Метилэтилкетон	19	<i>n</i> -Амиловый спирт	1,7
<i>n</i> -Масляная кислота	7,0	Изоамиловый спирт	1,7
Изомасляная кислота	7,0	Пропилпропионат	1,0
<i>n</i> -Бутиловый спирт	7,0	<i>n</i> -Капроновая кислота	0,75
Изобутиловый спирт	7,0	<i>n</i> -Гептановая кислота	0,17
Пропилформиат	8,5	<i>n</i> -Октановая кислота	0,034
Этилацетат	8,5	<i>n</i> -Декановая кислота	0,0025
Метилпропионат	8,5		

жения водных бинарных смесей в широких интервалах концентраций растворенного органического вещества и водоорганических систем как с низкой, так и с высокой молекулярной массой. В качестве основы для расчета выбирается уравнение (12.5.1), но для важных плотностей и концентраций берутся значения, характерные для поверхностного слоя, т. е. (V^σ)⁻¹ заменяет ρL_m (V^σ — гипотетический мольный объем поверхностного слоя). Значение V^σ определяется по уравнению

$$V^\sigma = \sum_j x_j^\sigma V_j \quad (12.6.2)$$

где x_j^σ — мольная доля компонента j в поверхностном слое. Значение V_j , однако, выбирается как мольный объем чистого компонента j . Тогда по уравнению (12.5.1), принимая $\rho_L \gg \rho_v$, имеем:

$$V^\sigma \sigma_m^{1/4} = x_W^\sigma [P_W] + x_O^\sigma [P_O] \quad (12.6.3)$$

где индекс W означает воду, а индекс O — органическое вещество.

Чтобы исключить парахор, Тамура и др. ввели уравнение (12.3.1); результат имеет вид

$$\sigma_m^{1/4} = \psi_W^\sigma \sigma_W^{1/4} + \psi_O^\sigma \sigma_O^{1/4} \quad (12.6.4)$$

В уравнении (12.6.4) ψ_W — объемная доля воды в поверхностном слое

$$\psi_W^\sigma = \frac{x_W^\sigma V_W}{V^\sigma} \quad (12.6.5)$$

Для ψ_O^σ выражение записывается аналогично.

Уравнение (12.6.4) представляет собой конечную корреляцию. Расчет значений ψ_W^σ и ψ_O^σ проводится при предположении, что между поверхностью и объемом фаз существует состояние равновесия. Уравнение Тамуры и др. весьма сложно и после преобразований может быть записано в виде следующей системы:

$$B = \lg \frac{\psi_W^q}{\psi_O} \quad (12.6.6)$$

$$\nu = \lg \frac{(\psi_W^\sigma)^q}{\psi_O^\sigma} \quad (12.6.7)$$

$$b = B + W \quad (12.6.8)$$

$$W = 0,441 \frac{q}{T} \left(\frac{\sigma_O V_O^{2/3}}{q} - \sigma_W V_W^{2/3} \right) \quad (12.6.9)$$

где ψ_W^σ определяется по уравнению (12.6.5), а ψ_W , ψ_O равны

$$\psi_W = \frac{x_W V_W}{x_W V_W + x_O V_O}; \quad \psi_O = \frac{x_O V_O}{x_W V_W + x_O V_O} \quad (12.6.10)$$

Здесь x_W , x_O — мольные доли чистой воды и чистого органического вещества в основном объеме, соответственно; V_W , V_O — мольные объемы чистой воды и чистого органического вещества, соответственно; σ_W , σ_O — поверхностное натяжение чистой воды и чистого органического вещества, соответственно; T — температура, К; q — константа, зависящая от типа и размеров органических составных частей:

Вещества	Определяемое значение q	Пример
Жирные кислоты, спирты	Число атомов углерода	Уксусная кислота ($q = 2$)
Кетоны	На единицу меньше числа атомов углерода	Ацетон ($q = 2$)
Галогенпроизводные жирных кислот	Число атомов углерода, умноженное на отношение мольных объемов галогенпроизводных и исходной жирной кислоты	Уксусная кислота, V_b (хлоруксусная кислота) $q = 2 \frac{V_b \text{ (хлоруксусная кислота)}}{V_b \text{ (уксусная кислота)}}$

Метод иллюстрируется примером 12.5. Тамура и др. [60] проверили метод на 14 водных системах и двух системах спирт—спирт¹; погрешность расчета меньше 10 % при $q < 5$ и в пределах 20 % при $q > 5$. Метод неприменим для многоокомпонентных смесей.

Пример 12.5. Рассчитать поверхностное натяжение смеси метилового спирта и воды при 30 °C, если мольная доля спирта составляет 0,122. Экспериментальное значение равно 46,1 дин/см [60].

Решение. При 30 °C (индекс О означает метиловый спирт, индекс W — воду) $\sigma_W = 71,18$ дин/см, $\sigma_O = 21,75$ дин/см, $V_W = 18$ см³/моль, $V_O = 41$ см³/моль и $q = 1$ — число атомов углерода.

На основании уравнений (12.6.10)

$$\frac{\psi_W}{\psi_O} = \frac{(0,878)(18)}{(0,122)(41)} = 3,16$$

Тогда по уравнению (12.6.6)

$$B = \lg 3,16 = 0,50$$

и по уравнению (12.6.9)

$$W = (0,441) \left(\frac{1}{303} \right) [(21,75)(41)^{2/3} - (71,18)(18)^{2/3}] = -0,34$$

Следовательно, по уравнению (12.6.8)

$$b = B + W = 0,50 - 0,34 = 0,16$$

¹) Для неводных смесей, содержащих полярные молекулы, метод остается неизменным, за исключением того, что в таком случае q является отношением мольного объема растворенного вещества к мольному объему растворителя.

а по уравнению (12.6.7)

$$b = \lg \frac{\psi_w^\sigma}{\psi_o^\sigma}$$

Так как $\psi_w^\sigma + \psi_o^\sigma = 1$, имеем:

$$\frac{\psi_w^\sigma}{1 - \psi_w^\sigma} = 10^{0,16} = 1,45$$

$$\psi_w^\sigma = 0,59; \quad \psi_o^\sigma = 0,41$$

Наконец, из уравнения (12.6.4)

$$\sigma_m = [(0,59)(71,18)^{1/4} + (0,41)(21,75)^{1/4}]^4 = 46 \text{ дин/см}$$

$$\text{Погрешность} = \frac{46 - 46,1}{46,1} \cdot 100 = -0,2\%$$

Рекомендации. Для расчета поверхностных натяжений бинарных водно-органических смесей использовать метод Тамуры, Кураги и Одани [уравнения (12.6.2)–(12.6.10)] (см. пример 12.5). Метод можно также применять для других сильно полярных растворов, таких как спирты. Погрешности расчета обычно не превышают 10–15 %. Если растворимость органического компонента в воде низкая, можно воспользоваться уравнением Шишковского в форме, предложенной Мейсснером и Михаэльсом [уравнение (12.6.1)].

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a — константа в уравнении (12.6.1), определяемая по табл. 12.4
- A — площадь поверхности
- A_i — удельная мольная поверхность компонента i в поверхностном слое
- b — параметр в уравнении (12.6.7)
- B — параметр в уравнении (12.6.6)
- m — параметр в уравнении (12.3.8)
- n — параметр в уравнении (12.3.2)
- N_0 — число Авогадро
- p — параметр в уравнении (12.3.10)
- $[P_i]$ — парахор компонента i (см. табл. 12.1)
- P_{up} — давление паров, атм
- P_c — критическое давление, атм; P_{cm} — псевдокритическое давление
- q — параметр в уравнении (12.6.9)
- Q — параметр в уравнении (12.3.7)
- Q_p — параметр в уравнении (12.3.8)
- r — параметр в уравнении (12.5.2)
- R — универсальная газовая постоянная
- T — температура, К; T_c — критическая температура; T_b — нормальная температура кипения; $T_r = T/T_c$ — приведенная температура; $T_{br} = T_b/T_c$; T_{cm} — псевдо критическая температура смеси
- V — мольный объем жидкости, см³/моль; V^σ — для поверхности фазы
- V_c — критический мольный объем, см³/моль
- W — параметр в уравнении (12.6.9)
- x_i — мольная доля жидкости; x_i — для объема фазы; x_i^σ — для поверхности фазы
- y_i — мольная доля пара

Грецеские

- α_c — коэффициент Риделя (см. раздел 6.5)
- γ_i — коэффициент активности компонента i ; γ_i^B — для объема жидкой фазы, γ_i^σ — для поверхности фазы
- η — вязкость жидкости или пара, сП
- ρ — плотность жидкости или пара, моль/см³
- σ — поверхностное натяжение, дин/см; σ_m — для смеси; σ_0 — параметр в уравнении (12.3.10)
- ψ_i — мольная доля компонента i в объеме жидкости; ψ_i^σ — для поверхности фазы

Индексы

b — нормальная точка кипения
L — жидкость
m — смесь
О — органический компонент в водном растворе
r — приведенное свойство
v — пар
W — вода

ЛИТЕРАТУРА

1. Adamson, A. W.: «Physical Chemistry of Surfaces», Interscience, New York, 1960.
2. Aveyard, R., and D. A. Haden: «An Introduction to Principles of Surface Chemistry», Cambridge University Press, London, 1973.
3. Barbulescu, N.: *Rev. Roum. Chem.*, **19**: 169 (1974).
4. Belton, J. W., and M. G. Evans: *Trans. Faraday Soc.*, **41**: 1 (1945).
5. Bowden, S. T., and E. T. Butler: *J. Chem. Soc.*, **1939**: 79.
6. Brock, J. R., and R. B. Bird: *AIChE J.*, **1**: 174 (1955).
7. Brown, R. C.: *Contemp. Phys.*, **15**: 301 (1974).
8. Buehler, C. A.: *J. Phys. Chem.*, **42**: 1207 (1938).
9. Clever, H. L., and W. E. Chase, Jr.: *J. Chem. Eng. Data*, **8**: 291 (1963).
10. Cotton, D. J.: *J. Phys. Chem.*, **73**: 270 (1969).
11. Deam, J. R., and R. N. Mattox: *J. Chem. Eng. Data*, **15**: 216 (1970).
12. Eberhart, J. G.: *J. Phys. Chem.*, **70**: 1183 (1966).
13. Eckert, C. A., and J. M. Prausnitz: *AIChE J.*, **10**: 677 (1964).
14. Evans, H. B., Jr., and H. L. Clever: *J. Phys. Chem.*, **68**: 3433 (1964).
15. Fishtine, S. H.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**: 149 (1963).
16. Gamblin, W. R.: *Chem. Eng.*, **65** (5): 143 (1958).
17. Gambill, W. R.: *Chem. Eng.*, **66** (23): 193 (1959).
18. Gibbs, J. W.: «The Collected Works of J. Willard Gibbs», vol. I, «Thermodynamics», Yale University Press, New Haven, Conn., 1957.
19. Goldhammer, D. A.: *Z. Phys. Chem.*, **71**: 577 (1910).
20. Guggenheim, E. A.: «Thermodynamics», 4th ed., North-Holland, Amsterdam, 1959.
21. Guggenheim, E. A.: *Proc. Phys. Soc.*, **85**: 811 (1965).
22. Hadden, S. T.: *Hydrocarbon Process.*, **45** (10): 161 (1966).
23. Hakim, D. I., D. Steinberg, and L. I. Stiel: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **10**: 174 (1971).
24. Hammick, D. L., and L. W. Andrew: *J. Chem. Soc.*, **1929**: 754.
25. Hansen, R. S., and L. Sogor: *J. Colloid Interface Sci.*, **40**: 424 (1972).
26. Hildebrand, J. H., and R. L. Scott: «The Solubility of Nonelectrolytes», 3d ed., chapter 21, Dover, New York, 1964.
27. Hoar, T. P., and D. A. Melford: *Trans. Faraday Soc.*, **53**: 315 (1957).
28. «International Critical Tables», vol. III, p. 28, McGraw-Hill, New York, 1928.
29. Jasper, J. J.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**: 841 (1972).
30. Kim, S. W., M. S. Jhon, T. Ree, and H. Eyring: *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **59**: 336 (1968).
31. Lefrançois, B., and YBourgeois: *Chim. Ind. Genie Chim.*, **105** (15): 989 (1972).
32. Ling, T. D., and M. van Winkle: *J. Chem. Eng. Data*, **3**: 88 (1958).
33. Macleod, D. B.: *Trans. Faraday Soc.*, **19**: 38 (1923).
34. Mayer, S. W.: *J. Phys. Chem.*, **67**: 2160 (1963).
35. McAllister, R. A., and K. S. Howard: *AIChE J.*, **3**: 325 (1957).
36. Meissner, H. P., and A. S. Michaels: *Ind. Eng. Chem.*, **41**: 2782 (1949).
37. Miller, D. G.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **2**: 78 (1963).
38. Modell, M., and R. C. Reid: «Thermodynamics and Its Applications», Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1974.
39. Móritz, P.: *Period. Polytech.*, **3**: 167 (1959).
40. Othmer, D. F., S. Josefowitz, and Q. F. Schmutzler: *Ind. Eng. Chem.*, **40**: 886 (1948).
41. Pelofsky, A. H.: *J. Chem. Eng. Data*, **11**: 394 (1966).
42. Plesner, I. W., and O. Platz: *J. Chem. Phys.*, **48**: 5361, 5364 (1968).
43. Porteous, W.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**: 339 (1975).
44. Quayle, O. R.: *Chem. Rev.*, **53**: 439 (1953).
45. Rao, M. V., K. A. Reddy, and S. R. S. Sastri: *Hydrocarbon Process.*, **47** (1): 151 (1958).
46. Reno, G. J., and D. L. Katz: *Ind. Eng. Chem.*, **35**: 1091 (1943).
47. Rice, O. K.: *J. Phys. Chem.*, **64**: 976 (1960).
48. Riedel, L.: *Chem. Ing. Tech.*, **27**: 209 (1955).
49. Ross, S. (Chairman): «Chemistry and Physics of Interfaces», American Chemical Society, 1965.
50. Schmidt, R. L.: *J. Phys. Chem.*, **71**: 1152 (1967).
51. Schmidt, R. L., J. C. Randall, and H. L. Clever: *J. Phys. Chem.*, **70**: 3912 (1966).
52. Schonhorn, H.: *J. Chem. Eng. Data*, **12**: 524 (1967).
53. Shereshevsky, J. L.: *J. Colloid Interface Sci.*, **24**: 317 (1967).
54. Sprow, F. B., and J. M. Prausnitz: *Trans. Faraday Soc.*, **62**: 1097 (1966).
55. Sprow, F. B., and J. M. Prausnitz: *Trans. Faraday Soc.*, **62**: 1105 (1966); *Can. J. Chem. Eng.*, **45**: 25 (1967).
56. Stegemeyer, G. L.: Ph. D. dissertation, University of Texas, Austin, Tex., 1959.
57. Sugden, S.: *J. Chem. Soc.*, **1924**: 1177.
58. Suri, S. K., and V. Ramkrishna: *J. Phys. Chem.*, **72**: 3073 (1968).
59. Tamura, M., M. Kurata, and H. Odani: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**: 83 (1955).
60. Tripathi, R. C.: *J. Indian Chem. Soc.*, **18**: 411 (1941).
61. Tripathi, R. C.: *J. Indian Chem. Soc.*, **19**: 51 (1942).
62. van der Waals, J. D.: *Z. Phys. Chem.*, **13**: 716 (1894).
63. Watkinson, A. P., and J. Lielmezs: *J. Chem. Phys.*, **47**: 1558 (1967).
64. Weinaug, C. F., and D. L. Katz: *Ind. Eng. Chem.*, **35**: 239 (1943).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БАЗА ДАННЫХ ПО СВОЙСТВАМ

Соединения сгруппированы по числу атомов углерода. В пределах каждой группы выделяются подгруппы по числу атомов водорода, внутри которых соединения перечислены в алфавитном порядке названий дополнительных атомов. В списке приведены наиболее употребительные названия веществ. В названии разрешен только 21 символ. Полные наименования веществ и их наиболее употребительные синонимы представлены в Словаре соединений (см. приложение В). Большинство значений констант, содержащихся в базе данных, заимствовано из собраний экспериментальных данных, а остальные расчитаны методами, описанными в данной книге.

MM	молекулярная масса
TFP	нормальная температура плавления, К
TB	нормальная температура кипения, К
TC	критическая температура, К
PC	критическое давление, атм
VC	критический объем, см ³ /моль
ZC	критический коэффициент сжимаемости
OMEGA	фактор ацентричности Питцера
LIQDEN	плотность жидкости при температуре TDEN, г/см ³
TDEN	опорное значение температуры для LIQDEN, К
DIPM	дипольный момент, дебай
CPVAP A, CPVAP B, CPVAP C, CPVAP D	константы в уравнении идеально-газовой теплопроводности, в котором CP выражена в кал/(моль·К), а T — в кельвинах $CP = CPVAP\ A + (CPVAP\ B) * T + (CPVAP\ C) * T^2 + (CPVAP\ D) * T^3$
VISB, VISTO	константы в уравнении вязкости жидкости, в котором вязкость выражена в сантимпуазах, а T — в кельвинах: LG (вязкости) = (VISB)*((1/T) - (1/VISTO))
DELHG	стандартная теплота образования при 298 К, ккал/моль
DELGF	стандартная энергия образования Гиббса при 298 К для идеального газа при 1 атм, ккал/моль
ANTA, ANTВ, ANTС	коэффициенты уравнения Антуана для давления паров, в котором давление выражено в мм рт. ст., а T — в кельвинах LN (давление паров) = = ANTA — ANTВ/(T + ANTС)
TMX	верхний предел применимости уравнения Антуана по температуре, К
TMN	нижний предел применимости уравнения Антуана по температуре, К
HARA, HARB, HARС, HARD	коэффициенты уравнения Гарлахера для давления паров, в котором давление паров выражено в мм рт. ст., T в кельвинах LN (PVP) = HARA + + HARB/T + HARС * LN(T) + + HARD * PVP/T**2 где PVP — давление паров
HV	теплота парообразования при нормальной температуре кипения, кал/моль

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	TC	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM	
1	AR	АРГОН	39,948	83,8	87,3	150,8	48,1	74,9	0,291	-,004	1,373	90,	0,0	
2	BCL3	БОРА ТРИХЛОРИД	117,169	165,9	285,7	452,0	38,2			0,150	1,35	284,	0,0	
3	BF3	БОРА ТРИФТОРИД	67,805	146,5	173,3	260,8	49,2			0,42			0,0	
4	BR2	БРОМ	159,808	266,0	331,9	584,	102,	127,	0,270	0,132	3,119	293,	0,2	
5	CLNO	НИТРОЗИЛХЛОРИД	65,495	213,5	267,7	440,	90,	139,	0,35	0,318	1,42	261,	1,8	
6	CL2	ХЛОР	70,906	172,2	238,7	417,	76,	124,	0,275	0,073	1,563	239,1	0,2	
7	CL3P	ФОСФОРА ТРИХЛОРИД	137,333	161,	349,	563,		260,			1,574	294,	0,9	
8	CL4SI	КРЕМНИЯ ТЕТРАХЛОРИД	169,898	204,3	330,4	507,	37,	326,	0,29	0,264	1,48	293,	0,0	
9	D2	ДЕЙТЕРИЙ	4,032	18,7	23,7	38,4	16,4	60,3	0,314	-,13	0,165	22,7	0,0	
10	D2O	ДЕЙТЕРИЯ ОКСИД	20,031	277,0	374,6	644,0	213,8	55,6	0,225		1,105	293,	1,9	
11	F2	ФТОР	37,997	53,5	85,0	144,3	51,5	66,2	0,288	0,048	1,51	85,		
12	F3N	АЗОТА ТРИФТОРИД	71,002	66,4	144,1	234	44,7			0,132	1,537	144,	0,2	
13	F4Si	КРЕМНИЯ ТЕТРАФТОРИД	104,080	183,0	187,	259,0	36,7				1,66	178,	0,0	
14	F6S	СЕРЫ ГЕКСАФТОРИД	146,050	222,5	209,3	318,7	37,1	198,	0,281	0,286	1,83	223,	0,0	
15	HBr	ВОДОРОДА БРОМИД	80,912	187,1	206,1	363,2	84,4	100,0	0,283	0,063	2,16	216,	0,8	
16	HCl	ВОДОРОДА ХЛОРИД	36,461	159,0	188,1	324,6	82,0	81,0	0,249	0,12	1,193	188,1	1,1	
17	HF	ВОДОРОДА ФТОРИД	20,006	190,	292,7	461,	64,	69,	0,12	0,372	0,967	293,		
18	H1	ВОДОРОДА ИОДИД	127,912	222,4	237,6	424,0	82,0	131,	0,309	0,05		2,803	237,	0,5
19	H2	ВОДОРОД	2,016	14,0	20,4	33,2	12,8	65,0	0,305	-,22	0,071	20,	0,0	
20	H2O	ВОДА	18,015	273,2	373,2	647,3	217,6	56,0	0,229	0,344	0,998	293,	1,8	
21	H2S	ВОДОРОДА СУЛЬФИД	34,080	187,6	212,8	373,2	88,2	98,5	0,284	0,100	0,993	213,6	0,9	
22	H3N	АММИАК	17,031	195,4	239,7	405,6	111,3	72,5	0,242	0,250	0,639	273,2		
23	H4N2	ГИДРАЗИН	32,045	274,7	386,7	653,	145,	96,1	0,260	0,328	1,008	293,	3,0	
24	He (4)	ГЕЛИЙ	4,003		4,21	5,19	2,24	57,3	0,301	-,387	0,123	4,3		
25	I2	ИОД	253,808	386,8	457,5	819,	115,	155,	0,265	0,229	3,74	453,2	1,3	
26	KR	КРИПТОН	83,800	115,8	119,8	209,4	54,3	91,2	0,288	-,002	2,42	120,	0,0	
27	NO	АЗОТА ОКСИД	30,006	109,5	121,4	180,	64,	58,	0,25	0,607	1,28	121,	0,2	
28	NO2	АЗОТА ДИОКСИД	46,006	261,9	294,3	431,4	100,	170,	0,480	0,86	1,447	292,9	0,4	
29	N2	АЗОТ	28,013	63,3	77,4	126,2	33,5	89,5	0,290	0,040	0,804	78,1		
30	N2O	АЗОТА ЗАКИСЬ	44,013	182,3	184,7	309,6	71,5	97,4	0,274	0,160	1,226	183,6	0,2	
31	NE	НЕОН	20,183	24,5	27,0	44,4	27,2	41,7	0,311	0,00	1,204	27,	0,0	
32	O2	КИСЛОРОД	31,999	54,4	90,2	154,6	49,8	73,4	0,288	0,021	1,149	90,		
33	O2S	СЕРЫ ДИОКСИД	64,063	197,7	263,	430,8	77,8	122,	0,268	0,251	1,455	263,	1,6	
34	O3	ОЗОН	47,998	80,5	161,3	261,0	55,0	88,9	0,228	0,215	1,356	161,3	0,6	
35	O3S	СЕРЫ ТРИОКСИД	80,058	290,	318,	491,0	81,	130,	0,26	0,41	1,78	318,	0,0	
36	Xe	КСЕНОН	131,300	161,3	165,0	289,7	57,6	118,	0,286	0,002	3,06	165,	0,0	
37	CBRF3	ТРИФТОРБРОММЕТАН	148,910	214,	340,2	392,	39,2	200,	0,280				0,7	
38	CCLF3	ХЛОРТРИФТОРМЕТАН	104,459	92,0	191,7	302,0	38,7	180,	0,282	0,180			0,5	
39	CCL2F2	ДИХЛОРДИФТОРМЕТАН	120,914	115,4	243,4	385,0	40,7	217,	0,280	0,176	1,750	158,	0,5	
40	CCL2O	ФОСГЕН	98,916	145,	280,8	455,	56,	190,	0,28	0,204	1,381	293,	1,1	

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
1	AR	АРГОН	4,969	-,767E-5	1,234E-8	0,0	107,57	58,76	0,0	0,0
2	BCl3	БОРА ТРИХЛОРИД								
3	BF3	БОРА ТРИФТОРИД								
4	BR2	БРОМ	8,087	2,688E-3	-2,846E-6	1,083E-9	387,82	292,79	0,0	0,0
5	CLNO	НИТРОЗИЛХЛОРИД	8,144	1,068E-2	-7,977E-6	2,424E-9			12,57	16,0
6	CL2	ХЛОР	6,432	8,082E-3	-9,241E-6	3,695E-9	191,96	172,35	0,0	0,0
7	CL3P	ФОСФОРА ТРИХЛОРИД								
8	CL4Si	КРЕМНИЯ ТЕТРАХЛОРИД								
9	D2	ДЕЙТЕРИЙ	7,225	-,158E-2	2,794E-6	-0,88E-9	19,67	8,38	0,0	0,0
10	D2O	ДЕЙТЕРИЯ ОКСИД					757,92	304,58	-59,57	-56,08
11	F2	ФТОР	5,545	8,734E-3	-8,269E-6	2,876E-9	84,20	52,52	0,0	0,0
12	F3N	АЗОТА ТРИФТОРИД							-29,78	-30,38
13	F4Si	КРЕМНИЯ ТЕТРАФТОРИД								
14	F6S	СЕРЫ ГЕКСАФТОРИД								
15	HBr	ВОДОРОДА БРОМИД	7,320	-,226E-2	4,114E-6	-1,490E-9	251,29	180,75	-291,8	-267,0
16	HCl	ВОДОРОДА ХЛОРИД	7,235	-,172E-2	2,976E-6	-0,931E-9	372,78	277,74	-22,06	-22,77
17	HF	ВОДОРОДА ФТОРИД	6,941	1,579E-4	-4,854E-7	0,598E-9	438,74	199,62	-64,80	-65,30
18	H1	ВОДОРОДА ИОДИД	7,442	-,341E-2	7,099E-6	-3,232E-9	155,15	285,43	6,30	0,38
19	H2	ВОДОРОД	6,483	2,215E-3	-3,298E-6	1,826E-9	13,82	5,39	0,0	0,0
20	H2O	ВОДА	7,701	4,595E-4	2,521E-6	-0,859E-9	658,25	283,16	-57,80	-54,64
21	H2S	ВОДОРОДА СУЛЬФИД	7,629	3,431E-4	5,809E-6	-2,810E-9	342,79	165,54	-4,82	-7,90
22	H3N	АММИАК	6,524	5,692E-3	4,078E-6	-2,830E-9	349,04	169,63	-10,92	3,86
23	H4N2	ГИДРАЗИН	2,333	4,525E-2	-3,958E-5	1,439E-8	524,98	290,88	22,75	37,89
24	HE (4)	ГЕЛИЙ							0,0	0,0
25	I2	ИОД	8,501	1,556E-3	-1,669E-6	0,677E-9	559,62	520,55	0,0	0,0
26	KR	КРИПТОН							0,0	0,0
27	NO	АЗОТА ОКСИД	7,009	-,224E-3	2,328E-6	-1,000E-9			21,60	20,72
28	NO2	АЗОТА ДИОКСИД	5,788	1,155E-2	-4,970E-6	0,070E-9	406,20	230,21	8,09	12,42
29	N2	АЗОТ	7,440	-,324E-2	6,400E-6	-2,790E-9	90,30	46,14	0,0	0,0
30	N2O	АЗОТА ЗАКИСЬ	5,164	1,739E-2	-1,380E-5	4,371E-9			19,49	24,77
31	NE	НЕОН								
32	O2	КИСЛОРОД	6,713	-,879E-6	4,170E-6	-2,544E-9	85,68	51,50	0,0	0,0
33	O2S	СЕРЫ ДИОКСИД	5,697	1,600E-2	-1,185E-5	3,172E-9	397,85	208,42	-70,95	-71,74
34	O3	ОЗОН	4,907	1,913E-2	-1,491E-5	4,054E-9	313,79	120,34	34,1	38,91
35	O3S	СЕРЫ ТРИОКСИД					1372,8	315,99	-94,47	-88,52
36	XE	КСЕНОН							0,0	0,0
37	CBRF3	ТРИФТОРБРОММЕТАН							-155,1	-148,8
38	CCLF3	ХЛОРТРИФТОРМЕТАН	5,449	4,565E-2	-3,765E-5	1,065E-8			-166,0	-156,3
39	CCL2F2	ДИХЛОРДИФТОРМЕТАН	7,547	4,257E-2	-3,603E-5	1,037E-8	215,09	165,55	-115,0	-105,7
40	CCL2O	ФОСГЕН	6,709	3,250E-2	-3,281E-5	1,211E-8			-52,80	-49,42

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
1	AR	АРГОН	15,2330	700,51	-5,84	94	81	31,173	-1039,64	-2,932	0,264	1360
2	BCL3	БОРА ТРИХЛОРИД	-	-	-	52,723	-4443,16	-5,404	2,97	-	-	
3	BF3	БОРА ТРИФТОРИД	-	-	-	67,758	-3481,19	-7,963	0,768	-	-	
4	BR2	БРОМ	15,8441	2562,32	-51,56	354	259	-	-	-	-	7210,
5	CLNO	НИТРОЗИЛХЛОРИД	16,9505	2520,70	-23,46	285	210	36,380	-3748,59	-2,819	1,20	6140,
6	CL2	ХЛОР	15,9610	1978,32	-27,01	264	172	42,217	-3412,28	-3,894	1,27	4880,
7	CL3P	ФОСФОРА ТРИХЛОРИД	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6580,
8	CL4Si	КРЕМНИЯ ТЕТРАХЛОРИД	15,8019	2634,16	-43,15	364	238	-	-	-	-	292,
9	D2	ДЕЙТЕРИЙ	13,2954	157,89	0,00	25	19	-	-	-	-	9880,
10	D20	ДЕЙТЕРИЯ ОКСИД	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
11	F2	ФТОР	15,6700	714,10	-6,00	91	59	30,772	-1040,27	-2,683	0,210	1560,
12	F3N	АЗОТА ТРИФТОРИД	15,6107	1155,69	-15,37	155	103	39,219	-1970,37	-3,81	0,679	-
13	F4Si	КРЕМНИЯ ТЕТРАФТОРИД	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
14	F6S	СЕРЫ ГЕКСАФТОРИД	19,3785	2524,78	-11,16	220	159	28,102	-2394,35	-1,843	0,871	4220,
15	HBR	ВОДОРОДА БРОМИД	14,4687	1242,53	-47,86	221	184	-	-	-	-	3860,
16	HCL	ВОДОРОДА ХЛОРИД	16,5040	1714,25	-14,45	200	137	38,614	-2626,67	-3,443	0,717	-
17	HF	ВОДОРОДА ФТОРИД	17,6958	3404,49	15,06	313	206	26,160	-3496,52	-1,338	1,84	1600,
18	HI	ВОДОРОДА ИОДИД	12,9149	957,96	-85,06	256	215	33,884	-3013,08	-2,673	1,23	4724,
19	H2	ВОДОРОД	13,6333	164,90	3,19	25	14	12,050	-114,95	0,045	0,048	216,
20	H20	ВОДА	18,3036	3816,44	-46,13	441	284	55,336	-6869,50	-5,115	1,05	9717,
21	H2S	ВОДОРОДА СУЛЬФИД	16,1040	1768,69	-26,06	230	190	42,687	-3132,31	-3,985	0,871	4460,
22	H3N	АММИАК	16,9481	1323,50	-32,98	261	179	51,947	-4104,67	-5,146	0,820	5580,
23	H4N2	ГИДРАЗИН	17,9899	3877,65	-45,15	343	288	56,096	-6951,84	-5,286	1,63	10700,
24	HE(4)	ГЕЛИЙ	12,2514	33,7329	1,79	4,3	3,7	8,622	-12,23	0,433	0,007	22,
25	12	ИОД	16,1597	3709,23	-68,16	487	383	-	-	-	-	10000,
26	KR	КРИПТОН	15,2677	958,75	-8,71	129	113	30,717	-1408,77	-2,579	0,448	2309,
27	NO	АЗОТА ОКСИД	20,1314	1572,52	-4,88	140	95	61,514	-2465,78	-7,211	0,279	3300,
28	NO2	АЗОТА ДИОКСИД	20,5324	4141,29	3,65	320	230	61,862	-6073,34	-6,094	1,04	4555,
29	N2	АЗОТ	14,9542	588,72	-6,60	90	54	31,927	-924,86	-3,075	0,264	1333,
30	N2O	АЗОТА ЗАКИСЬ	16,1271	1506,49	-25,99	200	144	46,444	-2867,98	-4,655	0,743	3955,
31	NE	НЕОН	14,0099	180,47	-2,61	29	24	26,181	-295,44	-2,645	0,041	440,
32	O2	КИСЛОРОД	15,4075	734,55	-6,45	100	63	31,041	-1082,52	-2,761	0,265	1630,
33	O2S	СЕРЫ ДИОКСИД	16,7680	2302,35	-35,97	280	195	55,502	-4552,50	-5,666	1,32	5955,
34	O3	ОЗОН	15,7427	1272,18	-22,16	174	109	-	-	-	-	2670,
35	O3S	СЕРЫ ТРИОКСИД	20,8403	3995,70	-36,66	332	290	139,56	-10420,1	-17,38	1,60	9716,
36	XE	КСЕНОН	15,2958	1303,92	-14,50	178	158	31,429	-1951,76	-2,544	0,804	3108,
37	CBRF3	ТРИФТОРБРОММЕТАН	-	-	-	-	-	44,255	-2769,96	-4,415	1,30	3706,
38	CCLF3	ХЛОРТРИФТОРМЕТАН	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4772,
39	CCL2F2	ДИХЛОРДИФТОРМЕТАН	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5830,
40	CCL20	ФОСГЕН	15,7565	2167,31	-43,15	341	213	-	-	-	-	-

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	TC	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
41	CCL3F	ТРИХЛОРФОРМЕТАН	137,368	162,0	297,0	471,2	43,5	248,	0,279	0,188			0,5
42	CCL4	УГЛЕРОДА ТЕТРАХЛОРИД	153,823	250,	349,7	556,4	45,0	276,	0,272	0,194	1,584	298,	0,0
43	CF4	УГЛЕРОДА ТЕТРАХЛОРИД	88,003	86,4	145,2	227,6	36,9	140,	0,277	0,191			0,0
44	CO	УГЛЕРОДА МОНООКСИД	28,010	68,1	81,7	132,9	34,5	93,1	0,295	0,049	0,803	81,	0,1
45	CO	КАРБОНИЛСУЛЬФИД	60,070	134,3	222,9	375,	58,	140,	0,26	0,099	1,274	173,7	0,7
46	CO2	УГЛЕРОДА ДИОКСИД	44,010	216,6	194,7	304,2	72,8	94,0	0,274	0,225	0,777	293,	0,0
47	CS2	УГЛЕРОДА ДИСУЛЬФИД	76,131	161,3	319,4	552,	78,0	170,	0,293	0,115	1,293	273,	0,0
48	CHCLF2	ХЛОРДИФОРМЕТАН	86,469	113,	232,4	369,2	49,1	165,	0,267	0,215		289,	
49	CHCL2F	ДИХЛОРМОНОФОРМЕТАН	102,923	138,	282,	451,6	51,0	197,	0,272	0,202	1,38	282,	1,3
50	CHCL3	ХЛОРОФОРМ	119,378	209,6	334,3	536,4	54,	239,	0,293	0,216	1,489	293,	1,1
51	CHN	ВОДОРОДА ЦИАНИД	27,026	259,9	298,9	456,8	53,2	139,	0,197	0,407	0,688	293,	3,0
52	CH2BR2	ДИБРОММЕТАН	173,835	220,6	370,	583,	71,				2,50	293,	1,9
53	CH2CL2	ДИХЛОРМЕТАН	84,933	178,1	313,0	510,	60,0	193,0	0,277	0,193	1,317	298,	1,8
54	CH2O	ФОРМАЛЬДЕГИД	30,026	156,	254,	408,	65,			0,253	0,815	253,	2,3
55	CH2O2	МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА	46,025	281,5	373,8	580,					1,226	288,	1,5
56	CH3B	МЕТИЛБРОМИД	94,939	179,5	276,7	464,	85,			0,273	1,737	268,	1,8
57	CH3C	МЕТИЛХЛОРИД	50,488	175,4	248,9	416,3	65,9	139,	0,268	0,156	0,915	293,	1,9
58	CH3F	МЕТИЛФТОРИД	34,033	131,4	194,8	317,8	58,0	124,	0,275	0,190	0,843	213,	1,8
59	CH3I	МЕТИЛИОДИД	141,939	206,7	315,6	528,	65,	190,	0,285	0,172	2,279	293,	1,6
60	CH3NO2	НИТРОМЕТАН	61,041	244,6	374,4	588,	62,3	173,	0,224	0,346	1,138	293,	3,1
61	CH4	МЕТАН	16,043	90,7	111,7	190,6	45,4	99,0	0,288	0,008	0,425	111,7	0,0
62	CH4O	МЕТАНОЛ	32,042	175,5	337,8	512,6	79,9	118,	0,224	0,559	0,791	293,	1,7
63	CH4S	МЕТИЛМЕРКАПТАН	48,107	150,	279,1	470,0	71,4	145,	0,268	0,155	0,866	293,	1,3
64	CH5N	МЕТИЛАМИН	31,058	179,7	266,8	430,	73,6	140,	0,292	0,275	0,703	259,6	1,3
65	CH6N2	МЕТИЛГИДРАЗИН	46,072		364,	567,	79,3	271,	0,462				1,7
66	C2CLF5	ХЛОРПЕНТАФТОРЭТАН	154,467	167,	234,	353,2	31,2	252,	0,271	0,253			0,3
67	C2CL2F4	1,1-ДИХЛОР-1,2,2,2-Te	170,922	179,	277,0	418,6	32,6	294,	0,279		1,455	298,	
68	C2CL2F4	1,2-ДИХЛОР-1,1,2,2-Te	170,922	179,3	276,9	418,9	32,2	293,	0,275	0,255	1,48	277,	0,5
69	C2CL3F3	1,2,2-ТРИХЛОР-1,1,2-T	187,380	238,2	320,7	437,2	33,7	304,	0,256	0,252	1,580	289,	
70	C2CL4	ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН	165,834	251,	394,3	620,	44,	290,	0,25	0,239	1,62	293,	0,0
71	C2CL4F2	1,1,2,2-Тетрахлор-1,2-	203,831	298,	364,7	551,					1,645	298,	
72	C2F4	ПЕРФТОРЭТЕН	100,016	130,7	197,5	306,4	38,9	175,	0,271	0,226	1,519	197,	
73	C2F6	ПЕРФТОРЭТАН	138,012	172,4	194,9	292,8		224,			1,590	195,	0,0
74	C2N2	ДИЦИАН	52,035	245,3	252,5	400,	59,			0,24			0,2
75	C2HCL3	ТРИХЛОРЭТИЛЕН	131,389	156,8	360,4	571,	48,5	256,	0,265	0,213	1,462	293,	0,9
76	C2HF3O2	ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИ- СЛОТА	114,024	257,9	345,6	491,3	32,2				1,535	273,	2,3
77	C2H2	АЦЕТИЛЕН	26,038	192,4	189,2	308,3	60,6	113,	0,271	0,184	0,615	189,	0,0
78	C2H2F2	1,1-ДИФТОРЭТИЛЕН	64,035		302,8	44,0	154,	0,273					1,4
79	C2H2O	КЕТЕН	42,038	138,	232,	380,	64,	145,	0,30	0,207			1,4
80	C2H3CL	ВИНИЛХЛОРИД	62,499	259,	119,48	429,7	55,3	169,	0,263	0,122	0,969	259,	1,5

№	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
41	CCL3F	ТРИХЛОРФОРМЕТАН	9,789	3,893E-2	-3,363E-5	9,903E-9			-68,0	-58,64
42	CCL4	УГЛЕРОДА ТЕТРАХЛОРИД	9,725	4,893E-2	-5,421E-5	2,112E-8	540,15	290,84	-24,00	-13,92
43	CF4	УГЛЕРОДА ТЕТРАХЛОРИД	3,339	4,838E-2	-3,882E-5	1,078E-			-223,0	-212,34
44	CO	УГЛЕРОДА МОНООКСИД	7,373	-307E-2	6,662E-6	-3,037E-9	94,06	48,90	-26,42	-32,81
45	COS	КАРБОНИЛСУЛЬФИД	5,629	1,907E-2	-1,676E-5	5,860E-9			-33,08	-39,59
46	CO2	УГЛЕРОДА ДИОКСИД	4,728	1,754E-2	-1,338E-5	4,097E-9	578,08	185,24	-94,05	-94,26
47	CS2	УГЛЕРОДА ДИСУЛЬФИД	6,555	1,941E-2	-1,831E-5	6,384E-9	274,08	200,22	27,98	15,99
48	CHCLF2	ХЛОРДИФОРМЕТАН	4,132	3,865E-2	-2,294E-5	7,305E-9			-119,9	-112,47
49	CHCL2F	ДИХЛОРМОНОФОРМЕТАН	5,652	3,777E-2	-2,866E-5	7,795E-9			-71,4	-64,10
50	CHCL3	ХЛОРОФОРМ	5,733	4,522E-2	-4,397E-5	1,590E-8	394,81	246,50	-24,2	-16,38
51	CHN	ВОДОРОДА ЦИАНИД	5,222	1,448E-2	-1,185E-5	4,336E-9	194,70	145,31	31,20	28,71
52	CH2BR2	ДИБРОММЕТАН					428,91	294,57	-1,0	-1,34
53	CH2CL2	ДИХЛОРМЕТАН	3,094	3,877E-2	-3,110E-5	1,005E-8	359,55	225,13	-22,80	-16,46
54	CH2O	ФОРМАЛЬДЕГИД	5,607	7,540E-3	7,130E-6	-5,494E-9	319,83	171,35	-27,70	-26,27
55	CH2O2	МУРАВЬЯННАЯ КИСЛОТА	2,798	3,243E-2	-2,009E-5	4,817E-9	729,35	325,72	-90,49	-83,89
56	CH3BR	МЕТИЛБРОМИД	3,446	2,606E-2	-1,290E-5	2,389E-9	298,15	211,15	-9,00	-6,73
57	CH3CL	МЕТИЛХЛОРИД	3,314	2,422E-2	-9,288E-6	0,613E-9	426,45	193,56	-20,63	-15,03
58	CH3F	МЕТИЛФТОРИД	3,302	2,058E-2	-4,946E-6	-0,474E-9			-55,90	-50,19
59	CH3I	МЕТИЛИОДИД	2,581	3,318E-2	-2,487E-5	8,325E-9	336,19	229,95	3,34	3,74
60	CH3NO2	НИТРОМЕТАН	1,773	4,724E-2	-2,583E-5	4,980E-9	452,50	261,21	-17,86	-1,66
61	CH4	МЕТАН	4,598	1,245E-2	-2,860E-6	-2,703E-9	114,14	57,60	-17,89	-12,15
62	CH4O	МЕТАНОЛ	5,052	1,694E-2	6,179E-6	-6,811E-9	555,30	260,64	-48,08	-38,84
63	CH4S	МЕТИЛМЕРКАПТАН	3,169	3,479E-2	-2,041E-5	4,956E-9			-5,49	-2,37
64	CH5N	МЕТИЛАМИН	2,741	3,409E-2	-2,274E-5	1,135E-9	311,80	176,30	-5,5	7,71
65	CH6N2	МЕТИЛГИДРАЗИН							20,4	42,51
66	C2CLF5	ХЛОРПЕНТАФОРЭТАН	6,648	8,340E-2	-6,904E-5	1,944E-8				
67	C2CL2F4	1,1-Дихлор-1,2,2,2-Te	9,662	7,830E-2	-6,572E-5	1,868E-8				
68	C2CL2F4	1,2-ДИХЛОР-1,1,2,2-Te	9,262	8,216E-2	-7,047E-5	2,032E-8			-214,6	
69	C2CL3F3	1,2,2-Трихлор-1,1,2-Т	14,603	6,865E-2	-5,780E-5	1,649E-8			-178,10	
70	C2CL4	ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН	10,980	5,387E-2	-5,478E-5	2,002E-8	392,58	281,82	-2,9	5,4
71	C2CL4F2	1,1,2,2-Тетрахлор-1,2-								
72	C2F4	ПЕРФТОРЭТЕН	6,929	5,439E-2	-4,863E-5	1,619E-8			-157,40	-149,07
73	C2F6	ПЕРФТОРЭТАН	6,405	8,259E-2	-6,853E-5	1,943E-8			-321,00	-300,52
74	C2N2	ДИЦИАН	8,583	2,210E-2	-1,946E-5	7,045E-9			73,84	71,03
75	C2HCL3	ТРИХЛОРЭТИЛЕН	7,207	5,462E-2	-5,324E-5	1,969E-8	145,67	196,60	-1,40	4,75
76	C2HF3O2	ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА								
77	C2H2	АЦЕТИЛЕН	6,406	1,810E-2	-1,196E-5	3,373E-9			54,19	50,00
78	C2H2F2	1,1-ДИФТОРЭТИЛЕН	0,734	5,839E-2	-5,014E-5	1,677E-8			-82,50	-76,84
79	C2H2O	КЕТЕН	1,525	3,913E-2	-2,590E-5	6,445E-9			-14,60	-14,41
80	C2H3CL	ВИНИЛХЛОРИД	1,421	4,823E-2	-3,669E-5	1,140E-8	276,90	167,04	8,40	12,31

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	ТС	РС	VC	ZC	ОMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
81	C2H3CLF2	1-ХЛОР-1,1-ДИФТОРЭТАН	100,496	141,	263,4	410,2	40,7	231,	0,279		1,10	303,	2,1
82	C2H3CLO	АЦЕТИЛХЛОРИД	76,498	160,2	323,9	508,	58,	204,	0,28	0,344	1,104	293,	2,4
83	C2H3CL3	1,1,2-ТРИХЛОРЭТАН	133,405	236,5	386,9	602,	41,	294,	0,24	0,22	1,441	293,	1,7
84	C2H3F	ВИНИЛФТОРИД	46,044	130,0	235,5	327,8	51,7	144,	0,277				1,4
85	C2H3F3	1,1,1-ТРИФТОРЭТАН	84,041	161,9	225,5	346,2	37,1	221,	0,289	0,257			2,3
86	C2H3N	АЦЕТОНИТРИЛ	41,053	229,3	354,8	548,	47,7,	173,	0,184	0,321	0,782	293,	3,5
87	C2H3NO	МЕТИЛИЗОЦИАНАТ	57,052		312,	491,	55			0,278	0,958	293,	
88	C2H4	ЭТИЛЕН	28,054	104,0	169,4	282,4	49,7	129,	0,276	0,065	0,577	163,	0,0
89	C2H4CL2	1,1-ДИХЛОРЭТАН	98,960	176,2	330,4	523,	50,	240,	0,28	0,248	1,168	296,	2,0
90	C2H4CL2	1,2-ДИХЛОРЭТАН	98,960	237,2	356,6	561,	53,	220,	0,25	0,286	1,250	289,	1,8
91	C2H4F2	1,1-ДИФТОРЭТАН	66,051	156,2	248,4	386,6	44,4	181,	0,253	0,266			2,3
92	C2H4O	АЦЕТАЛЬДЕГИД	44,054	150,2	293,6	461,	55,	154,	0,22	0,303	0,778	293,	2,5
93	C2H4O	ЭТИЛЕНА ОКСИД	44,054	161,	283,5	469,	71,0	140,	0,258	0,200	0,899	273,	1,9
94	C2H4O2	УКСУСНАЯ КИСЛОТА	60,052	289,8	391,1	594,4	57,1	171,	0,200	0,454	1,049	293,	1,3
95	C2H4O2	МЕТИЛФОРМИАТ	60,052	174,2	304,9	487,2	59,2	172,	0,255	0,252	0,974	293,	1,8
96	C2H5BR	ЭТИЛБРОМИД	108,966	154,6	311,5	503,8	61,5	215,	0,320	0,254	1,451	298,	2,0
97	C2H5CL	ЭТИЛХЛОРИД	64,515	136,8	285,4	460,4	52,0	199,	0,274	0,190	0,896	293,	2,0
98	C2H5F	ЭТИЛФТОРИД	48,060	129,9	235,4	375,3	49,6	169,	0,272	0,236			2,0
99	C2H5N	ЭТИЛНИМИН	43,069	195,	329,8						0,833	298,	1,9
100	C2H6	ЭТАН	30,070	80,9	184,5	305,4	48,2	148,	0,285	0,098	0,548	183,	0,0
101	C2H6O	ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	46,069	131,7	248,3	400,0	53,0	178,	0,287	0,192	0,667	293,	1,3
102	C2H6O	ЭТАНОЛ	46,069	159,1	351,5	516,2	63,0	167,	0,248	0,638	0,789	293,	1,7
103	C2H6O2	ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	62,069	260,2	470,4	645,	76,	186,	0,27		1,114	293,	2,2
104	C2H6S	ЭТИЛМЕРКАПТАН	62,134	125,3	308,2	499,	54,2	207,	0,274	0,190	0,839	293,	1,5
105	C2H6S	ДИМЕТИЛСУЛЬФИД	62,130	174,9	310,5	503,0	54,6	201,	0,266	0,190	0,848	293,	1,5
106	C2H7N	ЭТИЛАМИН	45,085	192,	289,7	456,	55,5	178,	0,264	0,284	0,683	293,	1,3
107	C2H7N	ДИМЕТИЛАМИН	45,085	181,0	280,0	437,6	52,4	187,	0,272	0,288	0,656	293,	
108	C2H7NO	МОНОЭТАНОЛАМИН	61,084	283,5	443,5	614,	44,	196,	0,17		1,016	293,	2,6
109	C2H8N2	ЭТИЛЕНДИАМИН	60,099	284,	390,4	593,	62,	206,	0,26	0,51	0,896	293,	1,9
110	C3H3N	АКРИЛОНИТРИЛ	53,064	189,5	350,5	536,	45,	210,	0,21	0,35	0,806	293,	3,5
111	C3H4	ПРОПАДИЕН	40,065	136,9	238,7	393,	54,0	162,	0,271	0,313	0,658	238,	0,1
112	C3H4	МЕТИЛАЦЕТИЛЕН	40,065	170,5	250,0	402,4	55,5	164,	0,276	0,218	0,706	223,	0,1
113	C3H4O	АКРОЛЕИН	56,064	186,	326,	506,	51,			0,33	0,839	293,	
114	C3H4O2	АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА	72,064	285,	414,	615,	56,	210,	0,23	0,56	1,051	293,	
115	C3H4O2	ВИНИЛФОРМИАТ	72,064	215,5	319,6	475,	57,	210,	0,31	0,55	0,963	293,	
116	C3H5CL	АЛЛИЛХЛОРИД	76,526	138,7	318,3	514,	47,	234,	0,26	0,13	0,937	293,	2,1
117	C3H5CL3	1,2,3-ТРИХЛОРПРОПАН	147,432	258,5	429,	651,	39,	348,	0,25	0,31	1,389	293,	
118	C3H5N	ПРОПИОННИТРИЛ	55,080	180,3	370,5	564,4	41,3	230,	0,205	0,318	0,782	293,	3,1
119	C3H6	ЦИКЛОПРОПАН	42,081	145,7	240,4	397,8	54,2	170,	0,282	0,264	0,563	286,	0,0
120	C3H6	ПРОПИЛЕН	42,081	87,9	225,4	365,0	45,6	181,	0,275	0,148	0,612	223,	0,1

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	ΔS ₁	ΔH ₁	ΔU ₁	ΔG ₁
81	C2H3CLF2	1-ХЛОР-1,1-ДИФТОР-ЭТАН	4,017	6,584E-2	-4,758E-5	1,267E-8				
82	C2H3CLO	АЦЕТИЛХЛОРИД	5,976	4,086E-2	-2,354E-5	5,300E-9				
83	C2H3CL3	1,1,2-ТРИХЛОРЭТАН	1,510	8,194E-2	-7,064E-5	2,339E-8	346,72	304,43	58,30	-49,29
84	C2H3F	ВИНИЛФТОРИД							-33,10	-18,52
85	C2H3F3	1,1,1-ТРИФТОРЭТАН	1,372	7,502E-2	-6,203E-5	2,010E-8			-178,20	-162,23
86	C2H3N	АЦЕТОНИТРИЛ	4,892	2,857E-2	-1,073E-5	0,765E-9	334,91	210,05	21,00	25,24
87	C2H3NO	МЕТИЛИЗОЦИАНАТ	8,542	2,483E-2	-1,390E-6	-4,030E-9	616,78	227,47	-21,50	
88	C2H4	ЭТИЛЕН	0,909	3,740E-2	-1,994E-5	4,192E-9	168,98	93,94	12,50	16,28
89	C2H4CL2	1,1-ДИХЛОРЭТАН	2,979	6,439E-2	-4,896E-5	1,505E-8	412,27	239,10	-31,05	-17,47
90	C2H4CL2	1,2-ДИХЛОРЭТАН	4,893	5,518E-2	-3,435E-5	8,094E-9	473,95	277,98	-31,00	-17,65
91	C2H4F2	1,1-ДИФТОРЭТАН 1	2,072	5,722E-2	-3,480E-5	8,107E-9	319,27	186,56	-118,00	-104,26
92	C2H4O	АЦЕТАЛЬДЕГИД	1,843	4,353E-2	-2,404E-5	5,685E-9	368,70	192,82	-39,76	-31,86
93	C2H4O	ЭТИЛЕНА ОКСИД	-1,796	5,308E-2	-3,001E-5	6,190E-9	341,88	194,22	-12,58	-3,13
94	C2H4O2	УКСУСНАЯ КИСЛОТА	1,156	6,087E-2	-4,187E-5	1,182E-8	600,94	306,21	-103,93	-90,03
95	C2H4O2	МЕТИЛФОРМИАТ	0,342	6,449E-2	-4,656E-5	1,362E-8	363,19	212,70	-83,60	-71,03
96	C2H5BR	ЭТИЛБРОМИД	1,590	5,608E-2	-3,517E-5	9,086E-9	369,80	220,68	-15,30	-6,29
97	C2H5CL	ЭТИЛХЛОРИД	-0,132	6,225E-2	-4,394E-5	1,325E-8	320,94	190,83	-26,70	-14,34
98	C2H5F	ЭТИЛФТОРИД	1,038	5,207E-2	-2,784E-5	5,757E-9			-62,50	-50,08
99	C2H5N	ЭТИЛЕНИМИН	-4,961	7,219E-2	-4,927E-5	1,349E-8			29,50	42,34
100	C2H6	ЭТАН	1,292	4,254E-2	-1,657E-5	2,081E-9	156,60	95,57	-20,24	-7,87
101	C2H6O	ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	4,064	4,277E-2	-1,250E-5	-0,458E-9			-43,99	-26,99
102	C2H6O	ЭТАНОЛ	2,153	5,113E-2	-2,004E-5	0,328E-9	686,64	300,88	-56,12	-40,22
103	C2H6O2	ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	8,526	5,931E-2	-3,576E-5	7,190E-9	1365,0	402,41	-93,05	-72,77
104	C2H6S	ЭТИЛМЕРКАПТАН	3,564	5,615E-2	-3,239E-5	7,552E-9	419,60	206,21	-11,02	-1,12
105	C2H6S	ДИМЕТИЛСУЛЬФИД	5,805	4,478E-2	-1,642E-5	0,979E-9	267,34	184,24	-8,97	1,66
106	C2H7N	ЭТИЛАМИН	0,882	6,572E-2	-3,781E-5	9,096E-9	340,54	192,44	-11,00	8,91
107	C2H7N	ДИМЕТИЛАМИН	-0,041	6,438E-2	-3,175E-5	5,537E-9			-4,50	16,25
108	C2H7NO	МОНОЭТАНОЛАМИН	2,224	7,188E-2	-4,342E-5	1,112E-8	1984,1	367,03	-48,18	
109	C2H8N2	ЭТИЛЕНДИАМИН	9,147	5,749E-2	-1,036E-5	-9,430E-9	839,76	316,41		
110	C3H3N	АКРИЛОНИТРИЛ	2,554	5,273E-2	-3,739E-5	1,099E-8	343,31	210,42	44,20	46,68
111	C3H4	ПРОПАДИЕН	2,366	4,723E-2	-2,822E-5	6,645E-9			45,92	48,37
112	C3H4	МЕТИЛАЦИТИЛЕН	3,513	4,453E-2	-2,803E-5	7,701E-9			44,32	46,47
113	C3H4O	АКРОЛЕИН	2,859	5,029E-2	-2,557E-5	4,552E-9	388,17	217,14	-16,94	-15,57
114	C3H4O2	АКРИЛОВАЯ КИ-СЛОТА	0,416	7,621E-2	-5,618E-5	1,666E-8	733,02	307,15	-80,36	-68,37
115	C3H4O2	ВИНИЛФОРМИАТ	6,643	4,392E-2	-5,502E-6	5,577E-8	428,40	224,83		
116	C3H5CL	АЛЛИЛХЛОРИД	0,604	7,277E-2	-5,442E-5	1,0742E-8	368,27	210,61	-0,15	10,42
117	C3H5CL3	1,2,3-ТРИХЛОРПРО-ПАН	6,421	8,651E-2	-6,656E-5	2,099E-8	818,63	342,88	-44,40	-23,37
118	C3H5N	ПРОПИОНИТРИЛ	3,679	5,363E-2	-2,628E-5	4,667E-9	366,77	225,86	12,10	22,98
119	C3H6	ЦИКЛОПРОПАН	-8,417	9,108E-2	-6,882E-5	2,158E-8			12,74	24,95
120	C3H6	ПРОПИЛЕН	0,886	5,602E-2	-2,771E-5	5,266E-9	273,84	131,63	4,88	14,99

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
81	C2H3CLF	1-ХЛОР-1,1-ДИФТОР-ЭТАН	15,7514	2447,33	-55,53	355	237					6850
82	C2H3CLO	АЦЕТИЛХЛОРИД	16,0381	3110,79	-56,16	428	302					7960,
83	C2H3CL3	1,1,2-ТРИХЛОРЭТАН										
84	C2H3F	ВИНИЛХЛОРИД										
85	C2H3F3	1,1,1-ТРИХЛОРЭТАН	15,8965	1814,91	-29,92	300	270	50,589	-3540,17	-5,223	1,79	4580,
86	C2H3N	АЦЕТОНИТРИЛ	16,2874	2945,47	-49,15	390	260	47,394	-5392,43	-4,357	3,49	7500,
87	C2H3NO	МЕТИЛИЗОЦИАНАТ	16,3258	2480,37	-56,31	340	230					7070,
88	C2H4	ЭТИЛЕН	15,5368	1347,01	-18,15	182	120	38,961	-2282,37	-3,678	0,881	3237,
89	C2H4CL2	1,1-Дихлорэтан	16,0842	2697,29	-45,03	352	242	56,233	-5422,68	-5,726	3,17	6860
90	C2H4CL2	1,2-Дихлорэтан	16,1764	2927,17	-50,22	373	240	51,956	-5712,66	-4,991	3,30	7650
91	C2H4F2	1,1-ДИФТОРЭТАН	16,1871	2095,35	-29,16	273	238	48,591	-3837,61	-4,811	1,87	5100
92	C2H4O	АЦЕТАЛЬДЕГИД	16,2481	2465,15	-37,15	320	210					6150
93	C2H4O	ЭТИЛЕНА ОКСИД	16,7400	2567,61	-29,01	310	200					6120
94	C2H4O2	УКСУСНАЯ КИСЛОТА	16,8080	3405,57	-56,34	430	290	57,834	-6841,98	-5,647	3,44	5660
95	C2H4O2	МЕТИЛФОРМИАТ	16,5104	2590,87	-42,60	324	225	57,840	-5258,90	-5,939	2,23	6740
96	C2H5BR	ЭТИЛБРОМИД	15,9338	2511,68	-41,44	333	226	37,985	-4246,27	-3,09	2,29	6330
97	C2H5CL	ЭТИЛХЛОРИД	15,9800	2332,01	-36,48	310	200	48,665	-4364,03	-4,733	2,26	5900
98	C2H5F	ЭТИЛФТОРИД	16,0686	1966,89	-27,00	252	170					
99	C2H5N	ЭТИЛЕНИМИН	16,4227	2610,44	-63,15	359	248					
100	C2H6	ЭТАН	15,6637	1511,42	-17,16	199	130	38,759	-2464,42	-3,601	1,073	3515,
101	C2H6O	ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	16,8467	2361,44	-17,10	265	179	48,857	-3840,19	-4,856	1,71	5140,
102	C2H6O	ЭТАНОЛ	18,9119	3803,98	-41,68	369	270	83,319	-7994,90	-9,201	2,35	9260,
103	C2H6O2	ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	20,2501	6022,18	-28,25	494	364					12550,
104	C2H6S	ЭТИЛМЕРКАПТАН	16,0077	2497,23	-41,77	330	224	51,954	-4900,34	-5,139	2,55	6400,
105	C2H6S	ДИМЕТИЛСУЛЬФИД	16,0001	2511,56	-42,35	331	226					6440,
106	C2H7N	ЭТИЛАМИН	17,0073	2618,73	-37,30	316	215	64,056	-5352,01	-6,875	2,08	6700,
107	C2H7N	ДИМЕТИЛАМИН	16,2653	2358,77	-35,15	310	218	67,611	-5350,44	-7,435	2,03	6330,
108	C2H7NO	МОНОЭТАНОЛАМИН	17,8174	3988,33	-86,93	477	344					
109	C2H8N2	ЭТИЛЕНДИАМИН	16,4082	3108,49	-72,15	425,	292					12000,
110	C3H3N	АКРИЛОНИТРИЛ	15,9253	2782,21	-51,15	385	255					10000,
111	C3H4	ПРОПАДИЕН	13,1563	1054,72	-77,08	257	174					7800,
112	C3H4	МЕТИЛАЦЕТИЛЕН	15,6227	1850,66	-44,07	267	183					
113	C3H4O	АКРОЛЕИН	15,9057	2606,53	-45,15	360	235					
114	C3H4O2	АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА	16,5617	3319,18	-80,15	450	315					
115	C3H4O2	ВИНИЛФОРМИАТ	16,6531	2569,68	-63,15	350	240					
116	C3H5CL	АЛЛИЛХЛОРИД	15,9772	2531,92	-47,15	350	230					6475,
117	C3H5CL3	1,2,3-ТРИХЛОРПРОПАН	16,1246	3417,27	-69,15	470	315					9180,
118	C3H5N	ПРОПИОНИТРИЛ	15,9571	2940,86	-55,15	405	270	53,398	-5937,37	-5,2	4,28	7710,
119	C3H6	ЦИКЛОПРОПАН	15,8599	1971,04	-26,65	245	180					4790,
120	C3H6	ПРОПИЛЕН	15,7027	1807,53	-26,15	240	160	44,794	-3260,31	-4,379	1,63	4400,

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	ТС	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
121	C3H6CL2	1,2-ДИХЛОРПРОПАН	112,987	172,7	369,5	577,	44,	226,	0,21	0,24	1,15	293,	1,9
122	C3H6O	АЦЕТОН	58,080	178,2	329,4	508,1	46,4	209,	0,232	0,309	0,790	293,	2,9
123	C3H6O	АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ	58,080	144,	370,	545,	56,4	203,	0,256	0,63	0,855	288,	
124	C3H6O	ПРОПИОНАЛЬ	58,080	193,	321,	496,	47,	223,	0,26	0,313	0,797	293,	2,7
125	C3H6O	ПРОПИЛЕНА ОКСИД	58,080	161,	307,5	482,2	48,6	186,	0,228	0,269	0,829	293,	2,0
126	C3H6O	ВИНИЛМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	58,080	151,5	278,	436,	47,	205,	0,27	0,34	0,750	293,	
127	C3H6O2	ПРОПИОННАЯ КИСЛОТА	74,080	252,5	414,0	612,	53,0	230,	0,242	0,536	0,993	293,	1,5
128	C3H6O2	ЭТИЛФОРМИАТ	74,080	193,8	327,4	508,4	46,8	229,	0,257	0,283	0,927	289,	2,0
129	C3H6O2	МЕТИЛАЦЕТАТ	74,080	175,	330,1	506,8	46,3	228,	0,254	0,324	0,934	293,	1,7
130	C3H7CL	ПРОПИЛХЛОРИД	78,542	150,4	319,6	503,	45,2	254,	0,278	0,230	0,891	293,	2,0
131	C3H7CL	ИЗОПРОПИЛХЛОРИД	78,542	156,0	308,9	485,	46,6	230,	0,269	0,232	0,862	293,	2,1
132	C3H8	ПРОПАН	44,097	85,5	231,1	369,8	41,9	203,	0,281	0,152	0,582	231,	0,0
133	C3H8O	1-ПРОПАНОЛ	60,096	146,9	370,4	536,7	51,0	218,5	0,253	0,624	0,804	293,	1,7
134	C3H8O	ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ	60,096	184,7	355,4	508,3	47,0	220,	0,248	0,786	293,	1,7	
135	C3H8O	МЕТИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	60,096	134,	280,5	437,8	43,4	221,	0,267	0,236	0,700	293,	1,2
136	C3H8O2	МЕТИАЛЬ	76,096	168,	315,	497,	49,						
137	C3H8O2	1,2-ПРОПАНДИОЛ	76,096	213,	460,5	625,	60,	237,	0,28		0,888	291,	1,0
138	C3H8O2	1,3-ПРОПАНДИОЛ	76,096	246,4	487,6	658,	59,	241,	0,26		1,036	293,	3,6
139	C3H8O3	ГЛИЦЕРИН	92,095	291,	563,	726,	66,	255,	0,28		1,053	293,	3,7
140	C3H8S	МЕТИЛЭТИЛСУЛЬФИД	76,157	167,2	339,8	533,	42,				1,261	293,	3,0
141	C3H9N	Н-ПРОПИЛАМИН	59,112	190,	321,8	497,0	46,8	233,	0,267	0,229	0,717	293,	1,3
142	C3H9N	ИЗОПРОПИЛАМИН	59,112	177,9	305,6	476,	50,	229,	0,29	0,297	0,688	293,	
143	C3H9N	ТРИМЕТИЛАМИН	59,112	156,	276,1	433,2	40,2	254,	0,287	0,195	0,633	293,	0,6
144	C4H2O3	МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД	98,058	326,	472,8						1,31	333,	
145	C4H4	ВИНИЛАЦЕТИЛЕН	52,076	227,6	278,1	455,	49,	202,	0,26	0,092	0,837	293,	4,0
146	C4H4O	ФУРАН	68,075	187,5	304,5	490,2	54,3	218,	0,294	0,204	0,938	293,	
147	C4H4S	ТИОФЕН	84,136	234,9	357,3	579,4	56,2	219,	0,259	0,200	1,071	289,	0,5
148	C4H5N	АЛЛИЛЦИАНИД	67,091	186,7	392,	585,	39,	265,	0,22	0,39	0,835	293,	3,4
149	C4H5N	ПИРРОЛ	67,091		403,	640,					0,967	294,	1,8
150	C4H6	1-БУТИН	54,092	147,4	281,2	463,7	46,5	220,	0,27	0,050	0,650	289,	0,8
151	C4H6	2-БУТИН	54,092	240,9	300,2	488,6	50,2	221,	0,277	0,124	0,691	293,	0,8
152	C4H6	1,2-БУТАДИЕН	54,092	137,0	284,0	443,7	44,4	219,	0,267	0,255	0,652	293,	0,4
153	C4H6	1,3-БУТАДИЕН	54,092	164,3	268,7	425,	42,7	221,	0,270	0,195	0,621	293,	0,0
154	C4H6O2	ВИНИЛАЦЕТАТ	86,091	173,	346,	525,	43,	265,	0,26	0,34	0,932	293,	1,7
155	C4H6O3	АЦЕТАНГИДРИД	102,089	199,	412,	569,	46,2	290,	0,287		1,087	293,	3,0
156	C4H6O4	ДИМЕТИЛОКСАЛАТ	118,090	327,	436,6	628,	39,3				1,15	288,	
157	C4H6O4	СУКЦИНОВАЯ КИСЛОТА	118,090	456,	508,								
158	C4H7N	БУТИРОНИТРИЛ	69,107	161,	391,	582,2	37,4	285,	0,223	0,371	0,792	293,	2,2
159	C4H7O2	МЕТИЛАКРИЛАТ	86,091	196,7	353,5	536,	42,	265,	0,25	0,35	0,956	293,	3,8
160	C4H8	1-БУТЕН	56,108	87,8	266,9	419,6	39,7	240,	0,277	0,187	0,595	293,	0,3

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	СРВАР А	СРВАР В	СРВАР С	СРВАР Д	VISB	VISTO	DELHG	DELG
121	C3H6CL2	1,2-ДИХЛОРПРОПАН	2,496	8,729E-2	-6,219E-5	1,849E-8	514,36	281,03	-39,6	-19,86
122	C3H6O	АЦЕТОН	1,505	6,224E-2	-2,992E-5	4,867E-9	367,25	209,68	-52,00	-36,58
123	C3H6O	АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ	-0,264	7,515E-2	-4,853E-5	1,271E-8	793,52	307,26	-31,55	-17,03
124	C3H6O	ПРОПИОНАЛЬ	2,800	6,244E-2	-3,105E-5	5,078E-9	343,44	219,33	-45,90	-31,18
125	C3H6O	ПРОПИЛЕНА ОКСИД	-2,020	7,779E-2	-4,750E-5	1,152E-8	377,43	213,36	-22,17	-6,16
126	C3H6O	ВИНИЛМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	3,733	5,592E-2	-2,316E-5	2,537E-9	318,41	180,98		
127	C3H6O2	ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА	1,354	8,811E-2	-6,842E-5	2,359E-8	535,04	299,32	-108,76	-88,27
128	C3H6O2	ЭТИЛФОРМИАТ	5,893	5,532E-2	-5,063E-6	-1,280E-8	400,91	226,23	-88,74	
129	C3H6O2	МЕТИЛАЦЕТАТ	3,953	5,363E-2	-1,037E-5	6,961E-9	408,62	224,03	-97,86	
130	C3H7CL	ПРОПИЛХЛОРИД	-0,799	8,660E-2	-5,991E-5	1,779E-8	374,77	215,00		
131	C3H7CL	ИЗОПРОПИЛХЛОРИД	0,440	8,330E-2	-5,359E-5	1,400E-8	306,25	212,24	-35,00	-14,94
132	C3H8	ПРОПАН	-1,009	7,315E-2	-3,789E-5	7,678E-9	222,67	133,41	-24,82	-5,61
133	C3H8O	1-ПРОПАНОЛ	0,590	7,942E-2	-4,431E-5	1,026E-8	951,04	327,83	-61,28	-38,67
134	C3H8O	ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ	7,745	4,502E-2	1,530E-5	-2,212E-8	1139,7	323,44	-65,11	-41,44
135	C3H8O	МЕТИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	4,459	6,414E-2	-2,447E-5	2,138E-9	303,82	171,66	-51,73	-28,12
136	C3H8O2	МЕТИЛАЛЬ								
137	C3H8O2	1,2-ПРОПАНДИОЛ	0,151	1,006E-1	-7,121E-5	2,138E-8	1404,2	426,74	-101,33	
138	C3H8O2	1,3-ПРОПАНДИОЛ	1,975	8,779E-2	-5,163E-5	1,207E-8	1813,0	406,96	-97,71	
139	C3H8O3	ГЛИЦЕРИН	2,012	1,061E-1	-7,545E-5	2,240E-8	3337,1	406,00	-139,8	
140	C3H8S	МЕТИЛЭТИЛСУЛЬФИД	4,664	6,904E-2	-2,888E-5	3,073E-9			-14,25	2,73
141	C3H9N	Н-ПРОПИЛАМИН	1,598	8,356E-2	-4,352E-5	8,566E-9			-17,30	9,51
142	C3H9N	ИЗОПРОПИЛАМИН	-1,788	9,973E-2	-6,749E-5	1,994E-8	433,64	228,46	-20,02	
143	C3H9N	ТРИМЕТИЛАМИН	-1,960	9,486E-2	-5,299E-5	1,104E-8			-5,70	23,64
144	C4H2O3	МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД	-3,123	8,323E-2	-5,217E-5	1,156E-8	952,48	365,81		
145	C4H4	ВИНИЛАЦЕТИЛЕН	1,614	6,785E-2	-5,410E-5	1,782E-8			72,80	73,13
146	C4H4O	ФУРАН	-8,486	1,032E-1	-8,251E-5	2,566E-8	389,40	222,70	-8,29	0,21
147	C4H4S	ТИОФЕН	-7,310	1,070E-1	-9,009E-5	2,992E-8	498,60	264,90	27,66	30,30
148	C4H5N	АЛЛИЛЦИАНИД	5,183	6,142E-2	-2,847E-5	2,936E-9	521,30	252,03		
149	C4H5N	ПИРРОЛ							25,88	
150	C4H6	1-БУТИН	2,997	6,553E-2	-3,690E-5	8,240E-9			39,48	48,30
151	C4H6	2-БУТИН	3,804	5,688E-2	-2,555E-5	4,188E-9			34,97	44,32
152	C4H6	1,2-БУТАДИЕН	2,675	6,505E-2	-3,507E-5	7,378E-9			38,77	47,43
153	C4H6	1,3-БУТАДИЕН	-0,403	8,165E-2	-5,589E-5	1,513E-8	300,59	163,12	26,33	36,01
154	C4H6O2	ВИНИЛАЦЕТАТ	3,621	6,676E-2	-2,103E-5	-3,965E-9	457,89	235,35	-75,5	
155	C4H6O3	АЦЕТАНГИДРИД	-5,524	1,215E-1	-8,551E-5	2,349E-8	502,33	286,04	-137,60	-113,93
156	C4H6O4	ДИМЕТИЛОКСАЛАТ								
157	C4H6O4	СУКЦИНОВАЯ КИСЛОТА	3,600	1,120E-1	-7,508E-5	1,896E-8			8,14	25,97
158	C4H7N	БУТИРОНИТРИЛ	3,633	7,657E-2	-3,912E-5	7,123E-9	438,04	256,84		
159	C4H7O2	МЕТИЛАКРИЛАТ	3,622	6,678E-2	-2,103E-5	-3,966E-9	451,02	245,30		
160	C4H8	1-БУТЕН	-0,715	8,436E-2	-4,754E-5	1,066E-8	256,30	151,86	-0,03	17,04

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
18 Ряд Р. и др.												
121	C3H6CL2	1,2-ДИХЛОРПРОПАН	16,0385	2985,07	-52,16	408	288					7500,
122	C3H6O	АЦЕТОН	16,6513	2940,46	-35,93	350	241					6960,
123	C3H6O	АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ	16,9066	2928,20	-85,15	400	286					9550,
124	C3H6O	ПРОПИОНАЛЬ	16,2315	2659,02	-44,15	350	235					6760,
125	C3H6O	ПРОПИЛЕНА ОКСИД	15,3227	2107,58	-64,87	340	225					6450,
126	C3H6O	ВИНИЛМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	14,4602	1980,22	-25,15	315	190					4550,
127	C3H6O2	ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА	17,3789	3723,42	-67,48	450	315	76,490	-8619,48	-8,139	3,93	7700,
128	C3H6O2	ЭТИЛФОРМИАТ	16,1611	2603,30	-54,15	360	240	60,604	-5724,26	-6,305	3,07	7200,
129	C3H6O2	МЕТИЛАЦЕТАТ	16,1295	2601,92	-56,15	360	245	61,268	-5840,56	-6,374	3,08	7200,
130	C3H7CL	ПРОПИЛХЛОРИД	15,9594	2581,48	-42,95	350	230					6510,
131	C3H7CL	ИЗОПРОПИЛХЛОРИД	16,0384	2490,48	-43,15	340	225					6280,
132	C3H8	ПРОПАН	15,7260	1872,46	-25,16	249	164	43,492	-3266,92	-4,179	1,81	4487,
133	C3H8O	1-ПРОПАНОЛ	17,5439	3166,38	-80,15	400	285	101,82	-9416,25	-11,79	3,13	9980,
134	C3H8O	ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ	18,6929	3640,20	-53,54	374	273					9520,
135	C3H8O	МЕТИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	13,5435	1161,63	-112,4	310	205	74,838	-5631,77	-8,549	2,45	5900,
136	C3H8O2	МЕТИЛАЛЬ	15,8237	2415,92	-52,58	315	270					
137	C3H8O2	1,2-ПРОПАНДИОЛ	20,5324	6091,95	-22,46	483	357					12940,
138	C3H8O2	1,3-ПРОПАНДИОЛ	17,2917	3888,84	-123,2	525	380					13500,
139	C3H8O3	ГЛИЦЕРИН	17,2392	4487,04	-140,2	600	440					14600,
140	C3H8S	МЕТИЛЭТИЛСУЛЬФИД	15,9765	2722,95	-48,37	360	250					7050,
141	C3H9N	Н-ПРОПИЛАМИН	15,9957	2551,72	-49,15	350	235					7100,
142	C3H9N	ИЗОПРОПИЛАМИН	16,3637	2582,35	-40,15	337	239					6500,
143	C3H9N	ТРИМЕТИЛАМИН	16,0499	2230,51	-39,15	305	215	50,869	-4261,51	-5,127	2,59	5760,
144	C4H2O3	МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД	16,2747	3765,65	-82,15	516	352					
145	C4H4	ВИНИЛАЦЕТИЛЕН	16,0100	2203,57	-43,15	305	200					5850,
146	C4H4O	ФУРАН	16,0612	2442,70	-45,41	363	238					6474,
147	C4H4S	ТИОФЕН	16,0243	2869,07	-51,80	380	260					7520,
148	C4H5N	АЛЛИЛЦИАНИД	16,0019	3128,75	-58,15	430	400					8200,
149	C4H5N	ПИРРОЛ	16,7966	3457,47	-62,73	440	330					
150	C4H6	1-БУТИН	16,0605	2271,42	-40,30	300	200					5970,
151	C4H6	2-БУТИН	16,2871	2536,78	-37,34	320	240					6370,
152	C4H6	1,2-БУТАДИЕН	16,1039	2397,26	-30,88	305	245					5800,
153	C4H6	1,3-БУТАДИЕН	15,7727	2142,66	-34,30	290	215					5370,
154	C4H6O2	ВИНИЛАЦЕТАТ	16,1003	2744,68	-56,15	379	255					
155	C4H6O3	АЦЕТАНГИДРИД	16,3982	3287,56	-75,11	437	308					9850,
156	C4H6O4	ДИМЕТИЛОКСАЛАТ										
157	C4H6O4	СУКЦИНОВАЯ КИСЛОТА										
158	C4H7N	БУТИРОНИТРИЛ	16,2092	3202,21	-56,16	433	307	56,605	-6476,68	-5,599	5,03	8220,
159	C4H7O2	МЕТИЛАКРИЛАТ	16,1088	2788,43	-59,15	390	260					7650,
160	C4H8	1-БУТЕН	15,7564	2132,42	-33,15	295	190	48,333	-3996,80	-4,788	2,46	5238,

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	MM	TFP	TB	TC	PC	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
161	C4H8	ЦИС-2-БУТЕН	56,108	134,3	276,9	435,6	41,5	234,	0,272	0,202	0,621	293,	0,3
162	C4H8	ТРАНС-2-БУТЕН	56,108	167,6	274,0	428,6	40,5	238,	0,274	0,214	0,604	293,	0,0
163	C4H8	ЦИКЛОБУТАН	56,108	182,4	285,7	459,9	49,2	210,	0,274	0,209	0,694	293,	
164	C4H8	ИЗОБУТИЛЕН	56,108	132,8	266,3	417,9	39,5	239,	0,275	0,190	0,594	293,	0,5
165	C4H8O	н-МАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД	72,107	176,8	348,0	524,	40,	278,	0,26	0,352	0,802	293,	2,6
166	C4H8O	ИЗОМАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД	72,107	208,2	337,	513,	41,	274,	0,27	0,35	0,789	293,	
167	C4H8O	МЕТИЛЭТИЛКЕТОН	72,107	186,5	352,8	535,6	41,0	267,	0,249	0,329	0,805	293,	3,3
168	C4H8O	ТЕТРАГИДРОФУРАН	72,107	164,7	339,1	540,2	51,2	224,	0,259		0,889	293,	1,7
169	C4H8O	ВНИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	72,107	157,9	308,8	475,	40,2	260,	0,27		0,793	293,	1,3
170	C4H8O2	н-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА	88,107	267,9	436,4	628,	52,0	292,	0,295	0,67	0,958	293,	1,5
171	C4H8O2	1,4-ДИОКСАН	88,107	285,	374,5	587,	51,4	238,	0,254	0,288	1,033	293,	0,4
172	C4H8O2	ЭТИЛАЦЕТАТ	88,107	189,6	350,3	523,2	37,8	286,	0,252	0,363	0,901	293,	1,9
173	C4H8O2	ИЗОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА	88,107	227,2	427,9	609,	40,	292,	0,23	0,61	0,968	293,	1,3
174	C4H8O2	МЕТИЛПРОПИОНАТ	88,107	185,7	353,0	530,6	39,5	282,	0,256	0,352	0,915	293,	1,7
175	C4H8O2	н-ПРОПИЛФОРМИАТ	88,107	180,3	353,7	538,0	40,1	285,	0,259	0,315	0,911	289,	1,9
176	C4H9CL	1-ХЛОРБУТАН	92,569	150,1	351,6	542,	36,4	312,	0,255	0,218	0,886	293,	2,0
177	C4H9CL	2-ХЛОРБУТАН	92,569	141,8	341,4	520,6	39,	305,	0,28	0,30	0,873	293,	2,1
178	C4H9CL	ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИД	92,569	247,8	324,	507,	39,	295,	0,28	0,19	0,842	293,	
179	C4H9N	ПИРРОЛИДИН	71,123		359,7	568,6	55,4	249,	0,296		0,852	295,	1,6
180	C4H9NO	МОРФОЛИН	87,122	268,4	401,4	618,	54,	253,	0,27	0,37	1,000	293,	1,5
181	C4H10	н-БУТАН	58,124	134,8	272,7	425,2	37,5	255,	0,274	0,193	0,579	293,	0,0
182	C4H10	ИЗОБУТАН	58,124	113,6	261,3	408,1	36,0	263,	0,283	0,176	0,557	293,	0,1
183	C4H10	н-БУТАНОЛ	74,123	183,9	390,9	562,9	43,6	274,	0,259	0,590	0,810	293,	1,8
184	C4H10O	2-БУТАНОЛ	74,123	158,5	372,7	536,0	41,4	268,	0,252	0,576	0,807	293,	1,7
185	C4H10O	ИЗОБУТАНОЛ	74,123	165,2	381,0	547,7	42,4	273,	0,257	0,588	0,802	293,	
186	C4H10O	ТРЕТ-БУТАНОЛ	74,123	298,8	355,6	506,2	39,2	275,	0,259	0,618	0,787	293,	1,7
187	C4H10O	ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	74,123	156,9	307,7	466,7	35,9	280,	0,262	0,281	0,713	293,	1,3
188	C4H10O2	1,2-ДИМЕТОКСИЭТАН	90,123	202,	358,6	536,	38,2	271,	0,235	0,371	0,867	293,	
189	C4H10O3	ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	106,122	265,	519,	681,	46,	316,	0,26		1,116	293,	
190	C4H10S	ДИЭТИЛСУЛЬФИД	90,184	169,2	365,3	557,	39,1	318,	0,272	0,300	0,837	293,	1,6
191	C4H10S2	ДИЭТИЛДИСУЛЬФИД	122,244	171,7	427,2	642,		288,	0,27	0,396	0,998	293,	2,0
192	C4H11N	н-БУТИЛАМИН	73,139	224,1	350,6	524,	41,				0,739	293,	1,3
193	C4H11N	ИЗОБУТИЛАМИН	73,139	188,	340,6	516,	42,	284,	0,28			1,2	
194	C4H11N	ДИЭТИЛАМИН	73,139	223,4	328,6	496,6	36,6	301,	0,270	0,299	0,707	293,	1,1
195	C5H5N	ПИРИДИН	79,102	231,5	388,5	620,0	56,6	254,	0,277	0,24	0,983	293,	2,3
196	C5H8	ЦИКЛОПЕНТЕН	68,119	138,1	317,4	506,0					0,772	293,	0,9
197	C5H8	1,2-ПЕНТАДИЕН	68,119	135,9	318,0	503,	40,2	276,	0,269	0,173	0,693	293,	
198	C5H8	1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	68,119	185,7	315,2	496,	39,4	275,	0,266	0,175	0,676	293,	0,7
199	C5H8	1,4-ПЕНТАДИЕН	68,119	124,9	299,1	478,	37,4	276,	0,263	0,104	0,661	293,	0,4
200	C5H8	1-ПЕНТИН	68,119	167,5	313,3	493,4	40,	278,	0,275	0,164	0,690	293,	0,9

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
161	C4H8	ЦИС-2-БУТЕН	0,105	7,054E-2	-2,431E-5	-0,147E-9	268,94	155,34	-1,67	15,74
162	C4H8	ТРАНС-2-БУТЕН	4,375	6,123E-2	-1,675E-5	-2,147E-9	259,01	153,30	-2,67	15,05
163	C4H8	ЦИКЛОБУТАН	12,003	1,200E-1	-8,498E-5	2,501E-8			6,37	26,30
164	C4H8	ИЗОБУТИЛЕН	3,834	6,698E-2	-2,607E-5	2,173E-9			-4,04	13,88
165	C4H8O	н-МАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД	3,363	8,257E-2	-4,115E-5	6,896E-9	472,31	233,42	-49,00	27,43
166	C4H8O	ИЗОМАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД	5,843	8,015E-2	-4,913E-5	1,521E-8	464,06	253,64	-51,56	-29,00
167	C4H8O	МЕТИЛЭТИЛКЕТОН	2,614	8,501E-2	-4,538E-5	9,362E-9	423,84	231,67	-56,97	-34,91
168	C4H8O	ТЕТРАГИДРОФУРАН	-4,563	1,233E-1	-9,868E-5	3,473E-8	419,79	244,46	-44,03	
169	C4H8O	ВИНИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	4,127	7,729E-2	-3,514E-5	5,134E-9	349,95	189,02	-33,50	
170	C4H8O2	н-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА	2,804	9,881E-2	-5,804E-5	1,321E-8	640,42	321,13	-113,73	
171	C4H8O2	1,4-ДИОКСАН	-12,796	1,430E-1	-9,757E-5	2,537E-8	660,36	308,77	-75,30	-43,21
172	C4H8O2	ЭТИЛАЦЕТАТ	1,728	9,725E-2	-4,996E-5	6,818E-9	427,38	235,94	-105,86	-78,25
173	C4H8O2	ИЗОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА	2,344	1,115E-1	-8,884E-5	3,225E-8	588,65	311,24	-115,66	
174	C4H8O2	МЕТИЛПРОПИОНАТ	4,348	7,499E-2	-2,234E-5	-4,365E-9	442,88	238,39		
175	C4H8O2	н-ПРОПИЛФОРМИАТ					452,97	246,09		
176	C4H9CL	1-ХЛОРБУТАН	-0,624	1,074E-1	-7,014E-5	1,930E-8	783,72	260,03	-35,20	-9,27
177	C4H9CL	2-ХЛОРБУТАН	-0,820	1,089E-1	-7,119E-5	1,972E-8	480,77	237,30	-38,60	-12,78
178	C4H9CL	ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИД	-0,939	1,111E-1	-6,893E-5	1,880E-8	543,41	253,35	-43,80	-15,32
179	C4H9N	ПИРРОЛИДИН	-12,308	1,275E-1	-7,738E-5	1,798E-8			-0,86	27,41
180	C4H9NO	МОРФОЛИН	-10,223	1,287E-1	-6,368E-5	1,003E-8	914,14	332,75		
181	C4H10	н-БУТАН	2,266	7,913E-2	-2,647E-5	-0,674E-9	265,84	160,20	-30,15	-4,10
182	C4H10	ИЗОБУТАН	-0,332	9,189E-2	-4,409E-5	6,915E-9	302,51	170,20	-32,15	-4,99
183	C4H10O	н-БУТАНОЛ	0,780	9,984E-2	-5,354E-5	1,119E-8	984,54	341,12	-65,65	-36,04
184	C4H10O	2-БУТАНОЛ	1,374	1,014E-1	-5,561E-5	1,140E-8	1441,7	331,50	-69,94	-40,06
185	C4H10O	ИЗОБУТАНОЛ	-1,841	1,120E-1	-6,888E-5	1,727E-8	1199,1	343,85	-67,69	-39,99
186	C4H10O	ТРЕТ-БУТАНОЛ	-11,611	1,713E-1	-1,692E-4	6,974E-8	972,10	363,38	-74,67	-42,46
187	C4H10O	ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	5,117	8,022E-2	-2,473E-5	-2,235E-9	353,14	190,58	-60,28	-29,24
188	C4H10O2	1,2-ДИМЕТОКСИТАН	7,699	8,520E-2	-3,190E-5	2,006E-9				
189	C4H10O3	ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	17,450	8,266E-2	-3,506E-5	4,410E-9	1943,0	385,24	-136,5	
190	C4H10S	ДИЭТИЛСУЛЬФИД	3,247	9,457E-2	-4,251E-5	6,327E-9	407,59	233,32	-19,95	4,25
191	C4H10S2	ДИЭТИЛДИСУЛЬФИД	6,424	1,099E-1	-6,472E-5	1,426E-8			-17,84	5,32
192	C4H11N	н-БУТИЛАМИН	1,213	1,069E-1	-5,749E-5	1,815E-8	472,06	246,98	-22,00	11,76
193	C4H11N	ИЗОБУТИЛАМИН	2,267	1,058E-1	-5,039E-5	5,572E-9				
194	C4H11N	ДИТИЛАМИН	0,487	1,058E-1	-5,214E-5	8,725E-9	473,89	229,29	-17,30	17,23
195	C5H5N	ПИРИДИН	9,504	1,177E-1	-8,498E-5	2,399E-8	618,50	291,58	33,50	45,46
196	C5H8	ЦИКЛОПЕНТЕН	-9,915	1,106E-1	-6,160E-5	1,298E-8	396,83	218,66	7,87	26,48
197	C5H8	1,2-ПЕНТАДИЕН	2,108	9,267E-2	-5,446E-5	1,253E-8			34,80	50,29
198	C5H8	1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	7,330	6,714E-2	-1,603E-5	-5,617E-9			18,60	35,07
199	C5H8	1,4-ПЕНТАДИЕН	1,671	9,438E-2	-5,670E-5	1,337E-8			25,20	40,69
200	C5H8	1-ПЕНТИН	4,315	8,386E-2	-4,570E-5	9,787E-9			34,50	50,25

НО	ФОР- МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
161	C4H8	ЦИС-2-БУТЕН	15,8171	2210,71	-36,15	305	200	49,609	-4217,05	-4,938	2,58	5580,
162	C4H8	ТРАНС-2-БУТЕН	15,8171	2212,32	-33,15	300	200	50,137	-4174,56	-5,041	2,66	5439,
163	C4H8	ЦИКЛОБУТАН	15,9254	2359,09	-31,78	290	200					5780,
164	C4H8	ИЗОБУТИЛЕН	15,7528	2125,75	-33,15	290	190	50,832	-4104,56	-5,157	2,46	5286,
165	C4H8O	н-МАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕ- ГИД	16,1668	2839,09	-50,15	380	255					7530,
166	C4H8O	ИЗОМАСЛЯНЫЙ АЛЬ- ДЕГИД	15,9888	2676,98	-51,15	370	247					7500,
167	C4H8O	МЕТИЛЭТИЛКЕТОН	16,5986	3150,42	-36,65	376	257	47,683	-5328,22	-4,426	3,88	7460,
168	C4H8O	ТЕТРАГИДРОФУРАН	16,1069	2768,38	-46,90	370	270					7070,
169	C4H8O	ВИНИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	15,8911	2449,26	-44,15	340	225					6330,
170	C4H8O2	н-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА	17,9240	4130,93	-70,55	470	335	73,806	-9015,33	-7,651	4,22	10040,
171	C4H8O2	1,4-ДИОКСАН	16,1327	2966,88	-62,15	410	275					8690,
172	C4H8O2	ЭТИЛАЦЕТАТ	16,1516	2790,50	-57,15	385	260	65,669	-6394,77	-6,965	4,01	7700,
173	C4H8O2	ИЗОМАСЛЯНАЯ КИС- СЛОТА	16,7792	3385,49	-94,15	465	330	82,657	-9222,72	-8,986	5,15	9830,
174	C4H8O2	МЕТИЛПРОПИОНАТ	16,1693	2804,06	-58,92	385	260	65,367	-6419,79	-6,915	3,98	7780
175	C4H8O2	н-ПРОПИЛФОРМИАТ	15,7671	2593,95	-69,69	360	280	63,318	-6292,56	-6,635	4,01	7760,
176	C4H9CL	1-ХЛОРБУТАН	15,9750	2826,26	-49,05	385	255					7170,
177	C4H9CL	2-ХЛОРБУТАН	15,9907	2753,43	-47,15	375	250					6980,
178	C4H9CL	ТРЕТ-БУТИЛХЛОРИД	15,8121	2567,15	-44,15	360	235					6550,
179	C4H9N	ПИРРОЛИДИН	15,9444	2717,03	-67,90	400	300					
180	C4H9NO	МОРФОЛИН	16,2364	3171,35	-71,15	440	300					9000,
181	C4H10	н-БУТАН	15,6782	2154,90	-34,42	290	195					
182	C4H10	ИЗОБУТАН	15,5381	2032,73	-33,15	280	187	48,334	-4065,57	-4,781	2,68	5352,
183	C4H10	н-БУТАНОЛ	17,2160	3137,02	-94,43	404	288	46,141	-3771,21	-4,509	2,57	5090,
184	C4H10O	2-БУТАНОЛ	17,2102	3026,03	-86,65	393	298					10300,
185	C4H10O	ИЗОБУТАНОЛ	16,8712	2874,73	-100,3	388	293					9750,
186	C4H10O	ТРЕТ-БУТАНОЛ	16,8548	2658,29	-95,50	376	293					10050,
187	C4H10O	ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	16,0828	2511,29	-41,94	340	225	57,260	-5105,90	-5,945	3,40	9330,
188	C4H10O2	1,2-ДИМЕТОКСИТАН	16,0241	2869,79	-53,15	393	262					6380,
189	C4H10O3	ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ	17,0326	4122,52	-122,5	560	402					7510,
190	C4H10S	ДИЭТИЛСУЛЬФИД	15,9531	2896,27	-54,49	390	260					13670,
191	C4H10S2	ДИЭТИЛДИСУЛЬФИД	16,0607	3421,57	-64,19	455	312					7590,
192	C4H11N	н-БУТИЛАМИН	16,6085	3012,70	-48,96	373	259					9010,
193	C4H11N	ИЗОБУТИЛАМИН	16,1419	2704,16	-56,15	373	251					7670,
194	C4H11N	ДИЭТИЛАМИН	16,0545	2595,01	-53,15	350	242	64,890	-5912,65	-6,955	3,73	7400,
195	C5H5N	ПИРИДИН	16,0910	3095,13	-61,15	425	285					6650,
196	C5H8	ЦИКЛОПЕНТЕН	15,9356	2583,07	-39,70	378	244					8400,
197	C5H8	1,2-ПЕНТАДИЕН	15,9297	2544,34	-44,30	340	250					6450,
198	C5H8	1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН	15,9182	2541,69	-41,43	340	250					6590,
199	C5H8	1,4-ПЕНТАДИЕН	15,7392	2344,02	-41,69	320	240					6460,
200	C5H8	1-ПЕНТИН	16,0429	2515,62	-45,97	335	230					6010,

№	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	ТС	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
201	C5H8	2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	68,119	127,2	307,2	484,	38,0	276,	0,264	0,164	0,681	293,	0,3
202	C5H8	3-МЕТИЛ-1,2-БУТАДИЕН	68,119	159,5	314,0	496,	40,6	267,	0,266	0,160	0,686	293,	
203	C5H8O	ЦИКЛОПЕНТАНОН	84,118	222,5	403,9	626,	53,	268,	0,28	0,35	0,950	293,	3,0
204	C5H8O2	ЭТИЛАКРИЛАТ	100,118	201,	373,	552,	37,0	320,	0,261	0,40	0,921	293,	
205	C5H10	ЦИКЛОПЕНТАН	70,135	179,3	322,4	511,6	44,5	260,	0,276	0,192	0,745	293,	0,0
206	C5H10	1-ПЕНТЕН	70,135	107,9	303,1	464,7	40,0	300,	0,31	0,245	0,640	293,	0,4
207	C5H10	ЦИС-2-ПЕНТЕН	70,135	121,8	310,1	476,	36,0	300,	0,28	0,240	0,656	293,	
208	C5H10	ТРАНС-2-ПЕНТЕН	70,135	132,9	309,5	475,	36,1	300,	0,28	0,237	0,649	293,	
209	C5H10	2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	70,135	135,6	304,3	465,	34,0	294,	0,262	0,232	0,650	293,	0,5
210	C5H10	2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	70,135	139,4	311,7	470,	34,0	318,	0,280	0,285	0,662	293,	
211	C5H10	3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	70,135	104,7	293,3	450,	34,7	300,	0,282	0,209	0,627	293,	
212	C5H10O	ВАЛЕРЬЯНОВЫЙ АЛЬДЕГИД	86,134	182,	376,	554,	35,	333,0	0,26	0,40	0,810	293,	2,6
213	C5H10O	МЕТИЛ-н-ПРОПИЛКЕТОН	86,134	196,	375,5	564,0	38,4	301,	0,250	0,348	0,806	293,	2,5
214	C5H10O	МЕТИЛИЗОПРОПИЛКЕТОН	86,134	181,	367,4	553,4	38,0	310,	0,259	0,349	0,803	293,	2,8
215	C5H10O	ДИЭТИЛКЕТОН	86,134	234,2	375,1	561,0	36,9	336,	0,269	0,347	0,814	293,	2,7
216	C5H10O2	n-ВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА	102,134	239,	458,7	651,	38,	340,	0,24	0,616	0,939	293,	
217	C5H10O2	ИЗОБУТИЛФОРМИАТ	102,134	178,	371,6	551,	38,3	350,	0,296	0,390	0,885	293,	1,9
218	C5H10O2	n-ПРОПИЛАЦЕТАТ	102,134	178,	374,8	549,4	32,9	345,	0,252	0,392	0,887	293,	1,8
219	C5H10O2	ЭТИЛПРОПИОНАТ	102,134	199,3	372,	546,0	33,2	345,	0,256	0,395	0,895	293,	1,8
220	C5H10O2	МЕТИЛБУТИРАТ	102,134	188,4	375,8	554,4	34,3	340,	0,257	0,382	0,898	293,	1,7
221	C5H10O2	МЕТИЛИЗОБУТИРАТ	102,134	185,4	365,4	540,8	33,9	339,	0,259	0,367	0,891	293,	2,0
222	C5H11N	ПИПЕРИДИН	85,150	262,7	379,7	594,0	47,	289,	0,28	0,25	0,862	293,	1,2
223	C5H12	n-ПЕНТАН	72,151	143,4	309,2	469,6	33,3	304,	0,262	0,251	0,626	293,	0,0
224	C5H12	2-МЕТИЛБУТАН	72,151	113,3	301,0	460,4	33,4	306,	0,271	0,227	0,620	293,	0,1
225	C5H12	2,2-ДИМЕТИЛПРОПАН	72,151	256,6	282,6	433,8	31,6	303,	0,269	0,197	0,591	293,	0,0
226	C5H12O	1-ПЕНТАНОЛ	88,150	195,0	411,0	586,	38,	326,	0,26	0,58	0,815	293,	1,7
227	C5H12O	2-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ	88,150	203,	401,9	571,	38,	322,	0,26	0,70	0,819	293,	
228	C5H12O	3-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ	88,150	156,	404,4	579,5	38,	329,	0,26	0,58	0,810	293,	1,8
229	C5H12O	2-МЕТИЛ-2-БУТАНОЛ	88,150	264,4	375,2	545,	39,	319,	0,28	0,50	0,809	293,	1,9
230	C5H12O	2,2-ДИМЕТИЛ-1-ПРОПАНОЛ	88,150	327,	386,3	549,	39,	319,	0,28	0,783	327,		
231	C5H12O	ЭТИЛПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	88,150	146,4	336,8	500,6	32,1			0,331	0,733	293,	1,2
232	C6F6	ПЕРФТОРБЕНЗОЛ	186,056		353,4	516,7	32,6			0,40			,0
233	C6F12	ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАН	300,047		325,7	457,2	24,						
234	C6F14	ПЕРФТОР-n-ГЕКСАН	338,044	186,0	330,3	451,7	18,8	442,	0,224	0,73			
235	C6H4CL2	o-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	147,004	256,1	453,6	697,3	40,5	360,	0,255	0,272	1,306	293,	2,3
236	C6H4CL2	m-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	147,004	248,4	446,	684,	38,	359,	0,24	0,26	1,288	293,	1,4
237	C6H4CL2	p-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	147,004	326,3	447,3	685,	39,	372,	0,26	0,27	1,248	328,	0,0
238	C6H5BR	БРОМБЕНЗОЛ	157,010	242,3	429,2	670,	44,6	324,	0,263	0,249	1,495	293,	1,5
239	C6H5CL	ХЛОРБЕНЗОЛ	112,559	227,6	404,9	632,4	44,6	308,	0,265	0,249	1,106	293,	1,6
240	C6H5F	ФТОРБЕНЗОЛ	96,104	234,0	358,5	560,1	44,9	271,	0,265	0,245	1,024	293,	1,4

НО	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
201	C5H8	2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	-0,815	1,095E-1	-7,971E-5	2,389E-8	328,49	182,48	18,10	34,86
202	C5H8	3-МЕТИЛ-1,2-БУТАДИЕН	3,508	8,593E-2	-4,719E-5	1,018E-8			31,00	47,47
203	C5H8O	ЦИКЛОПЕНТАНОН	-9,707	1,248E-1	-7,462E-5	1,703E-8			-46,04	
204	C5H8O2	ЭТИЛАКРИЛАТ	4,015	8,813E-1	-3,300E-5	-1,369E-9	438,04	256,84		
205	C5H10	ЦИКЛОПЕНТАН	-12,808	1,296E-1	-7,239E-5	1,549E-8	406,69	231,67	-18,46	9,23
206	C5H10	1-ПЕНТЕН	-0,032	1,034E-1	-5,534E-5	1,118E-8	305,25	174,70	-5,00	18,91
207	C5H10	ЦИС-2-ПЕНТЕН	-3,414	1,099E-1	-6,068E-5	1,303E-8	305,31	175,72	-6,71	17,17
208	C5H10	ТРАНС-2-ПЕНТЕН	0,465	9,988E-2	-5,201E-5	1,052E-8	349,33	176,62	-7,59	16,71
209	C5H10	2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	2,525	9,547E-2	-4,648E-5	7,915E-9	369,27	193,39	-8,68	15,68
210	C5H10	2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	2,819	8,381E-2	-2,667E-5	-1,387E-9	322,47	180,43	-10,17	14,26
211	C5H10	3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	5,193	9,290E-2	-4,794E-5	9,579E-9			-6,92	17,87
212	C5H10O	ВАЛЕРЬЯНОВЫЙ АЛЬДЕГИД	3,401	1,034E-1	-5,033E-5	7,553E-9	521,30	252,03	-54,45	-25,88
213	C5H10O	МЕТИЛ-н-ПРОПИЛКЕТОН	0,274	1,147E-1	-6,731E-5	1,591E-8	437,94	243,03	-61,82	-32,76
214	C5H10O	МЕТИЛИЗОПРОПИЛКЕТОН	-0,696	1,192E-1	-7,009E-5	1,592E-8			-61,82	-32,33
215	C5H10O	ДИЭТИЛКЕТОН	7,168	9,409E-2	-4,554E-5	8,115E-9	409,17	236,65		
216	C5H10O2	н-ВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА	3,198	1,202E-1	-7,001E-5	1,581E-8	729,09	341,13	-117,20	-85,37
217	C5H10O2	ИЗОБУТИЛФОРМИАТ	4,741	9,634E-2	-3,431E-5	-1,768E-9			-111,31	
218	C5H10O2	н-ПРОПИЛАЦЕТАТ	3,683	1,075E-1	-4,027E-5	-3,437E-9	489,53	255,83		
219	C5H10O2	ЭТИЛПРОПИОНАТ	4,742	9,636E-2	-3,432E-5	-1,768E-9	463,31	248,72	-1112,3	-77,32
220	C5H10O2	МЕТИЛБУТИРАТ					479,35	254,66		
221	C5H10O2	МЕТИЛИЗОБУТИРАТ					451,21	246,09		
222	C5H11N	ПИПЕРИДИН	-12,675	1,502E-1	-8,020E-5	1,535E-8	772,79	313,49	-11,71	
223	C5H12	н-ПЕНТАН	-0,866	1,164E-1	-6,163E-5	1,267E-8	313,66	182,48	-35,00	-2,00
224	C5H12	2-МЕТИЛБУТАН	-2,275	1,210E-1	-6,519E-5	1,367E-8	367,32	191,58	-36,92	-3,54
225	C5H12	2,2-ДИМЕТИЛПРОПАН	-3,963	1,326E-1	-7,897E-5	1,823E-8	355,54	196,35	-39,67	-3,64
226	C5H12O	1-ПЕНТАНОЛ	0,924	1,205E-1	-6,304E-5	1,223E-8	1151,1	349,62	-71,4	-34,9
227	C5H12O	2-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ					1259,4	349,85	-72,3	-39,58
228	C5H12O	3-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ	-2,279	1,357E-1	-8,323E-5	2,066E-8	1148,8	349,51	-72,2	
229	C5H12O	2-МЕТИЛ-2-БУТАНОЛ	-2,887	1,456E-1	-1,004E-4	2,934E-8	1502,0	336,75	-78,8	-39,5
230	C5H12O	2,2-ДИМЕТИЛ-1-ПРОПАНОЛ	2,903	1,289E-1	-7,547E-5	1,701E-8			-70,00	-29,98
231	C5H12O	ЭТИЛПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР					399,87	213,39		
232	C6F6	ПЕРФТОРБЕНЗОЛ	8,666	1,258E-1	-1,086E-4	3,477E-8			-228,64	-210,18
233	C6F12	ПЕРФТОРИЦЛОГЕКСАН								
234	C6F14	ПЕРФТОР-н-ГЕКСАН								
235	C6H4CL2	О-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	-3,416	1,315E-1	-1,078E-4	3,414E-8	554,35	319,07	7,16	19,76
236	C6H4CL2	М-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	-3,246	1,312E-1	-1,076E-4	3,408E-8	402,20	300,89	6,32	18,78
237	C6H4CL2	П-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	-3,426	1,322E-1	-1,089E-4	3,458E-8	483,82	312,03	5,50	18,44
238	C6H5BR	БРОМБЕНЗОЛ	-6,880	1,278E-1	-9,746E-5	2,894E-8	508,18	302,42	25,10	33,11
239	C6H5CL	ХЛОРБЕНЗОЛ	-8,094	1,345E-1	-1,080E-4	3,407E-8	477,76	276,22	12,39	23,70
240	C6H5F	ФТОРБЕНЗОЛ	-9,250	1,354E-1	-1,059E-4	3,237E-8	452,06	252,89	-27,86	-16,50

NO	ФОР- МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
201	C5H8	2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН	15,8548	2467,40	-39,64	330	250					6230,
202	C5H8	3-МЕТИЛ-1,2-БУТАДИЕН	15,9880	2541,83	-42,26	335	250					6510,
203	C5H8O	ЦИКЛОПЕНТАНОН	16,0897	3193,92	-66,15	440	300					8740,
204	C5H8O2	ЭТИЛАКРИЛАТ	16,0890	2974,94	-58,15	409	274					7950,
205	C5H10	ЦИКЛОПЕНТАН	15,8574	2588,48	-41,79	345	230					6524,
206	C5H10	1-ПЕНТЕН	15,7646	2405,96	-39,63	325	220	51,816	-4694,26	-5,202	3,42	6022,
207	C5H10	ЦИС-2-ПЕНТЕН	15,8251	2459,05	-42,56	330	220	55,199	-4985,30	-5,668	3,51	6240,
208	C5H10	ТРАНС-2-ПЕНТЕН	15,9011	2495,97	-40,18	330	220	56,420	-5028,79	-5,853	3,62	6230,
209	C5H10	2-МЕТИЛ-1-БУТЕН	15,8260	2426,42	-40,36	325	220	60,581	-5160,84	-6,474	3,47	6094,
210	C5H10	2-МЕТИЛ-2-БУТЕН	15,9238	2521,53	-40,31	335	226	55,255	-5010,98	-5,671	3,71	6287,
211	C5H10	3-МЕТИЛ-1-БУТЕН	15,7179	2333,61	-36,33	315	210					5760,
212	C5H10O	ВАЛЕРЬЯНОВЫЙ АЛЬДЕГИД	16,1623	3030,20	-58,15	412	277					8040,
213	C5H10O	МЕТИЛ-Н-ПРОПИЛКЕТОН	16,0031	2934,87	-62,25	410	275					8000,
214	C5H10O	МЕТИЛИЗОПРОПИЛКЕТОН	14,1779	1993,12	-103,2	406	271					7320,
215	C5H10O	ДИЭТИЛКЕТОН	16,8138	3410,51	-40,15	400	275	111,20	-9773,63	-13,26	4,73	8060,
216	C5H10O2	Н-ВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА	17,6306	4092,15	-86,55	495	350					11900,
217	C5H10O2	ИЗОБУТИЛФОРМИАТ	16,2292	2980,47	-64,15	409	278	58,420	-6314,51	-5,879	4,41	8170,
218	C5H10O2	Н-ПРОПИЛАЦЕТАТ	16,2291	2980,47	-64,15	410	280	69,656	-7028,88	-7,475	5,10	8170,
219	C5H10O2	ЭТИЛПРОПИОНАТ	16,1620	2935,11	-64,16	396	276	67,631	-6869,83	-7,193	4,98	8180,
220	C5H10O2	МЕТИЛБУТИРАТ						65,898	-6819,11	-6,941	4,98	8145,
221	C5H10O2	МЕТИЛИЗОБУТИРАТ						66,160	-6637,51	-7,016	4,79	7974,
222	C5H11N	ПИПЕРИДИН	16,1004	3015,46	-61,15	416	280					8180,
223	C5H12	Н-ПЕНТАН	15,8333	2477,07	-39,94	330	220	52,682	-4827,08	-5,313	3,68	6160,
224	C5H12	2-МЕТИЛБУТАН	15,6338	2348,67	-40,05	322	216	50,428	-4565,64	-5,021	3,55	5900,
225	C5H12	2,2-ДИМЕТИЛПРОПАН	15,2069	2034,15	-45,37	305	260	49,600	-4213,21	-4,977	3,31	5438,
226	C5H12O	1-ПЕНТАНОЛ	16,5270	3026,89	-105,0	411	310					10600,
227	C5H12O	2-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ	16,2708	2752,19	-116,3	402	307					10800,
228	C5H12O	3-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ	16,7127	3026,43	-104,1	426	298					10540,
229	C5H12O	2-МЕТИЛ-2-БУТАНОЛ	15,0113	1988,08	-137,8	375	298					9700,
230	C5H12O	2,2-ДИМЕТИЛ-1-ПРОПАНОЛ	18,1336	3694,96	-65,00	406	328					10300,
231	C5H12O	ЭТИЛПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	15,4539	2423,41	-62,28	360	246	58,911	-5663,85	-6,1	4,33	7290,
232	C6F6	ПЕРФТОРБЕНЗОЛ	16,1940	2827,53	-57,66	390	270	74,686	-6815,04	-8,318	5,39	
233	C6F12	ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАН	13,9087	1374,07	-136,8	400	280	119,20	-8611,09	-14,89	6,04	
234	C6F14	ПЕРФТОР-Н-ГЕКСАН	15,8307	2488,59	-59,73	330	270	90,505	-7074,74	-10,78	7,33	
235	C6H4CL2	О-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	16,2799	3798,23	-59,84	483	331					9480,
236	C6H4CL2	М-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	16,8173	4104,13	-43,15	475	326					9230,
237	C6H4CL2	П-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	16,1135	3626,83	-64,64	477	327					9270,
238	C6H5BR	БРОМБЕНЗОЛ	15,7972	3313,00	-67,71	450	320	56,566	-7005,23	-5,548	5,59	
239	C6H5CL	ХЛОРБЕНЗОЛ	16,0676	3295,12	-55,60	420	320	57,251	-6684,47	-5,686	4,98	
240	C6H5F	ТОРБЕНЗОЛ	16,5487	3181,78	-37,59	370	250	55,141	-5819,21	-5,489	3,88	

Б/С	НО	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	TC	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
241	C6H5I	ИОДБЕНЗОЛ		204,011	241,8	461,4	721,	44,6	351,	0,265	0,246	1,855	277,	1,4
242	C6H6	БЕНЗОЛ		78,114	278,7	353,3	562,1	48,3	259,	0,271	0,212	0,885	289,	0,0
243	C6H6O	ФЕНОЛ		94,113	314,0	455,0	694,2	60,5	229,	0,24	0,440	1,059	313,	1,6
244	C6H7N	АНИЛИН		93,129	267,	457,5	699,	52,4	270,	0,247	0,382	1,022	293,	1,6
245	C6H7N	4-МЕТИЛПИРИДИН		93,129	276,9	418,5	646,	44,	311,	0,26	0,27	0,955	293,	
246	C6H10	1,5-ГЕКСАДИЕН		82,146	132,	332,6	507,	34,	328,	0,26	0,16	0,692	293,	
247	C6H10	ЦИКЛОГЕКСЕН		82,146	169,7	356,1	560,4	42,9	292,	0,27	0,210	0,816	289,	0,6
248	C6H10O	ЦИКЛОГЕКСАНОН		98,145	242,0	428,8	629,	38,	312,	0,23	0,443	0,951	288,	3,1
249	C6H12	ЦИКЛОГЕКСАН		84,162	279,7	353,9	553,4	40,2	308,	0,273	0,213	0,779	293,	0,3
250	C6H12	МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН		84,162	130,7	345,0	532,7	37,4	319,	0,273	0,239	0,754	289,	0,0
251	C6H12	1-ГЕКСЕН		84,162	133,3	336,6	504,0	31,3	350,	0,26	0,285	0,673	293,	0,4
252	C6H12	ЦИС-2-ГЕКСЕН		84,162	132,0	342,0	518,	32,4	351,	0,27	0,256	0,687	293,	
253	C6H12	ТРАНС-2-ГЕКСЕН		84,162	140,	341,0	516,	32,3	351,	0,27	0,242	0,678	293,	
254	C6H12	ЦИС-3-ГЕКСЕН		84,162	135,3	339,6	517,	32,4	350,	0,27	0,225	0,680	293,	0,3
255	C6H12	ТРАНС-3-ГЕКСЕН		84,162	159,7	340,3	519,9	32,1	350,	0,26	0,227	0,677	293,	0,0
256	C6H12	2-МЕТИЛ-2-ПЕНТЕН		84,162	138,1	340,5	518,	32,4	351,	0,27	0,229	0,691	289,	
257	C6H12	3-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН		84,162	138,3	340,9	518,	32,4	351,	0,27	0,269	0,694	293,	
258	C6H12	3-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН		84,162	134,7	343,6	521,	32,5	350,	0,27	0,207	0,698	293,	
259	C6H12	4-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН		84,162	139,	329,6	490,	30,	360,	0,27	0,29	0,669	293,	
260	C6H12	4-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН		84,162	132,	331,7	493,	30,	360,	0,27	0,29	0,669	293,	
261	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН		84,162	115,9	328,8	501,	32,0	343,	0,27	0,221	0,678	293,	
262	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН		84,162	198,9	346,4	524,	33,2	351,	0,27	0,239	0,708	293,	
263	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН		84,162	158,	314,4	490,	32,1	340,	0,27	0,121	0,653	293,	
264	C6H12O	ЦИКЛОГЕКСАНОЛ		100,161	298,	434,3	625,	37,	327,	0,24	0,55	0,942	303,	1,7
265	C6H12O	МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОН		100,161	189,	389,6	571,	32,3	371,	0,26	0,400	0,801	293,	2,8
266	C6H12O2	Н-БУТИЛАЦЕТАТ		116,160	199,7	399,2	579,	31,	400,	0,26	0,417	0,898	273,	1,8
267	C6H12O2	ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ		116,160	174,3	390,	561,	30,	414,	0,27	0,479	0,875	293,	1,9
268	C6H12O2	ЭТИЛБУТИРАТ		116,160	180,	394,	566,	31,	395,	0,26	0,47	0,879	293,	1,8
269	C6H12O2	ЭТИЛИЗОБУТИРАТ		116,160	185,	384,2	553,	30,	410,	0,27	0,427	0,869	293,	2,1
270	C6H12O2	Н-ПРОПИЛПРОПИОНАТ		116,161	197,3	395,7	578,					0,881	293,	1,8
271	C6H14	Н-ГЕКСАН		86,178	177,8	341,9	507,4	29,3	370,	0,260	0,296	0,659	293,	0,0
272	C6H14	2-МЕТИЛПЕНТАН		86,178	119,5	333,4	497,5	29,7	367,	0,267	0,279	0,653	293,	
273	C6H14	3-МЕТИЛПЕНТАН		86,178	155,	336,4	504,4	30,8	367,	0,273	0,275	0,664	293,	
274	C6H14	2,2-ДИМЕТИЛБУТАН		86,178	173,3	322,9	488,7	30,4	359,	0,272	0,231	0,649	293,	
275	C6H14	2,3-ДИМЕТИЛБУТАН		86,178	144,6	331,2	499,9	30,9	358,	0,270	0,247	0,662	293,	
276	C6H14O	1-ГЕКСАНОЛ		102,177	229,2	430,2	610,	40,	381,	0,30	0,56	0,819	293,	1,8
277	C6H14O	ЭТИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР		102,177	170,	365,4	531,	30,	390,	0,27	0,40	0,749	293,	1,2
278	C6H14O	ДИИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР		102,177	187,7	341,5	500,0	28,4	386,	0,267	0,34	0,724	293,	1,2
279	C6H15N	ДИПРОПИЛАМИН		101,193	210,	382,4	550,	31,	407,	0,28	0,455	0,738	293,	1,0
280	C6H15N	ТРИЭТИЛАМИН		101,193	158,4	362,7	535,	30,	390,	0,27	0,329	0,728	293,	0,9

№	ФОР- МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
241	C6H5I	ИОДБЕНЗОЛ	-6,992	1,329E-1	-1,077E-4	3,447E-8	565,72	331,21	38,85	44,88
242	C6H6	БЕНЗОЛ	-8,101	1,133E-1	-7,206E-5	1,703E-8	545,64	265,34	19,82	30,99
243	C6H6O	ФЕНОЛ	-8,561	1,429E-1	-1,153E-4	3,647E-8	1405,5	370,07	-23,03	-7,86
244	C6H7N	АНИЛИН	-9,677	1,525E-1	-1,226E-4	3,901E-8	1074,6	357,21	20,76	39,84
245	C6H7N	4-МЕТИЛПИРИДИН	-4,163	1,166E-1	-6,683E-5	1,302E-8	500,97	285,50	24,43	
246	C6H10	1,5-ГЕКСАДИЕН							20,0	
247	C6H10	ЦИКЛОГЕКСЕН	-16,397	1,732E-1	-1,293E-4	3,927E-8	506,92	264,54	-1,28	25,54
248	C6H10O	ЦИКЛОГЕКСАНОН	-9,030	1,323E-1	-4,665E-5	3,664E-9	787,38	336,47	-55,00	-21,69
249	C6H12	ЦИКЛОГЕКСАН	-13,027	1,460E-1	-6,027E-5	3,156E-9	653,62	290,84	-29,43	7,59
250	C6H12	МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН	-11,968	1,524E-1	-8,699E-5	1,914E-8	440,52	243,24	-25,50	8,55
251	C6H12	1-ГЕКСЕН	-0,417	1,268E-1	-6,933E-5	1,446E-8	357,43	197,74	-9,96	20,90
252	C6H12	ЦИС-2-ГЕКСЕН	-2,343	1,268E-1	-6,490E-5	1,153E-8	344,33	197,95	-12,51	18,22
253	C6H12	ТРАНС-2-ГЕКСЕН	-7,864	1,655E-1	-1,342E-4	4,788E-8	344,33	197,95	-12,88	18,27
254	C6H12	ЦИС-3-ГЕКСЕН	-5,190	1,388E-1	-8,029E-5	1,781E-8	344,33	197,95	-11,38	19,84
255	C6H12	ТРАНС-3-ГЕКСЕН	-1,036	1,316E-1	-7,840E-5	1,922E-8	344,33	197,95	-13,01	18,55
256	C6H12	2-МЕТИЛ-2-ПЕНТЕН	-3,523	1,354E-1	-7,979E-5	1,902E-8			-14,28	17,02
257	C6H12	3-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН	-3,523	1,354E-1	-7,979E-5	1,902E-8			-13,80	17,50
258	C6H12	3-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН	-3,523	1,354E-1	-7,979E-5	1,902E-8			-14,02	17,04
259	C6H12	4-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН	-0,400	1,284E-1	-7,271E-5	1,613E-8			-12,03	19,63
260	C6H12	4-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН	3,016	1,231E-1	-7,182E-5	1,750E-8			-12,99	19,03
261	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН	1,678	1,334E-1	-8,828E-5	2,539E-8			-13,32	18,89
262	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН	0,548	1,153E-1	-5,252E-5	7,265E-9			-14,15	18,13
263	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН	-2,999	1,310E-1	-6,963E-5	1,244E-8			-10,31	23,46
264	C6H12O	ЦИКЛОГЕКСАНОЛ	-13,264	1,723E-1	-9,760E-5	1,967E-8			-70,40	-28,18
265	C6H12O	МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОН	0,930	1,351E-1	-7,925E-5	1,966E-8	473,65	259,03	-67,84	
266	C6H12O2	Н-БУТИЛАЦЕТАТ	3,253	1,311E-1	-5,442E-5	-0,189E-9	537,58	272,30	-116,26	
267	C6H12O2	ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ	1,746	1,371E-1	-6,152E-5	2,630E-9	533,99	270,49	-118,34	
268	C6H12O2	ЭТИЛБУТИРАТ	5,137	1,177E-1	-4,629E-5	0,850E-9	489,95	264,22		
269	C6H12O2	ЭТИЛИЗОБУТИРАТ								
270	C6H12O2	Н-ПРОПИЛПРОПИОНАТ								
271	C6H14	Н-ГЕКСАН	-1,054	1,399E-1	-7,449E-5	1,551E-8	362,79	207,09	-39,96	-0,06
272	C6H14	2-МЕТИЛПЕНТАН	-2,524	1,477E-1	-8,533E-5	1,931E-8	384,13	208,27	-41,66	-1,20
273	C6H14	3-МЕТИЛПЕНТАН	-0,570	1,359E-1	-6,854E-5	1,202E-8	372,11	207,55	-41,02	-0,51
274	C6H14	2,2-ДИМЕТИЛБУТАН	-3,973	1,503E-1	-8,314E-5	1,636E-8	438,44	226,67	-44,35	-2,30
275	C6H14	2,3-ДИМЕТИЛБУТАН	-3,489	1,469E-1	-8,063E-5	1,629E-8	444,19	228,86	-42,49	-0,98
276	C6H14O	1-ГЕКСАНОЛ	1,149	1,407E-1	-7,189E-5	1,296E-8	1179,4	354,94	-75,9	-32,4
277	C6H14O	ЭТИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР	5,643	1,282E-1	-6,039E-5	9,928E-9	443,32	234,68		
278	C6H14O	ДИИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	1,792	1,397E-1	-7,229E-5	1,396E-8	410,58	219,67	-76,20	-29,13
279	C6H15N	ДИПРОПИЛАМИН	1,543	1,503E-1	-8,098E-5	1,689E-8	561,11	257,39		
280	C6H15N	ТРИЭТИЛАМИН	-4,402	1,709E-1	-1,049E-4	2,609E-8	355,52	214,48	-23,80	26,36

554	НО	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
241	C6H51	ИОДБЕНЗОЛ	16,1454	3776,53	-64,38	470	290	57,691	-7589,50	-5,646	6,46	9440	
242	C6H6	БЕНЗОЛ	15,9008	2788,51	-52,36	377	280	52,10	-5557,61	-5,072	3,61	7352	
243	C6H6O	ФЕНОЛ	16,4279	3490,89	-98,59	481	345	72,558	-9072,60	-7,516	4,42	10900	
244	C6H7N	АНИЛИН	16,6748	3857,52	-73,15	500	340	65,881	-8442,37	-6,662	5,18	10000	
245	C6H7N	4-МЕТИЛПИРИДИН	16,2143	3409,40	-62,65	460	300					8950,	
246	C6H10	1,5-ГЕКСАДИЕН	16,1351	2728,54	-45,45	350	282					6561	
247	C6H10	ЦИКЛОГЕКСЕН	15,8243	2813,53	-49,98	360	300					7280	
248	C6H10O	ЦИКЛОГЕКАНОН										9500	
249	C6H12	ЦИКЛОГЕКСАН	15,7527	2766,63	-50,50	380	280	53,451	-5562,12	-5,303	4,22	7160	
250	C6H12	МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН	15,8023	2731,00	-47,11	375	250					6950	
251	C6H12	1-ГЕКСЕН	15,8089	2654,81	-47,30	360	240	55,909	-5423,07	-5,705	4,54	6760	
252	C6H12	ЦИС-2-ГЕКСЕН	16,2057	2897,97	-39,30	370	245					6960	
253	C6H12	ТРАНС-2-ГЕКСЕН	15,8727	2701,72	-48,62	365	245	60,438	-5734,51	-6,348	4,73	6910	
254	C6H12	ЦИС-3-ГЕКСЕН	15,8384	2680,52	-48,40	365	245					6860	
255	C6H12	ТРАНС-3-ГЕКСЕН	15,9288	2718,68	-47,77	365	245					6920	
256	C6H12	2-МЕТИЛ-2-ПЕНТЕН	15,9423	2725,89	-47,64	370	245					6930,	
257	C6H12	3-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН	15,9124	2731,79	-46,47	364	248					6890,	
258	C6H12	3-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН	15,9484	2750,50	-48,33	366	250					7000,	
259	C6H12	4-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН	15,7527	2580,52	-46,56	352	238					6590,	
260	C6H12	4-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН	15,8425	2631,57	-46,00	354	240					6680,	
261	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН	15,8012	2612,69	-43,78	360	235					6550,	
262	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН	16,0043	2798,63	-47,71	375	250					7083,	
263	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН	15,3755	2326,80	-48,24	340	225					6130,	
264	C6H12O	ЦИКЛОГЕКАНОЛ										10870,	
265	C6H12O	МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОН	15,7165	2893,66	-70,75	425	285					8500,	
266	C6H12O2	Н-БУТИЛАЦЕТАТ	16,1836	3151,09	-69,15	435	295					8600,	
267	C6H12O2	ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ	16,1714	3092,83	-66,15	427	289					8568,	
268	C6H12O2	ЭТИЛБУТИРАТ	15,9987	3127,60	-60,15	432	288					8200,	
269	C6H12O2	ЭТИЛИЗОБУТИРАТ										8365,	
270	C6H12O2	Н-ПРОПИЛПРОПИОНАТ	16,8641	3558,18	-47,86	420	292					8690,	
271	C6H14	Н-ГЕКСАН	15,8366	2697,55	-48,78	370	245	57,279	-5587,42	-5,885	4,778	6896,	
272	C6H14	2-МЕТИЛПЕНТАН	15,7476	2614,38	-46,58	370	240	55,352	-5301,22	-5,65	4,911	6640,	
273	C6H14	3-МЕТИЛПЕНТАН	15,7701	2653,43	-46,02	365	240	54,479	-5323,33	-5,509	4,579	6710,	
274	C6H14	2,2-ДИМЕТИЛБУТАН	15,5536	2489,50	-43,81	350	230	51,470	-4910,28	-5,134	4,323	6287,	
275	C6H14	2,3-ДИМЕТИЛБУТАН	15,6802	2595,44	-44,25	354	235	51,700	-5061,44	-5,138	4,472	6520,	
276	C6H14O	1-ГЕКСАНОЛ	18,0994	4055,45	-76,49	430	308					11600,	
277	C6H14O	ЭТИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР	16,0477	2921,52	-55,15	400	265					7600,	
278	C6H14O	ДИИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	16,3417	2895,73	-43,15	364	249					7010,	
279	C6H15N	ДИПРОПИЛАМИН	16,5939	3259,08	-55,15	422	302					8840,	
280	C6H15N	ТРИЭТИЛАМИН	15,8853	2882,38	-51,15	400	260					7500,	

№	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	TB	TC	PC	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
281	C7F14	ПЕРФТОРМЕТИЛЦИКЛОГЕКС	350,055		349,5	486,8	23,			0,482			
282	C7F16	ПЕРФТОР-Н-ГЕПТАН	388,051	195,	355,7	474,8	16,0	664,	0,273	0,56	1,733	293,	
283	C7H5N	БЕНЗОНИТРИЛ	103,124	260,	464,	699,4	41,6			0,36	1,010	288,	3,5
284	C7H6O	БЕНЗАЛЬДЕГИД	106,124	216,	452,	695,	46,			0,32	1,045	293,	2,8
285	C7H6O2	БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА	122,124	395,6	523,	752,	45,	341,	0,25	0,62	1,075	403,	1,7
286	C7H8	ТОЛУОЛ	92,141	178,	383,8	591,7	40,6	316,	0,264	0,257	[0,867	293,	0,4
287	C7H8O	МЕТИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	108,140	235,7	426,8	641,	41,2			0,996		293,	1,2
288	C7H8O	ФЕНОЛ	108,140	257,8	478,6	677,	46,	334,	0,28	0,71	1,041	298,	1,7
289	C7H8O	О-КРЕЗОЛ	108,140	304,1	464,2	697,6	49,4	282,	0,24	0,443	1,028	313,	1,6
290	C7H8O	М-КРЕЗОЛ	108,140	285,4	475,4	705,8	45,0	310,	0,241	0,464	1,034	293,	1,8
291	C7H8O	П-КРЕЗОЛ	108,140	307,9	475,1	704,6	50,8			0,515	1,019	313,	1,6
292	C7H9N	2,3-ДИМЕТИЛПИРИДИН	107,156		434,	655,4					0,942	298,	2,2
293	C7H9N	2,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН	107,156		430,2	644,2					0,938	273,	2,2
294	C7H9N	3,4-ДИМЕТИЛПИРИДИН	107,156		452,3	683,8					0,954	298,	1,9
295	C7H9N	3,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН	107,156		445,1	667,2					0,939	298,	2,6
296	C7H9N	МЕТИЛФЕНИЛАМИН	107,156	216,	469,1	701,	51,3				0,989	293,	1,7
297	C7H9N	О-ТОЛУИДИН	107,156	258,4	473,3	694,	37,	343,	0,26	0,435	0,998	293,	1,6
298	C7H9N	М-ТОЛУИДИН	107,156	242,8	476,5	709,	41,	343,	0,24	0,406	0,989	293,	1,5
299	C7H9N	П-ТОЛУИДИН	107,156	316,9	473,8	667					0,964	323,	1,6
300	C7H14	ЦИКЛОГЕПТАН	98,189	265,	391,9	589,	36,7	390,	0,30	0,336	0,810	293,	
301	C7H14	1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТА	98,189	203,4	361,0	547,	34,0	360,	0,27	0,273	0,759	289,	
302	C7H14	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОП	98,189	219,3	372,7	564,8	34,0	368,	0,27	0,269	0,777	289,	
303	C7H14	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛ	98,189	155,6	365,0	553,2	34,0	362,	0,27	0,269	0,756	289,	
304	C7H14	ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАН	98,189	134,7	376,6	569,5	33,5	375,	0,269	0,283	0,771	289,	
305	C7H14	МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН	98,189	146,6	374,1	572,1	34,3	368,	0,269	0,233	0,774	289,	0,0
306	C7H14	1-ГЕПТАН	98,189	154,3	366,8	537,2	28,	440,	0,28	0,358	0,697	293,	0,3
307	C7H14	2,3,3-ТРИМЕТИЛ-1-БУТЕН	98,189	163,3	351,0	533,	28,6	400,	0,26	0,192	0,705	293,	
308	C7H16	Н-ГЕПТАН	100,205	182,6	371,6	540,2	27,0	432,	0,263	0,351	0,684	293,	0,0
309	C7H16	2-МЕТИЛГЕКСАН	100,205	154,9	363,2	530,3	27,0	421,	0,261	0,330	0,679	293,	0,0
310	C7H16	3-МЕТИЛГЕКСАН	100,205	100,	365,0	535,2	27,8	404,	0,256	0,324	0,687	293,	
311	C7H16	2,2-ДИМЕТИЛПЕНТАН	100,205	149,4	352,4	520,4	27,4	416,	0,267	0,289	0,674	293,	0,0
312	C7H16	2,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН	100,205		362,9	537,3	28,7	393,	0,256	0,299	0,695	293,	0,0
313	C7H16	2,4-ДИМЕТИЛПЕНТАН	100,205	154,	353,7	519,7	27,0	418,	0,265	0,306	0,673	293,	0,0
314	C7H16	3,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН	100,205	138,7	359,2	536,3	29,1	414,	0,274	0,270	0,693	293,	0,0
315	C7H16	3-ЭТИЛПЕНТАН	100,205	154,6	366,6	540,6	28,5	416,	0,267	0,310	0,698	293,	0,0
316	C7H16	2,2,3-ТРИМЕТИЛБУТАН	100,205	248,3	354,0	531,1	29,2	398,	0,267	0,251	0,690	293,	0,0
317	C7H16O	1-ГЕПТАНОЛ	116,204	239,2	449,5	633,	30,	435,	0,25	0,56	0,822	293,	1,7
318	C8H4O3	ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД	148,118	404,	560,	810,	47,	368,	0,26				5,3
319	C8H8	СТИРОЛ	104,152	242,5	418,3	647,	39,4			0,257	0,906	293,	0,1
320	C8H8O	МЕТИЛФЕНИЛКЕТОН	120,151	292,8	474,9	701,	38,	376,	0,25	0,42	1,032	288	3,0

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
281	C7F14	ПЕРФТОРМЕТИЛЦИКЛО-ГЕКС							-692,2	
282	C7F16	ПЕРФТОР-Н-ГЕПТАН							-808,9	-737,87
283	C7H5N	БЕНЗОНИТРИЛ	-6,221	1,369E-1	-1,058E-4	3,222E-8			52,30	62,35
284	C7H6O	БЕНЗАЛЬДЕГИД	-2,900	1,185E-1	-6,794E-5	1,234E-8	686,84	314,66	-8,79	5,35
285	C7H6O2	БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА	-12,251	1,503E-1	-1,012E-4	2,537E-8	2617,6	407,88	-69,36	-50,29
286	C7H8	ТОЛУОЛ	-5,817	1,224E-1	-6,605E-5	1,173E-8	467,33	255,24	11,95	29,16
287	C7H8O	МЕТИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР					388,84	325,85		
288	C7H8O	ФЕНОЛ	-1,767	1,309E-1	-8,019E-5	1,856E-8	1088,0	367,21	-22,47	
289	C7H8O	О-КРЕЗОЛ	-7,709	1,673E-1	-1,415E-4	5,073E-8	1533,4	365,61	-30,74	-8,86
290	C7H8O	М-КРЕЗОЛ	-10,750	1,735E-1	-1,440E-4	4,962E-8	1785,6	370,75	-31,63	-9,69
291	C7H8O	П-КРЕЗОЛ	-9,705	1,685E-1	-1,375E-4	4,699E-8	1826,9	372,68	-29,97	-7,38
292	C7H9N	2,3-ДИМЕТИЛПИРИДИН							16,31	
293	C7H9N	2,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН							15,87	
294	C7H9N	3,4-ДИМЕТИЛПИРИДИН							16,73	
295	C7H9N	3,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН							17,39	
296	C7H9N	МЕТИЛФЕНИЛАМИН					915,12	332,74	20,4	47,61
297	C7H9N	О-ТОЛУИДИН					1085,1	356,46		
298	C7H9N	М-ТОЛУИДИН	-3,819	1,357E-1	-7,244E-5	1,109E-8	928,12	354,07		
299	C7H9N	П-ТОЛУИДИН					738,90	356,02		
300	C7H14	ЦИКЛОГЕПТАН	-18,197	1,879E-1	-1,004E-4	1,806E-8			-28,52	15,06
301	C7H14	1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН	-13,827	1,832E-1	-1,075E-4	2,413E-8			-33,05	9,33
302	C7H14	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОП	-13,290	1,819E-1	-1,071E-4	2,422E-8			-30,96	10,93
303	C7H14	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛ	-13,022	1,813E-1	-1,070E-4	2,429E-8			-32,67	9,17
304	C7H14	ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАН	-13,211	1,794E-1	-1,050E-4	2,398E-8	433,81	249,72	-30,72	10,65
305	C7H14	МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН	-14,789	1,873E-1	-1,060E-4	2,237E-8	528,41	271,58	-36,99	6,52
306	C7H14	1-ГЕПТАН	-0,789	1,504E-1	-8,388E-5	1,817E-8	368,69	214,32	-14,89	22,90
307	C7H14	2,3,3-ТРИМЕТИЛ-1-БУТЕН							20,67	
308	C7H16	Н-ГЕПТАН	-1,229	1,615E-1	-8,720E-5	1,829E-8	436,70	232,53	-44,88	1,91
309	C7H16	2-МЕТИЛГЕКСАН	-9,408	2,064E-1	-1,502E-4	4,386E-8	417,46	225,13	-46,59	0,77
310	C7H16	3-МЕТИЛГЕКСАН	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8			-45,96	1,10
311	C7H16	2,2-ДИМЕТИЛПЕНТАН	-11,966	2,139E-1	-1,519E-4	4,146E-8	417,37	226,19	-49,27	0,02
312	C7H16	2,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8			-47,62	0,16
313	C7H16	2,4-ДИМЕТИЛПЕНТАН	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8			-48,28	0,74
314	C7H16	3,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8			-48,17	0,63
315	C7H16	3-ЭТИЛПЕНТАН	-1,683	1,633E-1	-8,919E-5	1,871E-8			-45,33	2,63
316	C7H16	2,2,3-ТРИМЕТИЛБУТАН	-5,480	1,796E-1	-1,056E-4	2,400E-8			-48,95	1,02
317	C7H16O	1-ГЕПТАНОЛ	1,172	1,619E-1	-8,232E-5	1,444E-8	1287,0	361,83	-79,3	-28,9
318	C8H4O3	ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД	-1,064	1,562E-1	-1,023E-4	2,411E-8			-88,8	
319	C8H8	СТИРОЛ	-6,747	1,471E-1	-9,609E-5	2,373E-8	528,64	276,71	35,22	51,10
320	C8H8O	МЕТИЛФЕНИЛКЕТОН	-7,065	1,531E-1	-9,724E-5	2,322E-8	1316,4	310,82	-20,76	0,44

NO	ФОР- МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
281	C7F14	ПЕРФТОРМЕТИЛЦИКЛО- ГЕКС	15,7130	2610,57	-61,93	385	290	51,689	-5514,04	-5,004	5,47	
282	C7F16	ПЕРФТОР-Н-ГЕПТАН	15,9747	2719,68	-64,50	390	270	83,896	-7348,95	-9,644	7,82	
283	C7H5N	БЕНЗОНИТРИЛ						59,774	-7912,31	-5,881	6,53	
284	C7H6O	БЕНЗАЛЬДЕГИД	16,3501	3748,62	-66,12	460	300					10200,
285	C7H6O2	БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА	17,1634	4190,70	-125,2	560	405					12100,
286	C7H8	ТОЛУОЛ	16,0137	3096,52	-53,67	410	280	56,785	-6283,50	-5,681	4,84	7930,
287	C7H8O	МЕТИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	16,2394	3430,82	-69,58	440	370					
288	C7H8O	ФЕНОЛ	17,4582	4384,81	-73,15	603	385					
289	C7H8O	О-КРЕЗОЛ	15,9148	3305,37	-108,0	480	370	75,616	-9341,59	-7,959	5,47	12070,
290	C7H8O	М-КРЕЗОЛ	17,2378	4274,42	-74,09	480	370	79,796	-9855,80	-8,509	6,14	10800,
291	C7H8O	П-КРЕЗОЛ	16,1989	3479,39	-111,3	480	370	64,083	-8825,19	-6,316	5,42	11340,
292	C7H9N	2,3-ДИМЕТИЛПИРИДИН	17,1492	4219,74	-33,04	440	420					
293	C7H9N	2,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН	16,3046	3545,14	-63,59	435	350					
294	C7H9N	3,4-ДИМЕТИЛПИРИДИН	16,9517	4237,04	-41,65	460	400					
295	C7H9N	3,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН	16,8850	4106,95	-44,45	460	400					
296	C7H9N	МЕТИЛФЕНИЛАМИН	16,3066	3756,28	-80,71	480	320					
297	C7H9N	О-ТОЛУИДИН	16,7834	4072,58	-72,15	500	375					10835,
298	C7H9N	М-ТОЛУИДИН	16,7498	4080,32	-73,15	500	355					10900,
299	C7H9N	П-ТОЛУИДИН	16,6668	4041,04	-72,15	500	350					10700,
300	C7H14	ЦИКЛОГЕПТАН	15,7818	3066,05	-56,80	435	330					7900,
301	C7H14	1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТА	15,6973	2807,94	-51,20	390	260					7240,
302	C7H14	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОП	15,7729	2922,30	-52,94	400	270					7576,
303	C7H14	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛ	15,7594	2861,53	-51,46	390	260					7375,
304	C7H14	ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАН	15,8581	2990,13	-52,47	402	270					7715,
305	C7H14	МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН	15,7105	2926,04	-51,75	400	270	52,902	-5797,19	-5,199	5,23	7440,
306	C7H14	1-ГЕПТАН	15,8894	2895,51	-53,97	400	265	60,035	-6147,41	-6,211	5,70	7430,
307	C7H14	2,3,3-ТРИМЕТИЛ-1-БУТЕН	15,6536	2719,47	-49,56	375	253					6900,
308	C7H16	Н-ГЕПТАН	15,8737	2911,32	-56,51	400	270	61,276	-6303,87	-6,373	6,00	7576,
309	C7H16	2-МЕТИЛГЕКСАН	15,8261	2845,06	-53,60	390	264	60,131	-6074,01	-6,244	5,79	7330,
310	C7H16	3-МЕТИЛГЕКСАН	15,8133	2855,66	-53,93	390	265	59,325	-6059,25	-6,123	5,72	7360,
311	C7H16	2,2-ДИМЕТИЛПЕНТАН	15,6917	2740,15	-49,85	378	254	55,514	-5590,61	-5,636	5,49	6970,
312	C7H16	2,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН	15,7815	2850,64	-51,33	388	262	57,249	-5882,73	-5,843	5,58	7263,
313	C7H16	2,4-ДИМЕТИЛПЕНТАН	15,7179	2744,78	-51,52	378	256					7050,
314	C7H16	3,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН	15,7190	2829,10	-47,83	385	260	54,572	-5634,72	-5,487	5,49	7086,
315	C7H16	3-ЭТИЛПЕНТАН	15,8317	2882,44	-53,26	392	266					7399,
316	C7H16	2,2,3-ТРИМЕТИЛБУТАН	15,6398	2764,40	-47,10	379	254	52,761	-5431,67	-5,251	5,37	6919,
317	C7H16O	1-ГЕПТАНОЛ	15,3068	2626,42	-146,6	449	333					11500,
318	C8H4O3	ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД	15,9984	4467,01	-83,15	615	409					11850,
319	C8H8	СТИРОЛ	16,0193	3328,57	-63,72	460	305					8800,
320	C8H8O	МЕТИЛФЕНИЛКЕТОН	16,2384	3781,07	-81,15	520	350					

558	NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	MM	TFP	TB	TC	PC	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
	321	C8H8O2	МЕТИЛБЕНЗОАТ	136,151	260,8	472,2	692,	36,	396,	0,25	0,43	1,086	293,	1,9
	322	C8H10	О-КСИЛОЛ	106,168	248,0	417,6	630,2	36,8	369,	0,263	0,314	0,880	293,	0,5
	323	C8H10	М-КСИЛОЛ	106,168	225,3	412,3	617,0	35,0	376,	0,260	0,331	0,864	293,	0,3
	324	C8H10	П-КСИЛОЛ	106,168	286,4	411,5	616,2	34,7	379,	0,260	0,324	0,861	293,	0,1
	325	C8H10	ЭТИЛБЕНЗОЛ	106,168	178,2	409,3	617,1	35,6	374,	0,263	0,301	0,867	293,	0,4
	326	C8H10O	О-ЭТИЛФЕНОЛ	122,167	269,8	477,7	703,0					1,037	273,	
	327	C8H10O	М-ЭТИЛФЕНОЛ	122,167	269,	491,6	716,4					1,025	273,	
	328	C8H10O	П-ЭТИЛФЕНОЛ	122,167	318,	491,	716,4					0,979	277,	1,2
	329	C8H10O	ФЕНЕТОЛ	122,167	243,	443,0	647,	33,8						
	330	C8H10O	2,3-КСИЛЕНОЛ	122,167	348,	490,1	722,8							
	331	C8H10O	2,4-КСИЛЕНОЛ	122,167	298,	484,0	707,6							2,0
	332	C8H10O	2,5-КСИЛЕНОЛ	122,167	348,	484,3	723,0							1,5
	333	C8H10O	2,6-КСИЛЕНОЛ	122,167	322,	474,1	701,							1,7
	334	C8H10O	3,4-КСИЛЕНОЛ	122,167	338,	500,	729,8							1,8
	335	C8H10O	3,5-КСИЛЕНОЛ	122,167	337,	494,8	715,6							
	336	C8H11N	N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН	121,183	275,6	466,7	687,	35,8				0,956	293,	
	337	C8H16	1,1-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСА	112,216	239,7	392,7	591,	29,3	416,	0,25	0,238	0,785	289,	
	338	C8H16	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИЛОГ	112,216	223,1	402,9	606,	29,3			0,236	0,796	293,	
	339	C8H16	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИЛК	112,216	185,0	396,6	596,	29,3			0,242	0,776	293,	
	340	C8H16	ЦИС-1,3-ДИМЕТИЛЦИЛОГ	112,216	197,6	393,3	591,	29,3			0,224	0,766	293,	
	341	C8H16	ТРАНС-1,3-ДИМЕТИЛЦИЛК	112,216	183,0	397,6	598,	29,3			0,189	0,785	293,	
	342	C8H16	ЦИС-1,4-ДИМЕТИЛЦИЛОГ	112,216	185,7	397,5	598,	29,3			0,234	0,783	293,	
	343	C8H16	ТРАНС-1,4-ДИМЕТИЛЦИЛК	112,216	236,2	392,5	590,	29,3			0,242	0,763	293,	
	344	C8H16	ЭТИЛЦИЛОГЕКСАН	112,216	161,8	404,9	609,	29,9	450,	0,27	0,243	0,788	293,	0,0
	345	C8H16	1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИЛОПЕ	112,216		386,9	579,5	29,0			0,252			
	346	C8H16	1,1,3-ТРИМЕТИЛЦИЛОПЕ	112,216		378,0	569,5	27,9			0,211			
	347	C8H16	ЦИС, ЦИС, ТРАНС-1,2,4-	112,216		391,	579,	28,4			0,277			
	348	C8H16	ЦИС, ТРАНС, ЦИС-1,2,-	112,216		382,4	571,	27,7			0,246			
	349	C8H16	1-МЕТИЛ-1-ЭТИЛЦИЛОПЕ	112,216		394,7	592,	29,5			0,250			
	350	C8H16	Н-ПРОПИЛЦИЛОПЕНТАН	112,216	155,8	404,1	603,	29,6	425,	0,25	0,335	0,781	289,	
	351	C8H16	ИЗОПРОПИЛЦИЛОПЕНТАН	112,216	160,5	399,6	601,	29,6			0,240	0,776	293,	
	352	C8H16	1-ОКТЕН	112,216	171,4	394,4	566,6	25,9	464,	0,26	0,386	0,715	293,	0,3
	353	C8H16	ТРАНС-2-ОКТЕН	112,216	185,4	398,1	580,	27,3			0,350	0,720	293,	
	354	C8H18	Н-ОКТАН	114,232	216,4	398,8	568,8	24,5	492,	0,259	0,394	0,703	293,	0,0
	355	C8H18	2-МЕТИЛГЕПТАН	114,232	164,	390,8	559,6	24,5	488,	0,260	0,378	0,702	289,	
	356	C8H18	3-МЕТИЛГЕПТАН	114,232	152,7	392,1	563,6	25,1	464,	0,252	0,369	0,706	293,	
	357	C8H18	4-МЕТИЛГЕПТАН	114,232	152,2	390,9	561,7	25,1	476,	0,259	0,369	0,705	293,	
	358	C8H18	2,2-ДИМЕТИЛГЕКСАН	114,232	152,	382,0	549,8	25,0	478,	0,264	0,338	0,695	293,	
	359	C8H18	2,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН	114,232		388,8	563,4	25,9	468,	0,262	0,346	0,712	293,	
	360	C8H18	2,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН	114,232		382,6	553,5	25,2	472,	0,262	0,343	0,700	293,	

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
321	C8H8O2	МЕТИЛБЕНЗОАТ	-5,066	1,314E-1	-4,298E-5	1,057E-8	768,94	332,33	-60,68	
322	C8H10	О-КСИЛОЛ	-3,786	1,424E-1	-8,224E-5	1,798E-8	513,54	277,98	4,54	29,18
323	C8H10	М-КСИЛОЛ	-6,966	1,504E-1	-8,950E-5	2,025E-8	453,42	257,18	4,12	28,41
324	C8H10	П-КСИЛОЛ	-5,993	1,443E-1	-8,058E-5	1,629E-8	475,16	261,40	4,29	28,95
325	C8H10	ЭТИЛБЕНЗОЛ	-10,294	1,689E-1	-1,149E-4	3,107E-8	472,82	264,22	7,12	31,21
326	C8H10O	О-ЭТИЛФЕНОЛ							-34,82	
327	C8H10O	М-ЭТИЛФЕНОЛ							-35,01	
328	C8H10O	П-ЭТИЛФЕНОЛ							-34,55	
329	C8H10O	ФЕНОТОЛ					646,88	305,91		
330	C8H10O	2,3-КСИЛЕНОЛ							-37,58	
331	C8H10O	2,4-КСИЛЕНОЛ							-38,88	
332	C8H10O	2,5-КСИЛЕНОЛ							-38,58	
333	C8H10O	2,6-КСИЛЕНОЛ							-38,68	
334	C8H10O	3,4-КСИЛЕНОЛ							-37,38	
335	C8H10O	3,5-КСИЛЕНОЛ							-38,57	
336	C8H11N	N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН					553,02	320,03	20,10	55,26
337	C8H16	1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСА	-17,222	2,149E-1	-1,199E-4	2,461E-8			-43,26	8,42
338	C8H16	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОГ	-16,330	2,143E-1	-1,227E-4	2,624E-8			-41,15	9,85
339	C8H16	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛ	-16,356	2,179E-1	-1,279E-4	2,821E-8			-43,02	8,24
340	C8H16	ЦИС-1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОГ	-15,564	2,111E-1	-1,178E-4	2,436E-8			-44,16	7,13
341	C8H16	ТРАНС-1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛ	-15,323	2,108E-1	-1,198E-4	2,552E-8			-42,20	8,68
342	C8H16	ЦИС-1,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОГ	-15,323	2,108E-1	-1,198E-4	2,552E-8			-42,22	9,07
343	C8H16	ТРАНС-1,4-ДИМЕТИЛЦИКЛ	-16,806	2,181E-1	-1,268E-4	2,758E-8			-44,12	7,58
344	C8H16	ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАН	-15,260	2,124E-1	-1,220E-4	2,634E-8	506,43	280,76	-41,05	9,38
345	C8H16	1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕ								
346	C8H16	1,1,3-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕ								
347	C8H16	ЦИС, ЦИС, ТРАНС-1,2,4-								
348	C8H16	ЦИС, ТРАНС, ЦИС-1,2,-								
349	C8H16	1-МЕТИЛ-1-ЭТИЛЦИКЛОПЕ								
350	C8H16	Н-ПРОПИЛЦИКЛОПЕНТАН	-13,369	2,018E-1	-1,176E-4	2,669E-8	454,23	264,22	-35,39	12,57
351	C8H16	ИЗОПРОПИЛЦИКЛОПЕН-								
352	C8H16	1-ОКТЕН	-0,974	1,729E-1	-9,641E-5	2,072E-8	418,82	237,63	-19,82	24,91
353	C8H16	ТРАНС-2-ОКТЕН	-3,062	1,799E-1	-1,061E-4	2,509E-8	427,64	240,32	-22,59	22,15
354	C8H18	Н-ОКТАН	-1,456	1,842E-1	-1,002E-4	2,115E-8	473,70	251,71	-49,82	3,92
355	C8H18	2-МЕТИЛГЕПТАН	-21,435	2,967E-1	-2,808E-4	1,103E-7	643,61	259,51	-51,50	3,05
356	C8H18	3-МЕТИЛГЕПТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-50,82	3,28
357	C8H18	4-МЕТИЛГЕПТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-50,69	4,00
358	C8H18	2,2-ДИМЕТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-53,71	2,56
359	C8H18	2,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-51,13	4,23
360	C8H18	2,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-52,44	2,80

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
321	C8H8O2	МЕТИЛБЕНЗОАТ	16,2272	3751,83	-81,15	516	350					10300.
322	C8H10	О-КСИЛОЛ	16,1156	3395,57	-59,46	445	305	61,763	-7149,21	-6,302	6,11	8800.
323	C8H10	М-КСИЛОЛ	16,1390	3366,99	-58,04	440	300	55,493	-6666,23	-5,436	6,08	8690.
324	C8H10	П-КСИЛОЛ	16,0963	3346,65	-57,84	440	300	56,175	-6673,70	-5,543	6,19	8600.
325	C8H10	ЭТИЛБЕНЗОЛ	16,0195	3279,47	-59,95	450	300	58,100	-6792,54	-5,802	5,75	8500.
326	C8H10O	О-ЭТИЛФЕНОЛ	17,9610	4928,36	-45,75	500	350					11490.
327	C8H10O	М-ЭТИЛФЕНОЛ	17,1955	4272,77	-86,08	500	370					12140.
328	C8H10O	П-ЭТИЛФЕНОЛ	19,0905	5579,62	-44,15	500	370					12100.
329	C8H10O	ФЕНЕТОЛ	16,1673	3473,20	-78,66	460	385					
330	C8H10O	2,3-КСИЛЕНОЛ	16,2424	3724,58	-102,4	500	420					11300.
331	C8H10O	2,4-КСИЛЕНОЛ	16,2456	3655,26	-103,8	500	410					11260.
332	C8H10O	2,5-КСИЛЕНОЛ	16,2368	3667,32	-102,4	490	410					11200.
333	C8H10O	2,6-КСИЛЕНОЛ	16,2809	3749,35	-85,55	480	400					10600.
334	C8H10O	3,4-КСИЛЕНОЛ	16,3004	3733,53	-113,9	520	430					11900.
335	C8H10O	3,5-КСИЛЕНОЛ	16,4192	3775,91	-109,0	500	410					11800.
336	C8H11N	N,N-ДИМЕТИЛАМИЛИН	16,9647	4276,08	-52,80	480	345					
337	C8H16	1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОГЕКСА	15,6535	3043,34	-55,30	420	283	52,143	-6026,09	-5,055	6, 0	7790.
338	C8H16	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОГ	15,7438	3148,35	-57,31	430	290	56,130	-6431,82	-5,595	6,56	8040.
339	C8H16	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛ	15,7337	3117,43	-54,02	424	286	53,523	-6162,66	-5,245	6,38	7860.
340	C8H16	ЦИС-1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОГ	15,7470	3081,95	-55,08	420	284					7840.
341	C8H16	ТРАНС-1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛ	15,7371	3093,95	-57,76	425	288	56,097	-6271,67	-5,615	6,29	8090.
342	C8H16	ЦИС-1,4-ДИМЕТИЛЦИКЛОГ	15,7333	3098,39	-57,00	425	287	53,571	-6219,26	-5,233	6,29	8070.
343	C8H16	ТРАНС-1,4-ДИМЕТИЛЦИКЛ	15,6984	3063,44	-54,57	420	283	52,909	-6071,72	-5,163	6,20	7790.
344	C8H16	ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАН	15,8125	3183,25	-58,15	433	293					8200.
345	C8H16	1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕ	15,7084	3015,51	-54,59	414	279					7790.
346	C8H16	1,1,3-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПЕ	15,6794	2938,09	-53,25	404	273					7570.
347	C8H16	ЦИС, ЦИС, ТРАНС-1,2,4-	15,7543	3073,95	-54,2	418	283					7900.
348	C8H16	ЦИС, ТРАНС, ЦИС-1,2,-	15,7756	3009,70	-53,23	417	282					7900.
349	C8H16	1-МЕТИЛ-1-ЭТИЛЦИКЛОПЕ	15,8222	3120,66	-55,06	422	286					8040.
350	C8H16	Н-ПРОПИЛЦИКЛОПЕНТАН	15,8969	3187,67	-59,99	431	294					8152.
351	C8H16	ИЗОПРОПИЛЦИКЛОПЕН-	15,8561	3176,22	-55,18	427	289					8150
352	C8H16	ТАН										
353	C8H16	1-ОКТЕН	15,9630	3116,52	-60,39	420	288	64,487	-6883,34	-6,765	6,98	8070.
354	C8H16	ТРАНС-2-ОКТЕН	15,8554	3134,97	-58,0	425	289					8200.
355	C8H18	Н-ОКТАН	15,9426	3120,29	-63,63	425	292	66,639	-7100,69	-7,053	7,31	8225.
			15,9278	3079,63	-59,46	417	285	65,685	-6865,40	-6,957	7,12	8080.
356	C8H18	2-МЕТИЛГЕПТАН	15,8865	3065,96	-60,74	418	286	64,371	-6817,44	-6,763	7,02	8100.
357	C8H18	3-МЕТИЛГЕПТАН	15,8893	3057,05	-60,59	417	285	64,394	-6799,54	-6,769	6,98	8100.
358	C8H18	4-МЕТИЛГЕПТАН	15,7431	2932,56	-58,08	405	276	61,971	-6425,90	-6,475	6,72	7710.
359	C8H18	2,2-ДИМЕТИЛГЕКСАН	15,8189	3029,06	-58,99	415	283	61,855	-6587,23	-6,425	6,79	7736.
360	C8H18	2,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН	15,7797	2965,44	-58,36	408	278	62,103	-6487,48	-6,482	6,74	7790.

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	TC	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
361	C8H18	2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН	114,232	181,9	382,3	550,0	24,5	482,	0,262	0,352	0,693	293,	
362	C8H18	3,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН	114,232	147,	385,1	562,0	26,2	443,	0,252	0,321	0,710	293,	
363	C8H18	3,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН	114,232		390,9	568,8	26,6	466,	0,265	0,338	0,719	293,	
364	C8H18	3-ЭТИЛГЕКСАН	114,232		391,7	565,4	25,7	455,	0,252	0,361	0,718	289,	
365	C8H18	2,2,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	114,232	160,9	383,0	563,4	26,9	436,	0,254	0,297	0,716	293,	
366	C8H18	2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	114,232	165,8	372,4	543,9	25,3	468,	0,266	0,303	0,692	293,	0,0
367	C8H18	2,3,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	114,232	172,5	387,9	573,5	27,8	455,	0,269	0,290	0,726	293,	
368	C8H18	2,3,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	114,232	163,9	386,6	566,3	26,9	461,	0,267	0,317	0,719	293,	
369	C8H18	2-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН	114,232	158,2	388,8	567,0	26,7	433,	0,254	0,330	0,719	293,	
370	C8H18	3-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН	114,232	182,3	391,4	576,5	27,7	455,	0,267	0,304	0,727	293,	
371	C8H18O	1-ОКТАНОЛ	130,231	257,7	468,4	658,	34,	490,	0,31	0,53	0,826	293,	2,0
372	C8H18O	2-ОКТАНОЛ	130,231	241,2	452,9	637,	27,	494,	0,26	0,52	0,821	293,	1,6
373	C8H18O	2-ЭТИЛГЕКАНОЛ	130,231	203,2	457,8	613,	27,2	494,	0,267		0,833	293,	1,8
374	C8H18O	БУТИЛОВЫЙ ЭФИР	130,231	175,3	415,6	580,	25,	500,	0,26	0,50	0,768	293,	1,2
375	C8H19N	ДИБУТИЛАМИН	129,247	211,	432,8	596,	25,	517,	0,26	0,59	0,767	293,	1,1
376	C9H10	АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛ	118,179		438,5	654,	33,6	397,	0,25		0,911	293,	
377	C9H10O2	ЭТИЛБЕНЗОАТ	150,178	238,3	485,9	697,	32,	451,	0,25	0,48	1,046	293,	1,9
378	C9H12	Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛ	120,195	173,7	432,4	638,3	31,6	440,	0,265	0,344	0,952	293,	0,4
379	C9H12	ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ	120,195	177,1	425,6	631,0	31,7	428,	0,26	0,335	0,862	293,	0,4
380	C9H12	1-МЕТИЛ-2-ЭТИЛБЕНЗОЛ	120,195	192,3	438,3	651,	30,0	460,	0,26	0,294	0,881	293,	
381	C9H12	1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛБЕНЗОЛ	120,195	177,6	434,5	637,	28,0	490,	0,26	0,360	0,865	293,	
382	C9H12	1-МЕТИЛ-4-ЭТИЛБЕНЗОЛ	120,195	210,8	435,2	640,	29,0	470,	0,26	0,322	0,861	293,	0,0
383	C9H12	1,2,3-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	120,195	247,7	449,2	664,5	34,1	430,	0,27	0,39	0,894	293,	0,6
384	C9H12	1,2,4-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	120,195	227,	442,5	649,1	31,9	430,	0,258	0,39	0,880	289,	0,3
385	C9H12	1,3,5-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	120,195	228,4	437,9	637,3	30,9	433,	0,26	0,398	0,865	293,	0,1
386	C9H18	Н-ПРОПИЛЦЛОГЕКСАН	126,243	178,7	429,9	639,	27,7			0,258	0,793	293,	
387	C9H18	ИЗОПРОПИЛЦЛОГЕКСАН	126,243	183,4	427,7	640,	28,			0,237	0,802	293,	0,0
388	C9H18	1-НОНЕН	126,243	191,8	420,0	592,	23,1	580,	0,28	0,430	0,745	273,	
389	C9H20	Н-НОНАН	128,259	219,7	424,0	594,6	22,8	548,	0,26	0,444	0,718	293,	
390	C9H20	2,2,3-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	128,259		406,8	588,	24,6			0,332			
391	C9H20	2,2,4-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	128,259	153,	399,7	573,7	23,4			0,321	0,720	289,	
392	C9H20	2,2,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	128,259	167,4	397,3	568,	23,0	519,	0,26	0,357	0,717	289,	
393	C9H20	3,3-ДИЭТИЛПЕНТАН	128,259		419,3	610,	26,4			0,338	0,752	293,	0,0
394	C9H20	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	128,259		413,4	607,6	27,0			0,279			
395	C9H20	2,2,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	128,259		406,2	592,7	25,7			0,311			
396	C9H20	2,2,4,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	128,259	206,	395,4	574,7	24,5			0,315	0,719	293,	
397	C9H20	2,2,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	128,259		414,7	607,6	26,8			0,299			
398	C10H8	НАФАТАЛИН	128,174	353,5	491,1	748,4	40,0	410,	0,267	0,302	0,971	363,	0,0
399	C10H12	1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОНАФ	132,206	242,	480,7	719,	34,7			0,303	0,973	293,	
400	C10H14	Н-БУТИЛБЕНЗОЛ	134,222	185,2	456,4	660,5	28,5	497,	0,261	0,392	0,860	293,	0,4

562

NO	ФОР-МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
361	C8H18	2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-53,21	2,50
362	C8H18	3,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	446,20	244,67	-52,61	3,17
363	C8H18	3,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-50,91	4,14
364	C8H18	3-ЭТИЛГЕКСАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	437,60	238,33	-50,40	3,95
365	C8H18	2,2,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8	474,57	257,61	-52,61	4,09
366	C8H18	2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	-1,782	1,858E-1	-1,024E-4	2,191E-8	467,04	246,43	-53,57	3,27
367	C8H18	2,3,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-51,73	4,52
368	C8H18	2,3,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-51,97	4,52
369	C8H18	2-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-50,48	5,08
370	C8H18	3-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН	-2,201	1,877E-1	-1,051E-4	2,316E-8			-51,38	4,76
371	C8H18O	1-ОКТАНОЛ	1,474	1,817E-1	-9,069E-5	1,496E-8	1312,1	369,97	-86,0	-28,7
372	C8H18O	2-ОКТАНОЛ	6,181	1,825E-1	-1,009E-4	2,165E-8				
373	C8H18O	2-ЭТИЛГЕКСАНОЛ	-3,581	2,067E-1	-1,261E-4	3,068E-8	1798,0	351,17	-87,31	
374	C8H18O	БУТИЛОВЫЙ ЭФИР	1,446	1,846E-1	-9,758E-5	1,931E-8	473,50	266,56	-79,80	-21,16
375	C8H19N	ДИБУТИЛАМИН	2,332	1,930E-1	-1,049E-4	2,209E-8	581,42	286,54		
376	C9H10	АЛЬФА-МЕТИЛСТИРОЛ	-5,811	1,656E-1	-1,082E-4	2,820E-8	354,34	270,80		
377	C9H10O2	ЭТИЛБЕНЗОАТ	4,937	1,645E-1	-8,618E-5	1,209E-8	746,50	338,47		
378	C9H12	Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛ	-7,473	1,788E-1	-1,099E-4	2,582E-8	527,45	282,65	1,87	32,80
379	C9H12	ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ	-9,402	1,873E-1	-1,215E-4	3,084E-8	517,17	276,22	0,94	32,74
380	C9H12	1-МЕТИЛ-2-ЭТИЛБЕНЗОЛ	-3,928	1,671E-1	-9,841E-5	2,228E-8			0,29	31,33
381	C9H12	1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛБЕНЗОЛ	-6,926	1,742E-1	-1,042E-4	2,388E-8			-0,46	30,22
382	C9H12	1-МЕТИЛ-4-ЭТИЛБЕНЗОЛ	-6,523	1,714E-1	-1,009E-4	2,279E-8	463,17	266,08	-0,49	30,28
383	C9H12	1,2,3-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	-1,658	1,513E-1	-7,945E-5	1,579E-8			-2,29	29,77
384	C9H12	1,2,4-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	-1,115	1,490E-1	-7,793E-5	1,523E-8	872,74	297,75	-3,33	27,95
385	C9H12	1,3,5-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	-4,679	1,606E-1	-8,819E-5	1,839E-8	437,52	268,27	-3,84	28,19
386	C9H18	Н-ПРОПИЛЦИЛОГЕКСАН	-14,932	2,362E-1	-1,384E-4	3,084E-8	549,08	293,93	-46,20	11,31
387	C9H18	ИЗОПРОПИЛЦИЛОГЕКСАН								
388	C9H18	1-НОНЕН	-0,888	1,940E-1	-1,077E-4	2,318E-8	471,00	258,92	-24,74	26,93
389	C9H20	Н-НОНАН	0,751	1,618E-1	-4,606E-5	7,121E-9	525,56	272,12	-54,74	5,93
390	C9H20	2,2,3-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	-10,899	2,521E-1	-1,713E-4	4,745E-8			-57,65	5,86
391	C9H20	2,2,4-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	-14,405	2,638E-1	-1,842E-4	5,225E-8			-58,13	5,38
392	C9H20	2,2,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	-12,923	2,615E-1	-1,850E-4	5,385E-8			-60,71	3,21
393	C9H20	3,3-ДИЭТИЛГЕКСАН	-16,067	2,690E-1	-1,908E-4	5,508E-8			-55,44	8,38
394	C9H20	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	-13,037	2,601E-1	-1,808E-4	5,116E-8			-56,70	8,20
395	C9H20	2,2,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	-13,037	2,601E-1	-1,808E-4	5,116E-8			-56,64	7,80
396	C9H20	2,2,4,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	-16,099	2,790E-1	-2,057E-4	6,147E-8			-57,83	8,13
397	C9H20	2,3,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	-13,117	2,606E-1	-1,816E-4	5,154E-8			-56,46	8,15
398	C10H8	НАФТАЛИН	-16,433	2,030E-1	-1,554E-4	4,731E-8	873,32	352,57	36,08	53,44
399	C10H12	1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОНАФ							6,6	39,90
400	C10H14	Н-БУТИЛБЕНЗОЛ	-5,491	1,895E-1	-1,050E-4	2,047E-8	563,84	296,01	-3,30	34,58

19*

NO	ФОР- МУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	НАВА	HARB	HARC	HARD	HV
361	C8H18	2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН	15,7954	2964,06	-56,74	408	278	62,872	-6532,90	-6,590	6,84	7800,
362	C8H18	3,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН	15,7755	3011,51	-55,71	411	279	59,518	-6352,78	-6,118	6,69	7760,
363	C8H18	3,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН	15,8415	3062,52	-58,29	417	284	61,319	-6588,72	-6,344	6,76	7953,
364	C8H18	3-ЭТИЛГЕКСАН	15,8671	3057,57	-60,55	418	286					8033,
365	C8H18	2,2,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	15,7162	2981,56	-54,73	409	277	58,179	-6218,74	-5,942	6,54	7650,
366	C8H18	2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	15,6850	2896,28	-52,41	398	269	58,265	-6039,34	-5,988	6,48	7411,
367	C8H18	2,3,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	15,7578	3057,94	-52,77	415	280	56,436	-6186,92	-5,685	6,56	7730,
368	C8H18	2,3,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН	15,7818	3028,09	-55,62	413	280	58,957	-6346,90	-6,033	6,61	7823,
369	C8H18	2-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН	15,8040	3055,08	-57,84	415	282					7879,
370	C8H18	3-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН	15,8126	3102,06	-53,47	418	283					7838,
371	C8H18O	1-ОКТАНОЛ	15,7428	3017,81	-137,1	468	343					12100,
372	C8H18O	2-ОКТАНОЛ	14,7108	2441,66	-150,7	453	345					10600,
373	C8H18O	2-ЭТИЛГЕКСАНОЛ	15,3614	2773,46	-140,0	458	348					11130,
374	C8H18O	БУТИЛОВЫЙ ЭФИР	16,0778	3296,15	-66,15	455	305					8900,
375	C8H19N	ДИБУТИЛАМИН	16,7307	3721,90	-64,15	459	322					9500,
376	C9H10	АЛЬФА-МЕТИЛСИРОЛ	16,3308	3644,30	-67,15	493	348					9150,
377	C9H10O2	ЭТИЛБЕНЗОАТ	16,2065	3845,09	-84,15	531	361					10700,
378	C9H12	Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛ	16,0062	3433,84	-66,01	461	316					9140,
379	C9H12	ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ	15,9722	3363,60	-63,37	454	311	46,941	-6285,25	-4,227	6,86	8970,
380	C9H12	1-МЕТИЛ-2-ЭТИЛБЕНЗОЛ	16,1253	3535,33	-65,85	467	321	64,337	-7662,94	-6,617	7,18	9290,
381	C9H12	1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛБЕНЗОЛ	16,1545	3521,08	-64,64	463	318	65,670	-7678,11	-6,815	7,20	9210,
382	C9H12	1-МЕТИЛ-4-ЭТИЛБЕНЗОЛ	16,1135	3516,31	-64,23	463	318	61,404	-7422,59	-6,212	7,23	9180,
383	C9H12	1,2,3-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	16,2121	3670,22	-66,07	479	329					9570,
384	C9H12	1,2,4-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	16,2190	3622,58	-64,59	471	324	56,241	-7256,56	-5,459	7,27	9380,
385	C9H12	1,3,5-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ	16,2893	3614,19	-63,57	466	321	58,041	-7326,78	-5,706	7,22	9330,
386	C9H18	Н-ПРОПИЛЦИЛОГЕКСАН	15,8567	3363,62	-65,21	459	313					8620,
387	C9H18	ИЗОПРОПИЛЦИЛОГЕК- САН	15,8260	3346,12	-63,71	440	330					
388	C9H18	1-НОНЕН	16,0118	3305,03	-67,61	448	308	69,085	-7626,91	-7,339	8,38	8680,
389	C9H20	Н-НОНАН	15,9671	3291,45	-71,33	452	312	73,133	-7969,42	-7,89	8,69	8823,
390	C9H20	2,2,3-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	15,8017	3164,17	-61,66	436	297					8310,
391	C9H20	2,2,4-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	15,7639	3084,08	-61,94	428	291					8130,
392	C9H20	2,2,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	15,7445	3052,17	-62,24	420	315					8070,
393	C9H20	3,3-ДИЭТИЛПЕНТАН	15,8709	3341,62	-57,57	440	350					8600,
394	C9H20	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	15,7280	3220,55	-59,31	440	328	64,104	-7011,38	-6,731	8,46	8430,
395	C9H20	2,2,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	15,7363	3167,42	-58,21	430	318					8190,
396	C9H20	2,2,4-4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	15,6488	3049,98	-57,13	413	313					7850,
397	C9H20	2,3,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕН	15,8029	3269,07	-58,19	425	325					8350,
398	C10H8	НАФТАЛИН	16,1426	3992,01	-71,29	525	360					10340,
399	C10H12	1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОНАФ	16,2805	4009,49	-64,89	500	365					9490,
400	C10H14	Н-БУТИЛБЕНЗОЛ	16,0793	3633,40	-71,77	486	335					9380,

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	TC	РС	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
401	C10H14	ИЗОБУТИЛБЕНЗОЛ	134,222	221,7	445,9	650,	31,	480,	0,28	0,378	0,853	293,	0,3
402	C10H14	ВТОР-БУТИЛБЕНЗОЛ	134,222	197,7	446,5	664,	29,1			0,274	0,862	293,	0,4
403	C10H14	ТРЕТЬ-БУТИЛБЕНЗОЛ	134,222	215,3	442,3	660,	29,3			0,265	0,867	293,	0,5
404	C10H14	1-МЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛБЕ	134,222		451,5	670,	28,6			0,277	0,876	293,	
405	C10H14	1-МЕТИЛ-3-ИЗОПРОПИЛБЕ	134,222		448,3	666,	29,0			0,279	0,861	293,	
406	C10H14	1-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПИЛБЕ	134,222	200,	450,3	653,	27,9			0,371	0,857	293,	0,0
407	C10H14	1,4-ДИЭТИЛБЕНЗОЛ	134,222	231,	456,9	657,9	27,7	480,	0,25	0,403	0,862	293,	0,1
408	C10H14	1,2,4,5-ТЕТРАМЕТИЛБЕН	134,222	352,	470,0	675,	29,	480,	0,25	0,426	0,838	354,	
409	C10H15N	Н-БУТИЛАМИЛИН	149,236	259,	513,9	721,	28,	518,	0,25		0,932	293,	
410	C10H18	ЦИС-ДЕКАЛИН	138,254	230,	468,9	702,2	31,			0,23	0,897	293,	0,0
411	C10H18	ТРАНС-ДЕКАЛИН	138,254	242,8	460,4	690,0	31,			0,27	0,870	293,	0,0
412	C10H19N	КАПРИЛОНИТРИЛ	153,269	255,3	516,	622,0	32,1				0,820	293,	
413	C10H20	Н-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	140,270	198,4	454,1	667,	31,1			0,362	0,799	293,	
414	C10H20	ИЗОБУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	140,270		444,5	659,	30,8			0,319	0,795	293,	
415	C10H20	ВТОР-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	140,270		452,5	669,	26,4			0,264	0,813	293,	
416	C10H20	ТРЕТЬ-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	140,270	232,0	444,7	659,	26,3			0,252	0,813	293,	0,0
417	C10H20	1-ДЕЦЕН	140,270	206,9	443,7	615,	21,8	650,	0,28	0,491	0,741	293,	
418	C10H22	Н-ДЕКАН	142,286	243,5	447,3	617,6	20,8	603,	0,247	0,490	0,730	293,	0,0
419	C10H22	3,3,5-ТРИМЕТИЛГЕПТАН	142,286		428,8	609,6	22,9			0,388			
420	C10H22	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛГЕК	142,286		433,5	623,1	24,8			0,360			
421	C10H22	2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛГЕК	142,286		410,6	581,5	21,6			0,374			
422	C10H22O	1-ДЕКАНОЛ	158,285	280,1	503,4	700,	22,	600,	0,23-		0,830	293,	1,8
423	C11H10	1-МЕТИЛНАФТАЛИН	142,201	242,7	517,8	772,	35,2	445,	0,25	0,334	1,020	293,	0,5
424	C11H10	2-МЕТИЛНАФТАЛИН	142,201	307,7	514,2	761,	34,6	462,	0,26	0,382	0,990	313,	0,4
425	C11H14O2	БУТИЛБЕНЗОАТ	178,232	251,	523,	723,	26,	561,	0,25	0,58	1,006	293,	
426	C11H22	Н-ГЕКСИЛЦИКЛОПЕНТАН	154,297		476,3	660,1	21,1			0,476			
427	C11H22	1-УНДЕЦЕН	154,297	224,	465,8	637,	19,7			0,518	0,751	293,	
428	C11H24	Н-УНДЕКАН	156,313	247,6	469,1	638,8	19,4	660,	0,24	0,535	0,740	293,	0,0
429	C12H10	ДИФЕНИЛ	154,212	342,4	528,4	789,	38,	502,	0,295	0,364	0,990	347,	
430	C12H10O	ДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	170,211	300,	531,2	766,	31,			0,44	1,066	303,	1,1
431	C12H24	Н-ГЕПТИЛЦИКЛОПЕНТАН	168,324		497,3	679,	19,2			0,515			
432	C12H24	1-ДОДЕЦЕН	168,324	238,0	486,5	657,	18,3			0,558	0,758	293,	
433	C12H26	Н-ДОДЕКАН	170,340	263,6	489,5	658,3	18,0	713,	0,24	0,562	0,748	293,	0,0
434	C12H26O	ДИГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР	186,339	230,	499,6	657,	18,	720,	0,24	0,70	0,794	293,	
435	C12H26O	ДОДЕКАНОЛ	186,339	297,1	533,1	679,	19,	718,	0,24		0,835	293,	1,6
436	C12H27N	ТРИБУТИЛАМИН	185,355		486,6	643,	18,				0,779	293,	0,8
437	C13H12	ДИФЕНИЛМЕТАН	168,239	300,	537,5	767,	29,4			0,471	1,006	293,	0,4
438	C13H26	Н-ОКТИЛЦИКЛОПЕНТАН	182,351		516,9	694,	17,7			0,564			
439	C13H26	1-ТРИДЕЦЕН	182,351	250,1	505,9	674,	16,8			0,598	0,766	293,	
440	C13H28	Н-ТРИДЕКАН	184,367	267,8	508,6	657,8	17,0	780,	0,24	0,623	0,756	293,	

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
401	C10H14	ИЗОБУТИЛБЕНЗОЛ							-5,15	
402	C10H14	ВТОР-БУТИЛБЕНЗОЛ	-15,560	2,363E-1	-1,723E-4	5,140E-8	582,66	295,82	-4,17	
403	C10H14	ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛ	-20,541	2,632E-1	-2,089E-4	6,751E-8			-5,42	
404	C10H14	1-МЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛЬБЕ								
405	C10H14	1-МЕТИЛ-3-ИЗОПРОПИЛЬБЕ	-11,646	2,165E-1	-1,446E-4	3,887E-8			-7,00	
406	C10H14	1-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПИЛЬБЕ								
407	C10H14	1,4-ДИЭТИЛБЕНЗОЛ	-8,937	2,071E-1	-1,328E-4	3,370E-8			-5,32	32,95
408	C10H14	1,2,4,5-ТЕТРАМЕТИЛБЕН	3,946	1,557E-1	-6,876E-5	7,779E-9			-10,82	28,55
409	C10H15N	Н-БУТИЛДАМИЛИН	-8,137	2,184E-1	-1,328E-4	3,075E-8	1111,1	341,28		
410	C10H18	ЦИС-ДЕКАЛИН	-26,860	2,671E-1	-1,578E-4	3,432E-8			-40,38	20,51
411	C10H18	ТРАНС-ДЕКАЛИН	-23,328	2,495E-1	-1,308E-4	2,145E-8	702,27	339,66	-43,57	17,55
412	C10H19N	КАПРИЛОНИТРИЛ								
413	C10H20	Н-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	-15,037	2,582E-1	-1,506E-4	3,344E-8	598,30	311,39	-50,95	13,49
414	C10H20	ИЗОБУТИЛЦИКЛОГЕКСАН								
415	C10H20	ВТОР-БУТИЛЦИКЛОГЕК-САН								
416	C10H20	ТРЕТ-БУТИЛЦИКЛОГЕК-САН								
417	C10H20	1-ДЕЦЕН	-1,114	2,168E-1	-1,208E-4	2,616E-8	518,37	277,80	-29,67	28,93
418	C10H22	Н-ДЕКАН	-1,890	2,295E-1	-1,263E-4	2,701E-8	558,61	288,37	-59,67	7,94
419	C10H22	3,3,5-ТРИМЕТИЛГЕПТАН	-16,808	2,943E-1	-2,065E-4	5,864E-8			-61,80	8,02
420	C10H22	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛГЕК	-14,052	2,941E-1	-2,110E-4	6,174E-8				
421	C10H22	2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛГЕК	-14,890	2,973E-1	-2,139E-4	6,253E-8				
422	C10H22O	1-ДЕКАНОЛ	3,480	2,137E-1	-9,365E-5	8,242E-9	1481,8	380,00	-96,0	-24,9
423	C11H10	1-МЕТИЛНАФТАЛИН	-15,482	2,242E-1	-1,658E-4	4,814E-8	862,89	361,76	27,93	52,03
424	C11H10	2-МЕТИЛНАФТАЛИН	-13,499	2,149E-1	-1,545E-4	4,395E-8	695,42	351,79	27,75	51,66
425	C11H14O2	БУТИЛБЕНЗОАТ	-4,148	2,072E-1	-1,101E-4	1,728E-8	882,36	350,34		
426	C11H22	Н-ГЕКСИЛЦИКЛОПЕНТАН	-13,930	2,694E-1	-1,561E-4	3,518E-8	617,57	318,65	-50,07	18,69
427	C11H22	1-УНДЕЦЕН	-1,334	2,395E-1	-1,338E-4	2,905E-8	566,26	294,89	-34,60	30,94
428	C11H24	Н-УНДЕКАН	-2,005	2,517E-1	-1,385E-4	2,954E-8	605,50	305,01	-64,60	9,94
429	C12H10	ДИФЕНИЛ	-23,184	2,641E-1	-2,115E-4	6,664E-8	733,87	369,58	43,52	66,94
430	C12H10O	ДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	-14,505	2,217E-1	-1,402E-4	3,245E-8	1146,0	379,29	11,94	
431	C12H24	Н-ГЕПТИЛЦИКЛОПЕНТАН	-14,155	2,922E-1	-1,692E-4	3,813E-8	654,77	333,12	-55,00	20,70
432	C12H24	1-ДОДЕЦЕН	-1,563	2,622E-1	-1,470E-4	3,203E-8	615,67	310,07	-39,52	32,96
433	C12H26	Н-ДОДЕКАН	-2,228	2,744E-1	-1,516E-4	3,246E-8	631,63	318,78	-69,52	11,96
434	C12H26O	ДИГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР	8,010	2,564E-1	-1,322E-4	4,007E-8	723,43	323,35		
435	C12H26O	ДОДЕКАНОЛ	2,203	2,635E-1	-1,275E-4	1,858E-8	1417,8	398,89	-105,84	-20,81
436	C12H27N	ТРИБУТИЛАМИН	1,909	2,861E-1	-1,601E-4	3,460E-8	889,06	312,48		
437	C13H12	ДИФЕНИЛМЕТАН								
438	C13H26	Н-ОКТИЛЦИКЛОПЕНТАН	-14,319	3,145E-1	-1,818E-4	4,080E-8	695,83	346,19	-59,92	22,72
439	C13H26	1-ТРИДЕЦЕН	-1,700	2,845E-1	-1,594E-4	3,466E-8	658,16	323,71	-44,45	34,96
440	C13H28	Н-ТРИДЕКАН	-2,499	2,974E-1	-1,651E-4	3,358E-8	664,10	332,10	-74,45	13,97

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
401	C10H14	ИЗОБУТИЛБЕНЗОЛ	15,9524	3512,47	-69,03	476	326					9040,
402	C10H14	ВТОР-БУТИЛБЕНЗОЛ	15,9999	3544,19	-68,10	476	323					9070,
403	C10H14	ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛ	15,9300	3462,28	-69,87	472	32					8990,
404	C10H14	1-МЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛЬБЕ	15,9809	3564,52	-70,00	481	330					9110,
405	C10H14	1-МЕТИЛ-3-ИЗОПРОПИЛЬБЕ	15,9811	3543,79	-69,22	478	328	67,726	-8033,58	-7,076	8,39	
406	C10H14	1-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПИЛЬБЕ	15,9424	3539,21	-70,10	480	329	63,225	-7800,97	-6,432	8,41	
407	C10H14	1,4-ДИЭТИЛБЕНЗОЛ	16,1140	3657,22	-71,18	487	335					
408	C10H14	1,2,4,5-ТЕТРАМЕТИЛБЕН	16,3023	3850,91	-71,72	500	361	64,139	-8300,92	-6,478	8,80	9410,
409	C10H15N	Н-БУТИЛАМИЛИН	16,3994	4079,72	-96,15	560	385					10880,
410	C10H18	ЦИС-ДЕКАЛИН	15,8312	3671,61	-69,74	495	368					11690,
411	C10H18	ТРАНС-ДЕКАЛИН	15,7989	3610,66	-66,49	470	363					9400,
412	C10H19N	КАПРИЛОНИТРИЛ										9200,
413	C10H20	Н-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	15,9116	3542,57	-72,32	485	332					
414	C10H20	ИЗОБУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	15,8141	3437,99	-69,99	455	355					
415	C10H20	ВТОР-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	15,8670	3524,57	-70,78	470	360					
416	C10H20	ТРЕТ-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	15,7884	3457,85	-67,04	450	357					9240,
417	C10H20	1-ДЕЦЕН	16,0129	3448,18	-76,09	460	356	73,938	-8380,48	-7,95	9,90	
418	C10H22	Н-ДЕКАН	16,0114	3456,80	-78,67	476	330	75,475	-8563,64	-8,149	10,20	9388,
419	C10H22	3,3,5-ТРИМЕТИЛГЕПТАН	15,7848	3305,20	-67,66	458	313					
420	C10H22	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛГЕК	15,7598	3371,05	-64,09	463	314					8760,
421	C10H22	2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛГЕК	15,8446	3172,92	-66,15	438	300					8690,
422	C10H22O	1-ДЕКАНОЛ	15,9395	3389,43	-139,	503	376					
423	C11H10	1-МЕТИЛНАФТАЛИН	16,2008	4206,70	-78,15	551	380					
424	C11H10	2-МЕТИЛНАФТАЛИН	16,2758	4237,37	-74,75	548	377					
425	C11H14O2	БУТИЛБЕНЗОАТ	16,3363	4158,47	-94,15	570	390					
426	C11H22	Н-ГЕКСИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,0140	3702,56	-81,55	507	351					8430,
427	C11H22	1-УНДЕЦЕН	16,0412	3597,72	-83,41	496	345	78,295	-9105,75	-8,489	11,46	
428	C11H24	Н-УНДЕКАН	16,0541	3614,07	-85,45	498	348	80,121	-9305,80	-8,729	11,75	9770,
429	C12H10	ДИФЕНИЛ	16,6832	4002,23	-70,42	545	343					
430	C12H10O	ДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	16,3459	4310,25	-87,31	598	418					
431	C12H24	Н-ГЕПТИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,0589	3850,38	-88,75	529	368					10900,
432	C12H24	1-ДОДЕЦЕН	16,0610	3729,87	-90,88	517	361	82,968	-9846,99	-9,073	13,10	10270,
433	C12H26	Н-ДОДЕКАН	16,1134	3774,56	-91,31	520	364	84,248	-10012,5	-9,236	13,37	10430,
434	C12H26O	ДИГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР	16,3372	3982,78	-89,15	545	373					
435	C12H26O	ДОДЕКАНОЛ	15,2638	3242,04	-157,1	580	407					10600,
436	C12H27N	ТРИБУТИЛАМИН	16,2878	3865,58	-86,15	531	362					
437	C13H12	ДИФЕНИЛМЕТАН	14,4856	2902,44	-167,9	563	473					
438	C13H26	Н-ОКТИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,0941	3983,01	-95,85	549	385					10850,
439	C13H26	1-ТРИДЕЦЕН	16,0850	3856,23	-97,94	537	377	88,010	-10609,4	-9,709	15,00	10750,
440	C13H28	Н-ТРИДЕКАН	16,1355	3892,91	-98,93	540	380					10910,

НО	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ММ	TFP	ТВ	TC	PC	VC	ZC	OMEGA	LIQDEN	TDEN	DIPM
441	C14H10	АНТРАЦЕН	178,234	489,7	614,4	883,							0,0
442	C14H10	ФЕНАНТРЕН	178,234	373,7	612,6	878,							0,0
443	C14H28	Н-НОИЛЦИКЛОПЕНТАН	196,378		535,3	710,5	16,3			0,610			
444	C14H28	1-ТЕТРАДЕЦЕН	196,378	260,3	524,3	689,	15,4			0,644	0,786	273,	
445	C14H30	Н-ТЕТРАДЕКАН	198,394	279,0	526,7	694,	16,	830,	0,23	0,679	0,763	293,	
446	C15H30	Н-ДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	210,405		552,5	723,8	15,0			0,654			
447	C15H30	1-ПЕНТАДЕЦЕН	210,405	269,4	541,5	704,	14,4			0,682	0,791	273,	
448	C15H32	Н-ПЕНТАДЕКАН	212,421	283,	543,8	707,	15,	880,	0,23	0,706	0,769	293,	
449	C16H22O4	ДИБУТИЛ-О-ФАЛАТ	278,350	238,	608,						1,047	293,	
450	C16H32	Н-ДЕЦИЛЦИКЛОГЕКСАН	224,432		570,8	750,	13,4			0,583			
451	C16H32	1-ГЕКСАДЕЦЕН	224,432	277,3	558,0	717,	13,2			0,721	0,788	283,	
452	C16H34	Н-ГЕКСАДЕКАН	226,448	291,	560,	717,	14,			0,742	0,773	293,	
453	C17H34	Н-ДОДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	238,459		584,1	750,	12,8			0,719			
454	C17H36O	ГЕНТАДЕКАНОЛ	256,474	327,	597,	736,	14,				0,848	327,	
455	C17H36	Н-ГЕНТАДЕКАН	240,475	295,	575,2	733,	13,	1000,	0,22	0,770	0,778	293,	
456	C18H14	О-ТЕРФЕНИЛ	230,310	330,	605,	891,0	38,5	769,	0,405				
457	C18H14	М-ТЕРФЕНИЛ	230,310	360,	638,	924,8	34,6	784,	0,358				
458	C18H14	П-ТЕРФЕНИЛ	230,310	485,	649,	926,0	32,8	779,	0,336				
459	C18H36	1-ОКТАДЕЦЕН	252,486	290,8	588,0	739,	11,2			0,807	0,789	293,	0,7
460	C18H36	Н-ТРИДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	252,486		598,6	761,	11,9			0,755			
461	C18H38	Н-ОКТАДЕКАН	254,502	301,3	589,5	745,	11,9			0,790	0,777	301,	
462	C18H38O	1-ОКТАДЕКАНОЛ	270,501	331,	608,	747,	14				0,812	332,	1,7
463	C19H38	Н-ТЕТРАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	266,513		599,	772,	11,1			0,789			
464	C19H40	Н-НОАДЕКАН	268,529	305,	603,1	756,	11,0			0,827	0,789	305,	
465	C20H40	Н-ПЕНТАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	280,540		625,	780,	10,1			0,833			
466	C20H42	Н-ЭЙКОЗАН	282,556	310,	617,0	767,	11,0			0,907	0,775	313,	
467	C20H42O	1-ЭЙКОЗАНОЛ	298,555	339,	629,	770,	12,						
468	C21H42	Н-ГЕКСАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	294,567		637,	791,	9,6			0,861			

№	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	CPVAP A	CPVAP B	CPVAP C	CPVAP D	VISB	VISTO	DELHG	DELGF
441	C14H10	АНТРАЦЕН	-14,087	2,402E-1	-1,575E-4	3,835E-8	513,28	405,81	53,7	
442	C14H10	ФЕНАНТРЕН	-14,087	2,402E-1	-1,575E-4	3,835E-8			48,4	
443	C14H28	Н-НОНИЛЦИКЛОПЕНТАН	-14,524	3,372E-1	-1,948E-4	4,372E-8	735,19	357,74	-64,85	24,72
444	C14H28	1-ТЕТРАДЕЦЕН	-1,903	3,071E-1	-1,722E-4	3,748E-8	697,49	336,13	-49,36	36,99
445	C14H30	Н-ТЕТРАДЕКАН	-2,623	3,195E-1	-1,773E-4	3,817E-8	689,85	344,21	-79,38	15,97
446	C15H30	Н-ДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	-14,790	3,601E-1	-2,082E-4	4,679E-8	771,74	368,30	-69,78	26,73
447	C15H30	1-ПЕНТАДЕЦЕН	-2,198	3,302E-1	-1,859E-4	4,067E-8	739,13	347,46	-54,31	38,97
448	C15H32	Н-ПЕНТАДЕКАН	-2,846	3,422E-1	-1,904E-4	4,108E-8	718,51	355,92	-84,31	17,98
449	C16H22O4	ДИБУТИЛ-О-ФАЛАТ	0,449	2,995E-1	-1,462E-4	1,665E-8	2588,1	336,24		
450	C16H32	Н-ДЕЦИЛЦИКЛОГЕКСАН	-16,484	3,951E-1	-2,296E-4	5,118E-8	925,84	378,69		
451	C16H32	1-ГЕКСАДЕЦЕН	-2,318	3,523E-1	-1,982E-4	4,324E-8	767,48	357,85	-59,23	40,99
452	C16H34	Н-ГЕКСАДЕКАН	-3,109	3,652E-1	-2,039E-4	4,418E-8	738,30	366,11	-89,23	20,00
453	C17H34	Н-ДОДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	-15,110	4,049E-1	-2,333E-4	5,220E-8	853,90	385,53	-80,28	30,10
454	C17H36O	ГЕПТАДЕКАНОЛ	-1,861	3,948E-1	-2,232E-4	4,881E-8			-130,47	-10,67
455	C17H36	Н-ГЕПТАДЕКАН	-3,336	3,879E-1	-2,169E-4	4,710E-8	757,88	375,90	-94,15	22,01
456	C18H14	О-ТЕРФЕНИЛ					1094,1	461,27		
457	C18H14	М-ТЕРФЕНИЛ					940,58	460,94		
458	C18H14	П-ТЕРФЕНИЛ					911,01	461,10		
459	C18H36	1-ОКТАДЕЦЕН	-2,706	3,975E-1	-2,239E-4	4,893E-8	816,19	376,93	-69,08	45,01
460	C18H36	Н-ТРИДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	-15,336	4,276E-1	-2,465E-4	5,516E-8	891,80	392,78	-84,55	32,74
461	C18H38	Н-ОКТАДЕКАН	-3,456	4,101E-1	-2,291E-4	4,964E-8	777,40	385,00	-99,08	24,02
462	C18H38O	1-ОКТАДЕКАНОЛ	-2,079	4,174E-1	-2,360E-4	5,153E-8			-135,39	-8,65
463	C19H38	Н-ТЕТРАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	-15,508	4,501E-1	-2,592E-4	5,794E-8	924,60	399,62	-89,48	34,77
464	C19H40	Н-НОНАДИКАН	-3,700	4,329E-1	-2,424E-4	5,267E-8	793,62	393,54	-104,00	26,03
465	C20H40	Н-ПЕНТАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	-15,786	4,730E-1	-2,724E-4	6,090E-8	950,57	406,33	-94,11	36,78
466	C20H42	Н-ЭЙКОЗАН	-5,346	4,632E-1	-2,667E-4	6,039E-8	811,29	401,67	-108,93	28,04
467	C20H42O	1-ЭЙКАЗАНОЛ	-3,005	4,657E-1	-2,671E-4	6,009E-8			-145,25	-4,64
468	C21H42	Н-ГЕКСАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	-15,927	4,954E-1	-2,851E-4	6,373E-8	977,42	412,29	-99,33	38,79

NO	ФОРМУЛА	НАИМЕНОВАНИЕ	ANTA	ANTB	ANTC	TMX	TMN	HARA	HARB	HARC	HARD	HV
441	C14H10	АНТРАЦЕН	17,6701	6492,44	-26,13	655	490					13500,
442	C14H10	ФЕНАНТРЕН	16,7187	5477,94	-69,39	655	450					13300,
443	C14H28	Н-НОНИЛЦИКЛОПЕН-ТАН	16,1089	4096,30	-103,0	569	400					11290,
444	C14H28	1-ТЕТРАДЕЦЕН	16,1643	4018,01	-102,7	557	392	92,474	-11329,2	-10,27	17,07	11210,
445	C14H30	Н-ТЕТРАДЕКАН	16,1480	4008,52	-105,4	560	394	91,172	-11322,9	-10,07	16,66	11380,
446	C15H30	Н-ДЕЦИЛЦИКЛОПЕН-ТАН	16,1261	4203,94	-109,7	586	413					11710,
447	C15H30	1-ПЕНТАДЕЦЕН	16,1539	4103,15	-110,6	574	406	98,920	-12205,3	-11,09	19,16	11630,
448	C15H32	Н-ПЕНТАДЕКАН	16,1724	4121,51	-111,8	577	408	95,000	-11995,6	-10,54	18,45	11820,
449	C16H22O4	ДИБУТИЛ-О-ФАЛАТ	16,9539	4852,47	-138,1	657	469					18900,
450	C16H32	Н-ДЕЦИЛЦИКЛОГЕКСАН	16,1627	4373,37	-111,8	573	463					12040,
451	C16H32	1-ГЕКСАДЕЦЕН	16,2203	4245,00	-115,2	592	420	105,90	-13117,0	-11,99	21,68	12050,
452	C16H34	Н-ГЕКСАДЕКАН	16,1841	4214,91	-118,7	594	423	95,680	-12411,3	-10,58	20,27	12240,
453	C17H34	Н-ДОДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,1915	4395,87	-124,2	619	441					12570,
454	C17H36O	ГЕНТАДЕКАНОЛ	15,6161	3672,62	-188,1	656	464					14500,
455	C17H36	Н-ГЕНТАДЕКАН	16,1510	4294,55	-124,0	610	434					12640,
456	C18H14	О-ТЕРФЕНИЛ										
457	C18H14	М-ТЕРФЕНИЛ										
458	C18H14	П-ТЕРФЕНИЛ										
459	C18H36	1-ОКТАДЕЦЕН	16,2221	4416,13	-127,3	623	444					12970,
460	C18H36	Н-ТРИДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,2270	4483,13	-131,3	634	453					12980,
461	C18H38	Н-ОКТАДЕКАН	16,1232	4361,79	-129,9	625	445					13020,
462	C18H38O	1-ОКТАДЕКАНОЛ	15,6898	3957,82	-193,1	658	474					
463	C19H38	Н-ТЕТРАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,2632	4439,38	-138,1	648	465					13380,
464	C19H40	Н-НОНАДЕКАН	16,1533	4450,44	-135,6	639	456					13390,
465	C20H40	Н-ПЕНТАДИЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,3092	4642,01	-145,1	661	476					13780,
466	C20H42	Н-ЭЙКОЗАН	16,4685	4680,46	-141,1	652	471					13740,
467	C20H42O	1-ЭЙКОЗАНОЛ	15,8233	3912,10	-203,1	679	492					15600,
468	C21H42	Н-ГЕКСАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН	16,3553	4715,69	-152,1	674	488					14180,

50 ПРИЛОЖЕНИЕ В

СЛОВАРЬ СОЕДИНЕНИЙ
(ДЛЯ БАЗЫ ДАННЫХ)

1 AR	АРГОН	39 CCL2F2	ДИХЛОРДИФТОРМЕТАН
2 BCL3	БОРА ТРИХЛОРИД	40 CCL2O	ФРЕОН-12
3 BF3	БОРА ТРИФТОРИД		ФОСГЕН
4 BR	БРОМ		УГЛЕРОДА ОКСИХЛОРИД
5 CLNO	НИТРОЗИЛА ХЛОРИД		КАРБОНИЛА ХЛОРИД
6 CL2	ХЛОР	41 CCL3F	ТРИХЛОРДИФТОРМЕТАН
7 CL3P	ФОСФОРА ТРИХЛОРИД	42 CCL4	УГЛЕРОДА ТЕТРАХЛОРИД
8 CL4SI	КРЕМНИЯ ТЕТРАХЛОРИД		ПЕРХЛОРМЕТАН
9 D2	ДЕЙТЕРИЙ (НОРМАЛЬНЫЙ)		ТЕТРАХЛОРМЕТАН
10 D2O	ДЕЙТЕРИЯ ОКСИД	43 CF4	УГЛЕРОДА ТЕТРАФТОРИД
	ТАЖЕЛАЯ ВОДА		ПЕРФТОРМЕТАН
11 F2	ФТОР		ТЕТРАФТОРМЕТАН
12 F3N	АЗОТА ТРИФТОРИД	44 CO	УГЛЕРОДА МОНООКСИД
13 F4Si	КРЕМНИЯ ТЕТРАФТОРИД	45 COS	КАРБОНИЛ СУЛЬФИД
14 F6S	СЕРЫ ГЕКСАФТОРИД		УГЛЕРОДА ОКСИСУЛЬФИД
15 HBr	ВОДОРОДА БРОМИД	46 CO2	УГЛЕРОДА ДИОКСИД
16 HCl	ВОДОРОДА ХЛОРИД	47 CS2	УГЛЕРОДА ДИСУЛЬФИД
17 HF	ВОДОРОДА ФТОРИД	48 CHCLF2	ХЛОРДИФТОРМЕТАН
18 HI	ВОДОРОДА ИОДИД	49 CHCL2F	ФРЕОН-22
19 H2	ВОДОРОД (НОРМАЛЬНЫЙ)		ДИХЛОРМОНОФТОРМЕТАН
20 H2O	ВОДА	50 CHCL3	ФРЕОН-21
21 H2S	ВОДОРОДА СУЛЬФИД		ХЛОРОФОРМ
22 H3N	АММИАК	51 CHN	ТРИХЛОРМЕТАН
23 H4N2	ГИДРАЗИН	52 CH2BR2	ВОДОРОДА ЦИАНИД
24 He-4	ГЕЛИЙ-4		ДИБРОММЕТАН
25 I2	ИОД	53 CH2CL2	МЕТИЛЕНБРОМИД
26 Kr	КРИПТОН		ДИХЛОРМЕТАН
27 NO	АЗОТА ОКСИД	54 CH2O	МЕТИЛЕНХЛОРИД
	АЗОТА ОКИСЬ		ФОРМАЛЬДЕГИД
28 NO2	АЗОТА ДИОКСИД	55 CH2O2	МЕТАНАЛЬ
	АЗОТА ПЕРОКСИД		МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА
29 N2	АЗОТ	56 CH3Br	МЕТАНОВАЯ КИСЛОТА
30 N2O	АЗОТА ЗАКИСЬ		МЕТИЛБРОМИД
31 Ne	НЕОН	57 CH3Cl	БРОММЕТАН
32 O2	КИСЛОРОД		МЕТИЛХЛОРИД
33 O2S	СЕРЫ ДИОКСИД	58 CH3F	ХЛОРМЕТАН
34 O3	ОЗОН		МЕТИЛФТОРИД
35 O3S	СЕРЫ ТРИОКСИД	59 CH3I	ФТОРМЕТАН
36 Xe	КСЕНОН		МЕТИЛИОДИД
37 CBRF3	ТРИФТОРБРОММЕТАН	60 CH3NO2	ИОДМЕТАН
	БРОМТРИФТОРМЕТАН	61 CH4	МЕТАН
38 CCLF3	ХЛОРТРИФТОРМЕТАН	62 CH3ON	МЕТАНОЛ
	ФРЕОН-13		

63	CH4S	МЕТИЛМЕРКАПТАН МЕТАНТИОЛ	91	C2H4F2	1,1-ДИФТОРЭТАН ЭТИЛИДЕНФТОРИД
64	CH5N	МЕТИЛАМИН АМИНОМЕТАН	92	C2H4O	АЦЕТАЛЬДЕГИД ЭТАНАЛЬ
65	CH6N2	МОНОМЕТИЛАМИН	93	C2H4O	ЭТИЛЕНА ОКСИД ЭПОКСИТАН
66	C2ClF5	МЕТИЛГИДРАЗИН	94	C2H4O2	ОКСИРАН УКСУСНАЯ КИСЛОТА
67	C2CL2F4	ХЛОРПЕНТАФТОРЭТАН	95	C2H4O2	ЭТАНОВАЯ КИСЛОТА
68	C2CL2F4	1,1-ДИХЛОР-1,2,2,2-ТЕТРАФТОРЭТАН	96	C2H5BR	МЕТИЛФОРМИАТ
		1,2-ДИХЛОР-1,1,2,2-ТЕТРАФТОРЭТАН			ЭТИЛБРОМИД
		ФРЕОН-114			БРОМЭТАН
		СИМ-ДИХЛОРДИФТОРЭТАН			ЭТИЛХЛОРИД
69	C2CL3F3	1,2,2-ТРИХЛОР-1,1,2-ТРИФТОРЭТАН ФРЕОН-113	97	C2H5Cl	ХЛОРЭТАН
70	C2CL4	ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН ПЕРХЛОРЭТИЛЕН	98	C2H5F	ЭТИЛФТОРИД ФТОРЭТАН
71	C2CL4F2	1,1,2,2-ТЕТРАХЛОР-1,2-ДИФТОРЭТАН	99	C2H5N	ЭТИЛЕНИМИН АЗИРАН ДИГИДРОАЗИРИН
72	C2F4	ПЕРФТОРЭТЕН ТЕТРАФТОРЭТИЛЕН			ЭТАН
73	C2F6	ПЕРФТОРЭТАН ГЕКСАФТОРЭТАН	100	C2H6	ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР
74	C2N2	ДИЦИАН	101	C2H6O	МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР
75	C2HCl3	ТРИХЛОРЭТИЛЕН ЭТЕНИЛТРИХЛОРИД ТРИХЛОРЭТЕН	102	C2H6O	ЭТАНОЛ ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ
76	C2HF3O2	ТРИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА	103	C2H6O2	ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ ДИГИДРОКСИЭТАН
77	C2H2	АЦЕТИЛЕН ЭТИН	104	C2H6S	1,2-ЭТАНДИСОЛ ЭТИЛМЕРКАПТАН ЭТАНТИОЛ
78	C2H2F2	1,1-ДИФТОРЭТИЛЕН 1,1-ДИФТОРЭТЕН ВИНИЛИДИН	105	C2H6S	ДИМЕТИЛСУЛЬФИД МЕТИЛСУЛЬФИД 2-ТИАПРОПАН
79	C2H2O	КЕТЕН ЭТОНОН	106	C2H7N	ЭТИЛАМИН
80	C2H3Cl	ВИНИЛХЛОРИД ХЛОРЭТИЛЕН	107	C2H7N	ДИМЕТИЛАМИН
81	C2H3ClF2	1-ХЛОР-1,1-ДИФТОРЭТАН	108	C2H7NO	МОНОЭТАНОЛАМИН 2-АМИНОЭТАНОЛ
82	C2H3ClO	АЦЕТИЛХЛОРИД			ЭТАНОЛАМИН
83	C2H3Cl3	1,1,2-ТРИХЛОРЭТАН	109	C2H8N2	ЭТИЛЕНДИАМИН 1,2-ДИАМИНОЭТАН
84	C2H3F	ВИНИЛФТОРИД ФТОРЭТЕН ФТОРЭТИЛЕН	110	C3H3N	АКРИЛОНИТРИЛ ПРОПАДИЕН АЛЛЕН
			111	C3H4	ДИМЕТИЛЕНМЕТАН
85	C2H3F3	1,1,1-ТРИФТОРЭТАН			МЕТИЛАЦЕТИЛЕН ПРОПИН
86	C2H3N	АЦЕТОНИТРИЛ ЭТАНИНТИРИЛ	113	C3H4O	АКРОЛЕИН
87	C2H3NO	МЕТИЛИЗОЦИАНАТ МЕТИЛКАРБИЛАМИН	114	C3H4O2	АКРИЛОВАЯ КИСЛОТА
88	C2H4	ЭТИЛЕН ЭТЕН	115	C3H4O2	ВИНИЛФОРМИАТ
89	C2H4Cl2	1,1-ДИХЛОРЭТАН ЭТИЛИДЕНХЛОРИД	116	C3H5Cl	АЛЛИЛХЛОРИД 3-ХЛОРПРОПЕН
90	C2H4Cl2	1,2-ДИХЛОРЭТАН	117	C3H5Cl3	1,2,3-ТРИХЛОРПРОПАН

Продолжение

572

118	C3H5N	ПРОПИОНИТРИЛ ПРОПАННИТРИЛ	145	C4H4	ВИНИЛАЦЕТИЛЕН 1-БУТЕН-3-ИН
119	C3H6	ЦИКЛОПРОПАН ТРИМЕТИЛЕН	146	C4H4O	ФУРАН
120	C3H6	ПРОПИЛЕН ПРОПЕН	147	C4H4S	ТИОФУРАН
121	C3H6CL2	1,2-ДИХЛОРПРОПАН	148	C4H5N	АЛЛИЛЦИАНИД
122	C3H6O	АЦЕТОН 2-ПРОПАНОН	149	C4H5N	БЕТА-БУТЕННИТРИЛ 3-БУТЕННИТРИЛ
123	C3H6O	АЛЛИЛОВЫЙ СПИРТ 2-ПРОПЕНОЛ ПРОПЕН-1-ОЛ-2	150	C4H6	ВИНИЛАЦЕТОНИТРИЛ
124	C3H6O	Н-ПРОПИОНАЛЬДЕГИД 1-ПРОПАНАЛЬ	151	C4H6	ПИРРОЛ
125	C3H6O	ПРОПИЛЕНА ОКСИД	152	C4H6	АЗОЛ
126	C3H6O	ВИНИЛМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР	153	C4H6	1-БУТИН
127	C3H6O2	ПРОПИОНОВАЯ КИСЛОТА ПРОПАНОВАЯ КИСЛОТА	154	C4H6O2	ЭТИЛАЦЕТИЛЕН
128	C3H6O2	ЭТИЛФОРМИАТ	155	C4H6O3	2-БУТИН
129	C3H6O2	МЕТИЛАЦЕТАТ МЕТИЛМЕТАНОАТ	156	C4H6O4	ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕН
130	C3H7CL	ПРОПИЛХЛОРИД 1-ХЛОРПРОПАН	157	C4H6O4	1,2-БУТАДИЕН МЕТИЛАЛЛЕН
131	C3H7CL	ИЗОПРОПИЛХЛОРИД 2-ХЛОРПРОПАН	158	C4H7N	1,3-БУТАДИЕН БИВИНИЛ
132	C3H8	ПРОПАН	159	C4H7O2	ВИНИЛАЦЕТАТ
133	C3H8O	1-ПРОПАНОЛ Н-ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ	160	C4H8	УКСУСНЫЙ АНГИДРИД
134	C3H8O	ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ ИЗОПРОПАНОЛ	161	C4H8	ДИМЕТИЛОКСАЛАТ
135	C3H8O	2-ПРОПАНОЛ МЕТИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	162	C4H8	СУКЦИНОВАЯ КИСЛОТА
136	C3H8O2	МЕТИЛАЛЬ ДИМЕТОКСИМЕТАН ФОРМАЛЬ ФОРМАЛЬДЕГИДА ДИМЕТИЛАЦЕ-	163	C4H8	БУТАНДИОНОВАЯ КИСЛОТА
		ТАЛЬ	164	C4H8	БУТИРОНИТРИЛ БУТАННИТРИЛ ПРОПИЛЦИАНИД
		МЕТИЛЕНДИМИТОЛОВЫЙ ЭФИР	165	C4H8O	МЕТИЛАКРИЛАТ
137	C3H8O2	ПРОПАНДИОЛ-1,2 ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ (АЛЬФА)	166	C4H8O	1-БУТЕН
138	C3H8O2	1,3-ПРОПАНДИОЛ	167	C4H8O	ЦИС-2-БУТЕН
139	C3H8O3	ГЛИЦЕРИН 1,2,3-ПРОПАНТРИОЛ	168	C4H8O	ТРАНС-2-БУТЕН
140	C3H8S	МЕТИЛЭТИЛСУЛЬФИД 2-ТИАБУТАН			ЦИКЛОБУТАН ТЕТРАМЕТИЛЕН
141	C3H9N	Н-ПРОПИЛАМИН			ИЗОБУТИЛЕН ИЗОБУТЕН
142	C3H9N	ИЗОПРОПИЛАМИН			2-МЕТИЛПРОПЕН
143	C3H9N	ТРИМЕТИЛАМИН			Н-МАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД БУТАНАЛЬ
144	C4H2O3	МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД			ИЗОМАСЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИД 2-МЕТИЛПРОПАНАЛЬ 2-МЕТИЛПРОПИОНАЛЬДЕГИД
					МЕТИЛЭТИЛКЕТОН 2-БУТАНОН
					ТЕТРАГИДРАФУРАН 1,4-ЭПОКСИБУТАН
					ТЕТРАМЕТИЛЕНОКСИД

169	C4H8O	ВИНИЛЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТОКСИАЦЕТИЛЕН	189	C4H10O3	ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ 2,2'-ДИГИДРОКСИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР
170	C4H8O2	ЭТИЛЭТЕНИЛОВЫЙ ЭФИР Н-МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА	190	C4H10S	2,2'-ОРИДИЭТАНОЛ ДИЭТИЛСУЛЬФИД
171	C4H8O2	БУТАНОВАЯ КИСЛОТА	191	C4H10S2	ЭТИЛСУЛЬФИД 3-ТИАПЕНТАН
172	C4H8O2	ЭТИЛАЦЕТАТ	192	C4H11N	ДИЭТИЛДИСУЛЬФИД 3,4-ДИТИАГЕКСАН
173	C4H8O2	ИЗОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА 2-МЕТИЛПРОПАНОВАЯ КИСЛОТА	193	C4H11N	ЭТИЛДИСУЛЬФИД Н-БУТИЛАМИН
174	C4H8O2	МЕТИЛПРОПИОНАТ	194	C4H11N	ИЗОБУТИЛАМИН
175	C4H8O2	МЕТИЛПРОПАНОАТ	195	C5H5N	ДИЭТИЛАМИН
176	C4H9CL	Н-ПРОПИЛФОРМИАТ	196	C5H8	ПИРИДИН
177	C4H9CL	ПРОПИЛМЕТАНОАТ	197	C5H8	ЦИКЛОПЕНТЕН
178	C4H9Cl	1-ХЛОРБУТАН	198	C5H8	1,2-ПЕНТАДИЕН
		БУТИЛХЛОРИД	199	C5H8	ЭТИЛАЛЛЕН
179	C4H9N	2-ХЛОРБУТАН	200	C5H8	1-ТРАНС-3-ПЕНТАДИЕН
		2-БУТИЛХЛОРИД	201	C5H8	1,4-ПЕНТАДИЕН
180	C4H9NO	ВТОР-БУТИЛХЛОРИД	202	C5H8	АЛЛИЛЭТИЛЕН
181	C4H10	ТРЕТЬ-БУТИЛХЛОРИД	203	C5H8O	ДИВИНИЛМЕТАН
182	C4H10	2-ХЛОР-2-МЕТИЛПРОПАН	204	C5H8O	1-ПЕНТИН
183	C4H10O	ПИРРОЛИДИН	205	C5H10	Н-ПРОПИЛАЦЕТИЛЕН
		1-АЗОЦИКЛОПЕНТАН	206	C5H10	2-МЕТИЛ-1,3-БУТАДИЕН
		ТЕТРАГИДРОПИРРОЛ	207	C5H10	ИЗОПРЕН
		ТЕТРАМЕТИЛЕНИМИН	208	C5H10	3-МЕТИЛ-1,2-БУТАДИЕН
		МОРФОЛИН	209	C5H10	АСИМ-ДИМЕТИЛАЛЛЕН
		ДИЭТИЛЕНИМИДА ОКСИД	210	C5H10	ЦИКЛОПЕНТАНОН
		ТЕТРАГИДРО-1,4-ОКСАЗИН	211	C5H10	АДИПИНОВЫЙ КЕТОН
		Н-БУТАН	212	C5H10O	КЕТО-ПЕНТАМЕТИЛЕН
		ИЗОБУТАН	213	C5H10O	ЭТИЛАКРИЛАТ
		2-МЕТИЛПРОПАН	214	C5H10O	ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ПРО
		Н-БУТАНОЛ	215	C5H10O	КИСЛОТЫ
184	C4H10O	1-БУТАНОЛ			ЦИКЛОПЕНТАН
		Н-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ			ПЕНТАМЕТИЛЕН
185	C4H10O	2-БУТАНОЛ	205	C5H10	1-ПЕНТЕН
		ВТОР-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ	206	C5H10	ЦИС-2-ПЕНТЕН
		ИЗОБУТАНОЛ	207	C5H10	ЦИС-БЕТА-Н-АМИЛЕН
		ИЗОБУТИЛОВЫЙ СПИРТ	208	C5H10	ТРАНС-2-ПЕНТЕН
186	C4H10O	2-МЕТИЛ-1-ПРОПАНОЛ	209	C5H10	2-МЕТИЛ-1-БУТЕН
		ТРЕТЬ-БУТИЛОВЫЙ СПИРТ	210	C5H10	2-МЕТИЛ-2-БУТЕН
187	C4H10O	2-МЕТИЛ-2-ПРОПАНОЛ	211	C5H10	3-МЕТИЛ-1-БУТЕН
		ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР	212	C5H10O	ВАЛЕРЬЯНОВЫЙ АЛЬДЕГИД
		ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР			Н-ВАЛЕРЬЯНОВЫЙ АЛЬДЕГИД
188	C4H10O2	ЭТОКСИЭТАН			1-ПЕНТАНАЛЬ
		1,2-ДИМЕТОКСИЭТАН	213	C5H10O	МЕТИЛ-Н-ПРОПИЛКЕТОН
		ДИМЕТИЛАЦЕТАЛЬ АЦЕТАЛЬДЕГИДА	214	C5H10O	2-ПЕНТАНОН
		ДИМЕТИЛАЦЕТАЛЬ	215	C5H10O	МЕТИЛИЗОПРОПИЛКЕТОН
		ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ			3-МЕТИЛ-2-БУТАНОН
		ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛЕДЕНА			ДИЭТИЛКЕТОН
					3-ПЕНТАНОН

216	C5H10O2	Н-ВАЛЕРЬЯНОВАЯ КИСЛОТА ПЕНТАНОВАЯ КИСЛОТА	240	C6H5F	ФТОРБЕНЗОЛ
217	C5H10O2	ИЗОБУТИЛФОРМИАТ	241	C6H5I	ФЕНИЛФТОРИД
218	C5H10O2	ИЗОБУТИЛМЕТАНОАТ	242	C6H6	ИОДБЕНЗОЛ
219	C5H10O2	Н-ПРОПИЛАЦЕТАТ	243	C6H6O	ФЕНИЛИОДИД
220	C5H10O2	Н-ПРОПИЛЭТАНОАТ	244	C6H7N	БЕНЗОЛ
221	C5H10O2	ЭТИЛПРОПИОНАТ	245	C6H7N	ФЕНОЛ
222	C5H11N	ЭТИЛПРОПАНОАТ	246	C6H10	АНИЛИН
223	C5H12	МЕТИЛБУТИРАТ	247	C6H10	ФЕНИЛАМИН
224	C5H12	МЕТИЛИЗОБУТИРАТ	248	C6H10O	4-МЕТИЛПИРИДИН
		МЕТИЛ-2-МЕТИЛПРОПАНОАТ	249	C6H12	ГАММА-ПИКОЛИН
225	C5H12	ПИPERИДИН			1,5-ГЕКСАДИЕН
		Н-ПЕНТАН			БИАЛЛИЛ
226	C5H12O	2-МЕТИЛБУТАН			ЦИКЛОГЕКСЕН
227	C5H12O	ИЗОПЕНТАН			1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОБЕНЗОЛ
		2,2-ДИМЕТИЛПРОПАН			ЦИКЛОГЕКСАНОН
		НЕОПЕНТАН			ЦИКЛОГЕКСАН
		1-ПЕНТАНОЛ	250	C6H12	ГЕКСАГИДРОБЕНЗОЛ
		2-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ			ГЕКСАМЕТИЛЕН
		АМИЛОВЫЙ СПИРТ АКТИВНЫЙ	251	C6H12	МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
		АМИЛОВЫЙ СПИРТ	252	C6H12	МЕТИЛПЕНТАМАТИЛЕН
228	C5H12O	3-МЕТИЛ-1-БУТАНОЛ	253	C6H12	1-ГЕКСЕН
		ИЗОАМИЛОВЫЙ СПИРТ	254	C6H12	ЦИС-2-ГЕКСЕН
		3-МЕТИЛБУТАНОЛ	255	C6H12	ТРАНС-2-ГЕКСЕН
229	C5H12O	3-МЕТИЛ-2-БУТАНОЛ	256	C6H12	ЦИС-3-ГЕКСЕН
		2-МЕТИЛБУТАНОЛ-2	257	C6H12	ТРАНС-3-ГЕКСЕН
		ТРЕТ-АМИЛОВЫЙ СПИРТ	258	C6H12	2-МЕТИЛ-2-ПЕНТЕН
		ТРЕТ-ПЕНТИЛОВЫЙ СПИРТ	259	C6H12	3-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН
230	C5H12O	2,2-ДИМЕТИЛ-1-ПРОПАНОЛ	260	C6H12	3-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН
		ТРЕТ-БУТИЛКАРБИНОЛ	261	C6H12	4-МЕТИЛ-ЦИС-2-ПЕНТЕН
		ТРЕТ-БУТИЛМЕТИЛОВЫЙ СПИРТ	262	C6H12	4-МЕТИЛ-ТРАНС-2-ПЕНТЕН
		НЕОПЕНТИЛОВЫЙ СПИРТ	263	C6H12	2,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН
231	C5H12O	ЭТИЛПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	264	C6H12O	2,3-ДИМЕТИЛ-2-БУТЕН
232	C6F6	ПЕРФТОРБЕНЗОЛ			3,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН
		ГЕКСАФТОРБЕНЗОЛ			3,3-ДИМЕТИЛ-1-БУТЕН
233	C6F12	ПЕРФТОРЦИКЛОГЕКСАН	265	C6H14O	ЦИКЛОГЕКСАНОЛ
234	C6F14	ПЕРФТОР-Н-ГЕКСАН			ГЕКСАГИДРОФЕНОЛ
235	C6H4CL2	О-ДИХЛОРБЕНЗОЛ			ГЕКСАЛИН
		1,2-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	266	C6H12O2	МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОН
236	C6H4CL2	М-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	267	C6H12O2	4-МЕТИЛ-2-ПЕНТАНОН
		1,3-ДИХЛОРБЕНЗОЛ			Н-БУТИЛАЦЕТАТ
237	C6H4CL2	П-ДИХЛОРБЕНЗОЛ	268	C6H12O2	Н-БУТИЛЭТАНОАТ
		1,4-ДИХЛОРБЕНЗОЛ			ИЗОБУТИЛАЦЕТАТ
238	C6H5BR	БРОМБЕНЗОЛ	269	C6H12O2	ИЗОБУТИЛЭТАНОАТ
		ФЕНИЛБРОМИД			2-МЕТИЛПРОПИЛЭТАНОАТ
239	C6H5CL	ХЛОРБЕНЗОЛ			ЭТИЛБУТИРАТ
		ФЕНИЛХЛОРИД	270	C6H12O2	ЭТИЛБУТАНОАТ
					ЭТИЛИЗОБУТИРАТ
					ЭТИЛ-2-МЕТИЛПРОПАНОАТ
					Н-ПРОПИЛПРОПИОНАТ

271	C6H14	Н-ГЕКСАН	298	C7H9N	Н-ТОЛУИДИН
272	C6H14	2-МЕТИЛПЕНТАН	299	C7H9N	3-АМИНОТОЛУОЛ
273	C6H14	3-МЕТИЛПЕНТАН	300	C7H14	3-МЕТИЛАНИЛИН
274	C6H14	НЕОГЕКСАН	301	C7H14	П-ТОЛУИДИН
275	C6H14	2,3-ДИМЕТИЛБУТАН	302	C7H14	4-АМИНОТОЛУОЛ
276	C6H14O	1-ГЕКСАНОЛ	303	C7H14	4-МЕТИЛАНИЛИН
		Н-ГЕКСИЛОВЫЙ СПИРТ	304	C7H14	ЦИКЛОПЕНТАН
277	C6H14O	ЭТИЛБУТИЛОВЫЙ ЭФИР	305	C7H14	ГЕПТАМЕТИЛЕН
		1-ЭТОКСИБУТАН	306	C7H14	СУБЕРАН
278	C6H14O	ДИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	307	C7H14	1,1-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
		ИЗОПРОПИЛОВЫЙ ЭФИР	308	C7H16	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
279	C6H15N	ДИПРОПИЛАМИН	309	C7H16	1,ЦИС-2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
280	C6H15N	ДИ-Н-ПРОПИЛАМИН	310	C7H16	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
281	C7F14	ТРИЭТИЛАМИН	311	C7H16	1,ТРАНС-2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАН
		ПЕРФОРМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН	312	C7H16	ЭТИЛЦИКЛОПЕНТАН
		УНДЕКАФТОР (ТРИФОРМЕ-	313	C7H16	МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАН
282	C7F16	ЦИКЛОГЕКСАН	314	C7H16	ГЕКСАГИДРОТОЛУОЛ
		ПЕРФТОР-Н-ГЕПТАН	315	C7H16	1-ГЕПТЕН
283	C7H5N	БЕНЗОНИТРИЛ	316	C7H16	Н-ГЕПТЕН
		ФЕНИЛЦИАНИД	317	C7H16O	2,3,3-ТРИМЕТИЛ-1-БУТЕН
284	C7H6O	БЕНЗАЛЬДЕГИД	318	C8H4O3	ТРИПТЕН
285	C7H6O2	БЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА	319	C8H8	Н-ГЕПТАН
286	C7H8	ТОЛУОЛ	320	C8H8O	2-МЕТИЛГЕКСАН
		МЕТИЛБЕНЗОЛ	321	C8H8O2	ИЗОГЕПТАН
287	C7H8O	МЕТИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	322	C8H10	3-МЕТИЛГЕКСАН
		АНИЗОЛ	323	C8H10	2,2-ДИМЕТИЛПЕНТАН
		МЕТОКСИБЕНЗОЛ	324	C8H10	2,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН
288	C7H8O	БЕНЗИЛОВЫЙ СПИРТ	325	C8H10	2,4-ДИМЕТИЛПЕНТАН
289	C7H8O	О-КРЕЗОЛ			3,3-ДИМЕТИЛПЕНТАН
		2-ГИДРОКСИТОЛУОЛ			3-ЭТИЛПЕНТАН
		2-МЕТИЛФЕНОЛ			ТРИЭТИЛМЕТАН
290	C7H8O	М-КРЕЗОЛ			2,2,3-ТРИМЕТИЛБУТАН
		3-ГИДРОКСИТОЛУОЛ			ТРИПТАН
		3-МЕТИЛФЕНОЛ			1-ГЕПТАНОЛ
291	C7H8O	П-КРЕЗОЛ			Н-ГЕПТИЛОВЫЙ СПИ
		4-ГИДРОКСИТОЛУОЛ			ФТАЛЕВЫЙ АНГИДРИД
		4-МЕТИЛФЕНОЛ			ФТАЛАНДИОН
292	C7H9N	2,3-ДИМЕТИЛПИРИДИН	319	C8H8	СТИРОЛ
		2,3-ЛЮТИДИН			ВИНИЛБЕНЗОЛ
293	C7H9N	2,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН	320	C8H8O	МЕТИЛФЕНИЛКЕТОН
294	C7H9N	3,4-ДИМЕТИЛПИРИДИН	321	C8H8O2	АЦЕТОФЕНОН
		3,4-ЛЮТИДИН	322	C8H10	МЕТИЛБЕНЗОАТ
295	C7H9N	3,5-ДИМЕТИЛПИРИДИН	323	C8H10	О-КСИЛОЛ
		3,5-ЛЮТИДИН	324	C8H10	1,2-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ
296	C7H9N	МЕТИЛФЕНИЛАМИН	325	C8H10	М-КСИЛОЛ
		Н-МЕТИЛАНИЛИН			1,3-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ
297	C7H9N	О-ТОЛУИДИН			П-КСИЛОЛ
		2-АМИНОТОЛУОЛ			1,4-ДИМЕТИЛБЕНЗОЛ
		2-МЕТИЛАНИЛИН			ЭТИЛБЕНЗОЛ

Продолжение

576

326	C8H10O	О-ЭТИЛФЕНОЛ 1-ЭТИЛ-2-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ 2-ЭТИЛФЕНОЛ ФЛОРОЛ	352	C8H16	1-ОКТЕН ТРАНС-2-ОКТЕН Н-ОКТАН
327	C8H10O	М-ЭТИЛФЕНОЛ 1-ЭТИЛ-3-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	354	C8H18	2-МЕТИЛГЕПТАН
328	C8H10O	П-ЭТИЛФЕНОЛ 1-ЭТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	355	C8H18	3-МЕТИЛГЕПТАН
329	C8H10O	ФЕНЕТОЛ ЭТОКСИБЕНЗОЛ ЭТИЛФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР	356	C8H18	4-МЕТИЛГЕПТАН
330	C8H10O	2,3-КСИЛЕНОЛ 1,2-ДИМЕТИЛ-О-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	357	C8H18	2,2-ДИМЕТИЛГЕКСАН
331	C8H10O	2,3-ДИМЕТИЛФЕНОЛ 2,4-КСИЛЕНОЛ 1,3-ДИМЕТИЛ-5-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	358	C8H18	2,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН
332	C8H10O	2,4-ДИМЕТИЛФЕНОЛ 2,5-КСИЛЕНОЛ 1,4-ДИМЕТИЛ-2-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	359	C8H18	2,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН
333	C8H10O	2,5-ДИМЕТИЛФЕНОЛ 2,6-КСИЛЕНОЛ 1,3-ДИМЕТИЛ-2-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	360	C8H18	2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН
334	C8H10O	2,6-ДИМЕТИЛФЕНОЛ 3,4-КСИЛЕНОЛ 3,4-ДИМЕТИЛ-4-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	361	C8H18	3,3-ДИМЕТИЛГЕКСАН
335	C8H10O	3,4-ДИМЕТИЛФЕНОЛ 3,5-КСИЛЕНОЛ 3,5-ДИМЕТИЛ-6-ГИДРОКСИБЕНЗОЛ	362	C8H18	3,4-ДИМЕТИЛГЕКСАН
336	C8H11N	N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИН	363	C8H18	3-ЭТИЛГЕКСАН
337	C8H16	1,1-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	364	C8H18	2,2,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН
338	C8H16	ЦИС-1,2-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	365	C8H18	2,2,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН
339	C8H16	ТРАНС-1,2-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	366	C8H18	2,3,3-ТРИМЕТИЛПЕНТАН
340	C8H16	ЦИС-1,3-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	367	C8H18	2,3,4-ТРИМЕТИЛПЕНТАН
341	C8H16	ТРАНС-1,3-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	368	C8H18	2-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН
342	C8H16	ЦИС-1,4-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	369	C8H18	3-ЭТИЛ-2-МЕТИЛПЕНТАН
343	C8H16	ТРАНС-1,4-ДИМЕТИЛЦИЛОГЕКСАН	370	C8H18	3-МЕТИЛ-3-ЭТИЛПЕНТАН
344	C8H16	ЭТИЛЦИЛОГЕКСАН	371	C8H18O	1-ОКТАНОЛ Н-ОКТИЛОВЫЙ СПИРТ
345	C8H16	1,1,2-ТРИМЕТИЛЦИЛОПЕНТАН	372	C8H18O	2-ОКТАНОЛ КАПРИЛОВЫЙ СПИРТ
346	C8H16	1,1,3-ТРИМЕТИЛЦИЛОПЕНТАН	373	C8H18O	2-ЭТИЛГЕКСАНОЛ 2-ЭТИЛ-1-ГЕКСАНОЛ
347	C8H16	ЦИС, ЦИС, ТРАНС-1,2,4-ТРИМЕТИЛЦИЛО- ПЕНТАН	374	C8H18O	БУТИЛОВЫЙ ЭФИР ДИБУТИЛОВЫЙ ЭФИР
348	C8H16	ЦИС, ТРАНС, ЦИС-1,2,4-ТРИМЕТИЛЦИК- ЛОПЕНТАН	375	C8H19N	ДИБУТИЛАМИН
349	C8H16	1-МЕТИЛ-1-ЭТИЛЦИЛОПЕНТАН	376	C9H10	АЛЬФА-МЕТИЛСИРОЛ
350	C8H16	Н-ПРОПИЛЦИЛОПЕНТАН	377	C9H10O ²	ЭТИЛБЕНЗОАТ
351	C8H16	ИЗОПРОПИЛЦИЛОПЕНТАН	378	C9H12	Н-ПРОПИЛБЕНЗОЛ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ КУМОЛ
			379	C9H12	2-ПРОПИЛБЕНЗОЛ
			380	C9H12	1-МЕТИЛ-2-ЭТИЛБЕНЗОЛ 1-ЭТИЛ-2-МЕТИЛБЕНЗОЛ
			381	C9H12	0-ЭТИЛТОЛУОЛ 1-МЕТИЛ-3-ЭТИЛБЕНЗОЛ
			382	C9H12	1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛБЕНЗОЛ М-МЕТИЛТОЛУОЛ 1-МЕТИЛ-4-ЭТИЛБЕНЗОЛ
			383	C9H12	1-ЭТИЛ-4-МЕТИЛБЕНЗОЛ П-ЭТИЛТОЛУОЛ 1,2,3-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ
			384	C9H12	ГЕМИМЕЛЛИТОЛ 1,2,4-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ ПСЕВДОКУМОЛ

385	C9H12	1,3,5-ТРИМЕТИЛБЕНЗОЛ МЕЗИТИЛЕН	416	C10H20	ТРЕТ-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН
386	C9H18	Н-ПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАН	417	C10H20	1-ДЕЦЕН
387	C9H18	ИЗОПРОПИЛЦИКЛОГЕКСАН ГЕКСАГИДРОКУМОЛ НОРМЕНТАН	418	C10H22	Н-ДЕЦИЛЕН
388	C9H18	1-НОНЕН	419	C10H22	Н-ДЕКАН
389	C9H20	Н-НОНАН	420	C10H22	3,3,5-ТРИМЕТИЛГЕПТАН
390	C9H20	2,2,3-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	421	C10H22	2,2,3,3-ТЕТРАМЕТИЛГЕКСАН
391	C9H20	2,2,4-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	422	C10H22O	2,2,5,5-ТЕТРАМЕТИЛГЕКСАН
392	C9H20	2,2,5-ТРИМЕТИЛГЕКСАН	423	C11H10	1-ДЕКАНОЛ
393	C9H20	3,3-ДИЭТИЛПЕНТАН ТЕТРАЭТИЛМЕТАН	424	C11H10	Н-ДЕЦИЛОВЫЙ СПИРТ
394	C9H20	2,2,2,3-ТЕТРАМЕТИЛПЕНТАН	425	C11H14O2	1-МЕТИЛНАФТАЛИН
395	C9H20	2,2,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕНТАН	426	C11H22	АЛЬФА-МЕТИЛНАФТАЛИН
396	C9H20	2,2,4,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕНТАН	427	C11H2	2-МЕТИЛНАФТАЛИН
397	C9H20	2,3,3,4-ТЕТРАМЕТИЛПЕНТАН	428	C11H24	БУТИЛБЕНЗОАТ
398	C10H8	НАФТАЛИН	429	C12H10	Н-ГЕКСИЛЦИКЛОПЕНТАН
399	C10H12	1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИН ТЕТРАЛИН	430	C12H10O	1-ЦИКЛОПЕНТИЛГЕКСАН
400	C10H14	Н-БУТИЛБЕНЗОЛ	431	C12H24	1-УДЦЕН
401	C10H14	ИЗОБУТИЛБЕНЗОЛ	432	C12H24	1-ГЕНДЕЦЕН
402	C10H14	ВТОР-БУТИЛБЕНЗОЛ	433	C12H26	Н-УНДЕКАН
403	C10H14	ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛ	434	C12H26O	ГЕНДЕКАН
404	C10H14	1-МЕТИЛ-2-ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ О-КУМОЛ	435	C12H26O	ДИФЕНИЛ
405	C10H14	1-МЕТИЛ-3-ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ М-КУМОЛ	436	C12H27N	БИФЕНИЛ
406	C10H14	1-МЕТИЛ-4-ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛ П-КУМОЛ	437	C13H12	ФЕНИЛБЕНЗОЛ
407	C10H14	1,4-ДИЭТИЛБЕНЗОЛ П-ДИЭТИЛБЕНЗОЛ	438	C13H26	ДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР
408	C10H14	1,2,4,5-ТЕТРАМЕТИЛБЕНЗОЛ ДУРОЛ	439	C13H26	ФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР
409	C10H15N	Н-БУТИЛАНИЛИН	440	C13H28	Н-ГЕПТИЛЦИКЛОПЕНТАН
410	C10H18	ЦИС-ДЕКАЛИН ЦИС-БИЦИКЛО (4,4,0) ДЕКАН ЦИС-ДЕКАГИДРОНАФТАЛИН	441	C14H10	1-ЦИКЛОПЕНТИЛГЕПТАН
		НАФТАН	442	C14H10	1-ДОДЕЦЕН
411	C10H18	ТРАНС-ДЕКАЛИН ТРАНС-БИЦИКЛО (4,4,0) ДЕКАН ТРАНС-ДЕКАГИДРОНАФТАЛИН	443	C14H28	АЛЬФА-ДОДЕЦИЛЕН
412	C10H19N	КАПРИЛОНИТРИЛ ДЕКАНИТРИЛ НИТРИЛ ДЕКАНОВОЙ КИСЛОТЫ НОНИЛЦИАНИД	444	C14H28	Н-ДОДЕКАН
413	C10H20	Н-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН	445	C14H30	ДИГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР
414	C10H20	1-ЦИКЛОГЕКСИЛБУТАН	446	C15H30	ДОДЕКАНОЛ
415	C10H20	ИЗОБУТИЛЦИКЛОГЕКСАН ВТОР-БУТИЛЦИКЛОГЕКСАН 2-ЦИКЛОГЕКСИЛБУТАН	447	C15H30	ДОДЕЦИЛОВЫЙ СПИРТ
			448	C15H32	ТРИБУТИЛАМИН

578	449 C16H22O4 450 C16H32 451 C16H32	ДИБУТИЛ-О-ФТАЛАТ Н-ДЕЦИЛЦИКЛОГЕКСАН ЦИКЛОГЕКСАДЕКАН 1-ГЕКСАДЕЦЕН ЦЕТЕН ЦЕТИЛЕН	458 C18H14 459 C18H38 460 C18H36 461 C18H38 462 C18H38O 463 C19H38 464 C19H40 465 C20H40 466 C20H42 467 C20H42O 468 C21H42	П-ТЕРФЕНИЛ 1-ОКТАДЕЦЕН Н-ТРИДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН 1-ЦИКЛОПЕНТИЛТРИДЕКАН Н-ОКТАДЕКАН 1-ОКТАДЕКАНОЛ СТЕАРИЛОВЫЙ СПИРТ Н-ТЕТРАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН 1-ЦИКЛОПЕНТИЛТETРАДЕКАН Н-НОНАДЕКАН Н-ПЕНТАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН 1-ЦИКЛОПЕНТИЛПЕНТАДЕКАН Н-ЭЙКОЗАН 1-ЭЙКОЗАНОЛ Н-ГЕКСАДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН 1-ЦИКЛОПЕНТИЛГЕКСАДЕКАН
	452 C16H34 453 C17H34 454 C17H36O	Н-ГЕКСАДЕКАН ЦЕТАН Н-ДОДЕЦИЛЦИКЛОПЕНТАН 1-ЦИКЛОПЕНТИЛДОДЕКАН ГЕПТАДЕКАНОЛ 1-ГЕПТАДЕКАНОЛ		
	455 C17H36 456 C18H14 457 C18H14	Н-ГЕПТАДЕКАН Н-ГЕПТАДЕКАН О-ТЕРФЕНИЛ 1,2-ДИФЕНИЛБЕНЗОЛ М-ТЕРФЕНИЛ 1,3-ДИФЕНИЛБЕНЗОЛ		

**ПАРАМЕТРЫ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРД – ДЖОНСА, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ
ПО ДАННЫМ О ВЯЗКОСТИ¹⁾**

Вещество	$\sigma_0^{2)}$, см ³ /моль	σ , Å	ϵ/k , К
Ar	Аргон	56,08	3,542
He	Гелий	20,95	2,551 ³⁾
Kr	Криптон	61,62	3,655
Ne	Неон	28,30	2,820
Xe	Ксенон	83,66	4,047
	Воздух	64,50	3,711
AsH ₃	Арсин	89,88	4,145
BCl ₃	Бора хлорид	170,1	5,127
BF ₃	Бора фторид	93,35	4,198
B(OCH ₃) ₃	Метилборат	210,3	5,503
Br ₂	Бром	100,1	4,296
CCl ₄	Углерода тетрахлорид	265,5	5,947
CF ₄	Углерода тетрафторид	127,9	4,662
CHCl ₃	Хлорформ	197,5	5,389
CH ₂ Cl ₂	Метиленхлорид	148,3	4,898
CH ₃ Br	Метилбромид	88,14	4,118
CH ₃ Cl	Метилхлорид	92,31	4,182
CH ₃ OH	Метанол	60,17	3,626
CH ₄	Метан	66,98	3,758
CO	Углеродаmonoоксид	63,41	3,690
COS	Карбонилсульфид	88,91	4,130
CO ₂	Углерода диоксид	77,25	3,941
CS ₂	Углерода дисульфид	113,7	4,483
C ₂ H ₂	Ацетилен	82,79	4,033
C ₂ H ₄	Этилен	91,06	4,163
C ₂ H ₆	Этан	110,7	4,443
C ₂ H ₅ Cl	Этилхлорид	148,3	4,898
C ₂ H ₅ OH	Этанол	117,3	4,530
C ₂ N ₂	Дициан	104,7	4,361
CH ₃ OCH ₃	Диметиловый эфир	100,9	4,307
CH ₃ CHCH ₃	Пропилен	129,2	4,678
CH ₃ CCH	Метилацетилен	136,2	4,761
C ₃ H ₆	Циклопропан	140,2	4,807
C ₃ H ₈	Пропан	169,2	5,118
н-C ₃ H ₇ OH	н-Пропиловый спирт	118,8	4,549
CH ₃ COCH ₃	Ацетон	122,8	4,600
CH ₃ COOCH ₃	Метилацетат	151,8	4,936
н-C ₄ H ₁₀	н-Бутан	130,0	4,687
изо-C ₄ H ₁₀	Изобутан	185,6	5,278
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Дизтиловый эфир	231,0	5,678
CH ₃ COOC ₂ H ₅	Этилацетат	178,0	5,205
н-C ₆ H ₁₂	н-Пентан	244,2	5,784
C(CH ₃) ₄	2,2-Диметилпропан	340,9	6,464
C ₆ H ₆	Бензол	193,2	5,349
C ₆ H ₁₂	Циклогексан	298,2	6,182
н-C ₆ H ₁₄	н-Гексан	263,7	5,949
Cl ₂	Хлор	94,65	4,217
F ₂	Фтор	47,75	3,357
HBr	Водорода бромид	47,58	3,353
HCN	Водорода цианид	60,37	3,630
HCl	Водорода хлорид	46,98	3,339
HF	Водорода фторид	39,37	3,148

Продолжение

Вещество		$\sigma_0^{\text{*)}}$, см ³ /моль	σ , Å	e/k , К
HI	Водорода иодид	94,24	4,211	288,7
H ₂	Водород	28,51	2,827	59,7
H ₂ O	Вода	23,25	2,641	809,1
H ₂ O ₂	Водорода перекись	93,24	4,196	289,3
H ₂ S	Водорода сульфид	60,02	3,623	301,1
Hg	Ртуть	33,03	2,969	750
HgBr ₂	Ртути бромид	165,5	5,080	686,2
HgCl ₂	Ртути хлорид	118,9	4,550	750
HgI ₂	Ртутит иодид	224,6	5,625	695,2
I ₂	Иод	173,4	5,160	474,2
NH ₃	Аммиак	30,78	2,900	558,3
NO	Азота оксид	53,74	3,492	116,7
NOCl	Нитрозилхлорид	87,75	4,112	395,3
N ₂	Азот	69,14	3,798	71,4
N ₂ O	Азота закись	70,80	3,828	232,4
O ₂	Кислород	52,60	3,467	106,7
PH ₃	Фосфин	79,63	3,981	251,5
SF ₆	Серы гексафторид	170,2	5,128	222,1
SO ₂	Серы диоксид	87,75	4,112	335,4
SiF ₄	Кремния тетрафторид	146,7	4,880	171,9
SiH ₄	Кремния гидрид	85,97	4,084	207,6
SnBr ₄	Олова бромид	329,0	6,388	563,7
UF ₆	Урана гексафторид	268,1	5,967	236,8

¹ R. A. Svehla, NASA Tech. R-132, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio, 1962.

² $b_0 = 2/3 \pi N_0 \sigma^3$, где N_0 — число Авогадро.

³ Параметр σ определяется по формулам квантовой механики.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрамса и Праусница корреляция для выбора параметров НРГЛ 334
Андерсона, Байера и Ватсона метод расчета
абсолютной энтропии 246 сл., 254
групповые составляющие 247 сл.
стандартной теплоты образования 242, 246 сл.
групповые составляющие 247 сл.
Андраде корреляция для вязкости жидкостей 380
Арнольда уравнение для коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях 475
АСОГ метод расчета коэффициентов активности 311 сл.
Атермические растворы 279
- База данных по свойствам 533 сл.
Барне — Кинга модификация уравнения состояния Редлиха — Квонга 42
для смесей 78, 79
Барнера — Адлера уравнение состояния
в применении к газовым смесям 80 сл.
для волюметрических свойств газовой фазы 42 сл.
для изотермических изменений термодинамических функций 96, 97
для коэффициентов фугитивности 166
Бейли уравнение для коэффициентов диффузии в бинарных газовых смесях при низких давлениях 475
Бендера метод расчета равновесия пар-жидкость 330
Бенедикта — Вебба — Рубина уравнение состояния
в применении к смесям 82 сл.
константы 82
для волюметрических свойств газовой фазы 45 сл.
константы 46 сл.
обобщенные формы 58, 59
для изотермических отклонений термодинамических функций 98
для коэффициентов фугитивности 167
для равновесия пар — жидкость 328 сл.
- Бенсона метод расчета
абсолютной энтропии 216 сл., 254
идеальногазовой теплоемкости 216 сл., 237, 240
стандартной теплоты образования 216 сл., 241
Бонди аддитивно-групповой метод определения теплоты сублимации 200
Бонди метод расчета теплоты плавления 197
Бонди — Роулинсона метод расчета теплоемкости жидкостей 150, 161
Брока и Берда метод расчета поверхностного натяжения чистых жидкостей 518
Брокая метод расчета
вязкости газовых смесей при низком давлении 363 сл.
коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях 473, 474
теплопроводности газовых смесей при низких давлениях, эмпирический 441
Бромли метод расчета теплопроводности газов 413 сл.
- Вайнеса корреляция коэффициентов диффузии в жидкостях с составом 501
Ван-Вельцена, Кардоzo и Лангenkampa метод расчета вязкости жидкостей при низких температурах 386 сл.
составляющие 388 сл.
Ван-дер-Ваальса уравнение состояния 13, 35
Ван-Кревелена и Чермина метод расчета стандартной энергии образования Гиббса 255 сл.
групповые составляющие 256 сл.
Ван-Лаара корреляция для коэффициентов активности 272 сл.
Ван-Тиггелена эмпирический метод расчета стандартной теплоты образования 251
Васильевой уравнение для теплопроводности газовых смесей при низких давлениях 439
обсуждение 431
Ватсона метод расчета
теплоемкости жидкостей 157 сл.
теплоты парообразования с учетом влияния температуры 193 сл.

- Вермы — Дорэсвейми** метод расчета стандартной теплоты образования 242 сл.
 групповые составляющие 243 сл.
Ветеро метод расчета второго вириального коэффициента 62
 критического объема 20, 23, 25
 групповые составляющие 24
 теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
Ветере модификация уравнения Кистяковского 197
Вильке метод расчета вязкости газовых смесей при низком давлении 361, 362
Вильке и Ли метод расчета коэффициентов диффузии в бинарных газовых смесях при низких давлениях 475, 477
Вильке и Ченга метод расчета коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесях при бесконечном разбавлении 487, 488
Вильсона корреляция для коэффициента активности 272 сл.
Вильсона модификация уравнения состояния Редлиха — Квонга 41, 42 для смесей 78, 79
Винограда и Макбейна соотношения для расчета коэффициентов диффузии в смешанных электролитах 508
Вириальное уравнение состояния в применении к смесям 84, 85 для волюметрических свойств газовой фазы 60 сл.
 для изотермических изменений термодинамических функций 98 для коэффициентов фугитивности 167
Висваната корреляция для теплопроводности жидкости 454
Висваната и Кулоора метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
Вредевельда метод расчета теплопроводности смесей жидкостей 460, 461
Второй вириальный коэффициент для бензола 61
 метод расчета 60 сл.
Вязкость
 бензола, экспериментальные данные 381
 влияние межмолекулярных сил 348, 349
 газов при низких давлениях неполярных 350 сл.
 полярных 352 сл.
 рекомендации для расчета 360
- Вязкость**
 газов при низких давлениях
 сравнение расчетных и экспериментальных данных 357 сл.
 газовых смесей
 при низких давлениях 360 сл.
 при повышенном давлении 376 сл.
 рекомендации для расчета 379
 единицы измерения 347
жидкостей
 влияние давления и температуры 379 сл.
 полярных 398
 при высоких температурах 399 сл.
 при низких температурах 382 сл.
 определение 346, 347
 остаточная 371 сл.
 плотных газов 371 сл.
 рекомендации для расчета 376
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 375
 смеси жидкостей 401 сл.
 рекомендации для расчета 404
 теория 347 сл.
- Гайдука и др.** корреляция растворимости газа 324
Гайдука и Ченга зависимость для учета влияния вязкости на коэффициент диффузии 492
Гайдука — Лоди корреляция для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесях при бесконечном разбавлении 491
Галушки и Колвера корреляция коэффициентов диффузии в жидкостях с составом 501
Ганна и Ямады метод расчета критических свойств 23 сл.
 плотности насыщенных жидкостей 66, 67
Гарлахера — Брауна корреляция для давления паров 177, 533 сл.
Гильдебранда и Скотта корреляция растворимости газа 324
Голдхаммера метод расчета плотности жидкостей 514
Голубева метод расчета вязкости газов 355
Гордона эмпирическое уравнение для коэффициентов диффузии в растворах электролитов 506
Грея, Рентта, Зудкевича модификация уравнения состояния Редлиха — Квонга 41 для смесей 79
Гош-взаимодействие 205

- Давление паров 170 сл.
 сравнение расчетных и экспериментальных значений для ацетона 182, 183
 уравнения 171 сл.
Двухпараметрические потенциалы
 350 сл.
Джелаляна корреляция для теплопроводности жидкостей 454
Джиакалоне метод расчета теплоты парообразования 191
Джиллилленда уравнение для коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях 475
Джонсона и Хуанга метод расчета теплоемкости жидкостей 145
Джордана—Коутса метод расчета теплопроводности смесей жидкостей 460
Джосси, Стила и Тодоса корреляция для вязкости неполярных газов 372
Диаграмма(ы)
 зависимости вязкости жидкости от температуры, обобщенная 381
 Кокса 173
 коэффициента сжимаемости, обобщенные 32, 33
 Молье для дихлордиформетана 17
 приведенной вязкости, обобщенная 370
Дина и Стила метод расчета вязкости газовых смесей при низких давлениях 367
 с учетом влияния давления 376 сл.
Дипольный момент 16, 27, 61, 352, 474 сл., 534 сл.
Диффузионные потоки 469
Диффузия
 в бинарных жидких смесях при бесконечном разбавлении 486
 влияние вязкости растворителя 491
 в газах 468 сл.
 влияние давления и температуры 481 сл.
 в газовых смесях 485, 486
 в жидкостях 486 сл.
 влияние температуры 502, 503
 теория 486
 в многокомпонентных смесях жидкостей 503 сл.
 воды в органических растворителях 487
 сравнение расчетных и экспериментальных данных 489
 в органических системах 488
 в растворах электролитов 505 сл.
 в смешанных растворителях 503
 газов и органических веществ, растворенных в воде 487, 488
- Доусона, Хури и Кобайяши корреляция коэффициентов самодиффузии с плотностью** 482
- Закон**
 Амага 87, 89
 Генри 323, 501
 Дальтона 13
 Рауля 269
 соответственных состояний см.
 Принцип соответственных состояний
- Ибрагима и Куллоора метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения** 192
Идеальная растворимость 324
Идеальный газ 31 сл., 93 сл., 203 сл.
Идеальный приведенный объем 32
Изотермические изменения термодинамических свойств 92 сл.
 выражение через уравнения состояния 95 сл.
 газов 95 сл.
 чистых жидкостей и жидких смесей 120 сл.
Интеграл столкновений 350 сл., 410
Иоффе уравнение состояния 42
- Йена и Александера уравнение для изотермических изменений энтальпии** 104, 114 сл.
Йена и Вудса метод расчета плотности смесей жидкостей 87
 чистых жидкостей 67 сл.
 константы 68, 69
Йена и Маккета корреляция растворимости газа 324
- Каниткера и Тодоса корреляция для теплопроводности жидких углеводородов** 454
Квантовые эффекты 16
Кинга, Хсу и Мао корреляция для коэффициентов диффузии в бинарных жидких смесях при бесконечном разбавлении 491
Кихары трехпараметрический потенциал 29
Константа(ы)
 Антуана 173, 180, 281, 283, 534 сл.
 Гарлахера 160, 534 сл.
 Гарлахера — Брауна 177, 182, 534 сл.
 Генри 323
 Лимана — Деннера 152
 сжимаемости, обобщенные диаграммы 31 сл.

Константа(ы)

- Спенсера и Доберта для расчета критической температуры 20, 23
- ## Корреляция
- Абрамса и Праусница, для выбора параметров НРТЛ 334
- Андраде, для вязкости жидкостей 380
- Вайнеса, коэффициентов диффузии в жидкостях с составом 501
- Ван-Лаара, для коэффициентов активности 272 сл.
- Вильсона, для коэффициентов активности 272 сл.
- Висваната, для теплопроводности жидкости 454
- Гайдука и др., растворимости газа 324
- Гайдука — Лоди, для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесей при бесконечном разбавлении 491
- Галушки и Колвера, коэффициентов диффузии в жидкостях с составом 501
- Гарлахера — Брауна, для давления паров 177, 533 сл.
- Гильдебранда и Скотта, растворимости газа 324
- давления паров 174 сл.
- двухпараметрические 31 сл.
- Джелаляна, для теплопроводности жидкостей 454
- Джосси, Стила и Тодоса, для вязкости неполярных газов 372
- для ΔH_v с использованием коэффициента Риделя 185 фактора ацентричности Питцера 185 сл.
- Доусона, Хури и Кобайяши, коэффициентов диффузии с плотностью 482
- Йена и Маккета, растворимости газа 324
- Каниткера и Тодоса, для теплопроводности жидких углеводородов 454
- Кинга, Хсу и Мао, для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесей при бесконечном разбавлении 491
- Ленуара, для теплопроводности жидкостей 458
- Лецу и Стила, для вязкости жидкостей при высоких температурах 399 сл.
- Лидерсена, Гринкорна и Хоугена, для ΔH_v 185

Корреляция

- Лусиса — Ратклифа, для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях при бесконечном разбавлении 491
- Маклафлина, для теплопроводности жидкостей 454
- Маклеода, для поверхностного натяжения 513, 514, 523
- Маргулеса, для коэффициента активности 272 сл.
- Миссенара, для теплопроводности жидкостей при высоких давлениях 458, 459
- Нарсимхана, для приведенного давления паров 181
- НРТЛ, для коэффициентов активности 272 сл.
- Пахаяппана, для теплопроводности жидкостей 454
- Перкинса и Джинкоплеса, для коэффициентов диффузии в смешанных растворителях 503, 504
- Питцера и др., для теплот образования 185, 186
- Питцера, для давления паров 28
- Праусница и Шейра, растворимости газа 324
- Пурансамридхи, для теплопроводности жидкостей 454
- Рамана и др., для поверхностного натяжения жидкостей 521
- Рахалкара и др., для теплопроводности жидкостей 454
- Редди — Дорэсвейми, для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесей при бесконечном разбавлении 490
- Риделя — Планка — Миллера, для давления паров 177, 178
- Спrou и Праусница, для поверхностного натяжения жидкостей 521
- Стила и Тодоса, для теплопроводности плотных газов 436, 437
- Тека и Стила, для давления паров 178, 179
- трехпараметрические 34, 35
- Уехара и Ватсона, для вязкости плотных газов 370, 374, 376
- Фиша и Лильмеша, ΔH_v с температурой 195, 196
- Фроста — Колкуорфа — Тодоса, для давления паров 176
- Чао и Сидера, равновесия пар — жидкость 326 сл.
- Шайбеля, для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесей при бесконечном разбавлении 490
- Шервуда, для скорости звука в сжатых газах 128

- Корреляция**
- Шеффи и Джонсона, для теплопроводности жидкостей 454
 - Шорнхорна, для поверхностного натяжения жидкостей 521
 - Юнга и др., для теплопроводности жидкостей 454
 - ЮНИКВАК, для коэффициентов активности 272 сл., 284 сл.
- Коэффициент(ы)**
- активности 267 сл., 287 сл.
 - корреляции 272 сл.
 - определение 267 сл.
 - при бесконечном разбавлении 299 сл.
 - расчет 295 сл. —
 - ассоциации 152 сл.
 - Бунзена 322
 - второй вириальный 60 сл.
 - для смесей 84 сл.
 - Джоуля — Томпсона 127
 - диффузии
 - безразмерный 476
 - в бесконечно разбавленных водных растворах 492 сл.
 - в бинарных газовых системах при низких давлениях 471 сл.
 - в жидкостях 486 сл.
 - взаимной 470 сл.
 - влияние концентрации 506
 - в органических жидкостях при бесконечном разбавлении 496 сл.
 - индикатора 470 сл.
 - метод расчета, основанный на принципе соответственных состояний 476
 - многокомпонентные 504, 505
 - при бесконечном разбавлении двуокиси углерода и различных растворителях 493
 - расчет по данным о вязкости 473 рекомендации для расчета 481 сравнение методов расчета 478 сл.
 - Остальда 322
 - распределения 334 сл.
 - Риделя 16 сл.
 - критический 20, 175, 185
 - самодиффузии 470, 473, 481 сл.
 - сжимаемости 14, 31 сл.
 - использование для расчета плотности жидкости 70
 - критический 23, 355, 534 сл.
 - производный 125
 - н-гептана 44
 - уравнения Антуана 534 сл.
 - фугитивности 90, 104, 267 сл.
 - газовой смеси 165
 - изотермические отклонения 122
- Коэффициент(ы) фугитивности**
- таблицы 110 сл.
 - уравнения 93, 95, 166, 167
 - чистых газов 122
 - Эйкена 411 сл.
- Креглевского и Кэя метод расчета истинного критического давления смеси 140, 141
- Критерий Шмидта 473
- Критическая температура 16, 20 сл. растворения 332
- смеси 136
 - таблицы 534 сл.
- Критическая точка 14 сл.
- Критические свойства
- смеси 136 сл.
 - таблицы 534 сл.
 - чистых веществ 14, 19 сл.
- Критический объем 20 сл.
- смеси 139, 140
 - таблицы 534 сл.
- Критическое давление 20 сл.
- смеси 140 сл.
 - таблицы 534 сл.
- Кучинского метод расчета теплоты плавления 197
- Кэя правило для псевдокритических свойств 76
- Ле Ба метод расчета мольного объема жидкости при нормальной температуре кипения 65, 66
- Ленуара корреляция для теплопроводности жидкостей, учитывающая влияние давления 458
- Лурия — Бенсона метод расчета тепломощности жидкостей 145, 146, 149
- Лецу и Стила корреляция для вязкости жидкостей при высоких температурах 399 сл.
- Ли метод расчета псевдокритической температуры смеси 136 сл.
- теплопроводности смесей жидкостей 461
- Лидерсена метод расчета критических свойств 19 сл.
- составляющие 21, 22
- Лидерсена, Гринкорна и Хоугена корреляция для ΔH_f , 185
- Лидерсена, Гринкорна и Хоугена метод расчета плотности жидкостей 67
- Ли и Кеслера модификация уравнения состояния Бенедикта — Вебба — Рубина 58, 59
- для изотермических изменений термодинамических функций 95, 100 сл.
 - для смесей 83

- Ли — Кеслер^а метод расчета давления паров 172
 коэффициента сжимаемости 34 сл.
 производных свойств 124, 125
 теплоемкости реальных газов 131 сл.
 Лимана — Деннера метод расчета теплоемкости жидкостей 152, 162 сл.
 Линдсея и Бромли метод расчета теплопроводности газовых смесей при низких давлениях 440
 Ли — Эрбара — Эдмистера уравнение состояния
 в применении к смесям 84
 для волюметрических свойств газовой фазы 59, 60
 для изотермических изменений термодинамических функций 98
 для коэффициентов фугитивности 166
 Лобе метод расчета вязкости смесей жидкостей 404
 Лусиса — Ратклифа корреляция для коэффициентов диффузии в бинарных жидких смесях при бесконечном разбавлении 491
- Макаллистера метод расчета вязкости смесей жидкостей 402 сл.
 Маккерди и Лейблера аддитивно-групповой метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
 Маклафлина корреляция для теплопроводности жидкостей 454
 Маклеода — Сагдена корреляция для поверхностного напряжения неводных смесей 523
 чистых жидкостей 513, 514
 Макхеджи приближенный метод расчета теплоты плавления 197
 Маргулеса корреляция для коэффициентов активности 272 сл.
 Матура и Тодоса метод расчета коэффициентов диффузии газа, учитывающий влияние давления 482
 Межмолекулярные потенциальные функции 350 сл.
 Межмолекулярные силы 15 сл.
 Миллера метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
 Мисика и Тодоса метод расчета теплопроводности многоатомных газов 417
 Миссенара корреляция для теплопроводности жидкостей при высоких давлениях 458, 459
- Миссенара метод расчета теплоемкости жидкостей 145, 148
 теплопроводности чистых жидкостей 453
 Молекулярные диаметры взаимодействия 85
 Мольная рефракция 20
 Мольный объем
 газовых смесей 104 сл.
 жидких смесей 89
 жидкостей 72, 73
 жидкости при нормальной температуре кипения
 аддитивные методы расчета 64 сл.
 рекомендации для расчета 66
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 65
 парциальный, газа в жидкости 323 сл.
 чистых газов 63
- Морриса метод расчета вязкости жидкостей при низких температурах 384 сл.
 структурные составляющие 385
- Месона и Мончика уравнение для теплопроводности многоатомных газов 412, 413
- Месона и Саксены метод расчета теплопроводности газовых смесей при низких давлениях 439, 440
- Нарсимхана корреляция для приведенного давления паров 181
 Нарсимхана метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
 НИЛ метод расчета теплопроводности жидких смесей 460
 Нойфельда соотношение для интеграла столкновений 472
 Нокая метод расчета критической температуры 20
 модифицированный 20, 23
- Номограмма(ы)
 Грюнберга и Ниссана 401
 для определения теплопроводности газов при атмосферном давлении 427
 коэффициента сжимаемости, обобщенные 31 л.
 Ренона и Праусница 311
 связывающая поверхностное напряжение жидкостей с температурой, обобщенная 520
- Тенса 205
 Хаддена 521

- Нормальная температура
 кипения 16, 20, 27
 таблицы 534 сл.
 плавления 27 сл.
 таблицы 534 сл.
 НРТЛ корреляция для коэффициентов активности 272 сл.
- Огдена и Лильмеша** метод расчета таблоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
Орая метод расчета равновесия пар — жидкость 329
Оррика и Эрбара метод расчета вязкости жидкостей при низких температурах 382 сл.
 групповые составляющие 383
Отношение фугитивность/давление 93 сл.
 изотермическое изменение 104,
 110 сл.
- Параметр(ы)**
 бинарных взаимодействий 80 сл.,
 272, 294, 329
 Брокая 441
 группового взаимодействия 317 сл.
 двухпараметрические 350 сл.
 межмолекулярных потенциальных функций 352 сл.
 НРТЛ 334, 335
 объема и площади, групповые 314,
 315
 потенциала Леннарда — Джонса, определяемые по данным о вязкости 579, 580
 потенциалов межмолекулярного взаимодействия 28 сл., 352 сл.,
 471 сл.
 растворимости 326
 Редлиха — Квонга 40, 78 сл.
 смесей 19, 77
 тройного взаимодействия 86
 фазового равновесия 329 сл.
 Параход 20, 177, 514, 529
 структурные составляющие 515
 Пахайаплана корреляция для теплопроводности жидкостей 454
 Перкинса и Джинкоплеса корреляция для коэффициентов диффузии в смешанных растворителях 503, 504
 Питцера и др. корреляция для теплот образования 185, 186
 Питцера — Керла метод расчета давления паров 172
 коэффициента сжимаемости 34 сл.
 Питцера корреляция для давления паров 28
- Плотность**
 жидкостей 66 сл.
 смеси жидкостей 87 сл.
 рекомендации для расчета 89
Энергии сцепления 295
- Поверхностное натяжение**
 водных растворов 528
единицы измерения 513
 изменения с температурой 521, 522
неводных смесей
 корреляция, основанная на использовании принципа соответственных состояний 524
 рекомендации для расчета 528
 соотношения, основанные на использовании правила аддитивности 524, 525
 термодинамические корреляции 526 сл.
нитробензола 522
теории 513
 чистых жидкостей
 рекомендации для расчета 521
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 516, 517
- Поправка Пойнтинга** 268, 269, 325
- Постоянная**
 Больцмана 350, 410, 471
 Ван-Лаара 281 сл.
 Маргулеса 291
 Редлиха — Кистера 292
 Сюзерленда 440
- Потенциал**
 Леннарда — Джонса 28, 29, 349 сл.,
 410, 471 сл.
 Штокмайера 352 сл., 473
- Правило(а)**
 Кистяковского 196
 Льюиса 323
 Праусница и Ганна
 модифицированные 377
 определения псевдокритических свойств 76, 77
 смещения 85 сл.
 Праусница и Шейра корреляция растворимости газа 324
- Предельные ионные проводимости** 505
- Приведенные свойства** 14, 33 сл.
- Принцип** соответственных состояний 14 сл., 33, 76 сл.
 приложение к определению $P - V - T$ свойств метана и азота 15
- Прокопио и Су** метод расчета таблоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
- Псевдокритические свойства** 76 сл.
Пурансамидхи корреляция для теплопроводности жидкостей 454

- Равновесие пар — жидкость 276 сл.
 бинарное
 влияние температуры 279 сл.
 примеры 280 сл.
 в многокомпонентных системах
 287 сл.
 при высоких давлениях 325 сл.
 Радиус вращения 152 сл.
 таблицы 153 сл.
 Райхенберга метод расчета вязкости газов 355 сл.
 групповые составляющие 356
 с учетом влияния давления 374
 Рамана и др. корреляция для поверхностного натяжения жидкостей 521
 Расслоение фаз 331
 Растворимость
 газов в жидкостях 321 сл.
 твердых веществ в жидкостях 339 сл.
 Рахалкара и др. корреляция для теплопроводности жидкостей 454
 Регулярные растворы 279
 теория 295 л., 324
 Редди — Дорэсвейми корреляция для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостных смесях при бесконечном разбавлении 490
 Редлиха — Квонга уравнение состояния
 в применении к смесям 77 сл.
 для волюметрических свойств газовой фазы 40 сл.
 модификация 41, 42
 оригинал 40
 для изотермических изменений термодинамических функций 96
 для коэффициентов фугитивности 166
 Рекета уравнение для расчета мольного объема жидкости, модифицированное 72
 Риделя метод расчета
 давления паров 174, 175
 критического объема 20
 теплопроводности чистых жидкостей 453
 теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 191
 Риделя — Планка — Миллера корреляция для давления паров 177, 178
 Рихани и Дорэсвейми аддитивно-групповой метод расчета идеально-газовой теплоемкости 207, 213 сл.
 Риханы метод расчета
 идеальногазовой энтропии 255
 стандартной теплоты образования 251
- Роббинса и Кингри метод расчета теплопроводности чистых жидкостей 448 сл.
 Роулинса — Брауна метод расчета теплоемкости жидкостей 150, 161 сл.
 Роя — Тодоса метод расчета теплопроводности многоатомных газов 417 сл.
- Саксены и др. метод расчета вязкости газовых смесей при низких давлениях 367
 Самодиффузия 482
 Самаялу и Зволинского метод расчета стандартной теплоты образования 251
 Сато метод расчета теплопроводности чистых жидкостей 453 сл.
 Сатра приближенный метод определения теплоты плавления 197
 Скорость звука в сжатых газах, определение 128, 129
 Слэттери и Берда уравнение для коэффициентов диффузии в бинарных газовых системах при низких давлениях 475, 482
 Словарь соединений 570 сл.
 Соаве модификация уравнения состояния Редлиха — Квонга
 в применении к смесям 78, 79
 для волюметрических свойств газовой фазы 42
 для изотермических изменений термодинамических функций 96
 для коэффициентов фугитивности 166
 для равновесия пар — жидкость 331
 Спруо и Праусница корреляция для поверхностного натяжения жидкостей 521
 Среднеквадратичный радиус Альтенбурга 192
 Стандартная теплота реакции 204
 Стандартная энергия Гиббса 204 сл.
 Стандартная энтропия элементов и соединений 204
 Стила и Тодоса корреляции для теплопроводности плотных газов 436, 437
 Странка и др. метод расчета вязкости газовых смесей при низких давлениях 367
 Суги — Лю уравнение состояния
 в применении к смесям 82
 для волюметрических свойств газовой фазы 44, 45
 для изотермических изменений термодинамических функций 97
 для коэффициентов фугитивности 166, 167

- Таблица Бриджмена** 125, 130, 131
Тамуры, Кураты и Одани метод расчета поверхности натяжения водных бинарных смесей 528, 529
Тека — Стила корреляция для давления паров 178, 179
Теория
 вязкости 347 сл.
 диффузии в жидкостях 486
 кинетическая 347
 плотных газов Энскога 371
 регулярных растворов 295 сл., 324, 527
 теплопроводности газов 410, 411
 Флори — Хаггинса 312 сл., 337 сл.
 Чэймена — Энскога 348, 349, 360
- Теплоемкость**
 ацетона при высоком давлении 425
 идеальногазовая 205 сл.
 константы уравнения 205
 сравнение расчетных и литературных значений 238, 239
 теория 205
 жидкого пропилена 145
- Жидкостей**
 виды 144
 методы расчета, основанные на использовании принципа соответственных состояний 150 сл.
 обсуждение и рекомендации методов расчета 157 сл.
 определение 144
 расчет по групповым составляющим 145
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 162, 163
 изотермические изменения 132 сл.
 реальных газов 131 сл.
- Теплопроводность**
 ацетона, экспериментальные и расчетные значения 427
 газов 432 сл.
 газовых смесей при низком давлении 438 сл.
 влияние температуры и давления 444 сл.
 применимость и точность методов расчета 441, 442
 рекомендации для расчета 442
 двуокиси углерода вблизи критической точки 435
 жидкостей 448 сл.
 влияние температуры и давления 456 сл.
 обсуждение и рекомендации методов расчета 454
- Теплопроводность жидкостей**
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 450 сл.
 многоатомных газов 411 сл.
 рекомендации для расчета 427, 432
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 429 сл.
 смесей жидкостей 459 сл.
 вода — этиленгликоль при 100 °C 462
 обсуждение методов расчета 461
- Теплота образования**, стандартная расчет по энергиям связи 241
 сравнение расчетных и литературных значений 250
 таблицы 534 сл.
- Парообразования**
 зависимость от температуры 193 сл.
 корреляции 185 сл.
 обсуждение методов расчета 195 сл.
 при нормальной температуре кипения 189 сл.
 расчет по соотношениям для давлений паров 190 сл.
 сравнение расчетных и экспериментальных значений 191
 таблицы 534 сл.
 чистых веществ 183, 189
Плавления 197 сл.
 значения для простых углеводородов 198, 199
- Сублимации**
 аддитивно-групповой метод расчета 200
 расчет на основе данных о давлении паров твердого вещества 199, 200
- Термодинамический цикл Ватсона** 157 сл.
- Ти, Готоха и Стьюарта** метод расчета параметров потенциала Лениндарда — Джонса 29
- Тина и Калуса** метод расчета мольного объема жидкости при нормальной температуре кипения 65, 66
- Тинха, Дюрана и Рэмельху** аддитивно-групповой метод расчета идеальногазовой теплоемкости 206 сл.
- Тодоса и др.** метод расчета вязкости газов 355

- Томаса метод расчета вязкости жидкостей при низких температурах 383, 384
 Точка кипения 27
 критическая 14
- У**ехары и Ватсона корреляция для вязкости плотных газов 370, 374, 376
Уравнение(я)
 Аандrade 380, 381
 Антуана 172, 173, 180, 182, 187, 195, 381
 Ариольда 475
 Барнера — Адлера 42 сл., 80 сл., 96, 97, 166
 Бейли 475
 Бенедикта — Вебба — Рубина 45 сл., 82 сл., 98, 167, 328 сл.
 Больцмана 471
 Ван-дер-Ваальса 13, 35
 Ван-Лаара 272 сл.
 Васильевой 439
 Ватсона 158, 174, 193, 195
 Ветере 191
 Вильке и Ли 475
 Вильсона 272 сл.
 Гарлахера 71, 160
 Гиббса—Дюгема 270, 271, 287, 499
 Голубева 355
 Гордона 506
 Даркена 499 сл.
 проверка 500
 Джикалоне 191, 192
 Джиллилленда 475
 для давления паров, использование для расчета ΔH_v 186 сл.
 Иоффе 42
 Иена — Александера 104, 114 сл.
 Кирхгофа 174
 Кистяковского, в модификации Ветере 197
 Клапейрона 171, 180, 181, 187 сл.
 Клаузиуса — Клапейрона 170, 180, 197, 199
 интегрирование 173, 174, 178
 Ли 461
 Ли — Кеслера 172, 182, 187, 195
 Ли — Эрбара — Эдмистера 59, 60, 84, 98, 166
 Мартелеса 272 сл.
 Мэсона и Мончика 412, 413
 Нернста — Хаскелла 505
 НИЛ 460
 Нойфельда 350
 НРТЛ 272 сл.
 Питцера 172
 Пузазеля 370
 Редлиха — Квонга 40 сл., 77 сл., 96, 326
 Рекета 72
 Ренкина 174
- Риделя 174, 187, 191, 192, 195
 константы 175
 Риделя — Планка — Миллера 177, 182, 187, 195
 Скэтчарда — Гильдебранда 295, 326, 340
 Следтери — Берда 475, 482
 Стефана — Максвелла 485
 Стокса — Эйнштейна 486, 492
 Суги — Ли 44, 45, 82, 87, 166 сл.
 Тека — Стила 178, 179, 182, 187
 Тодоса и др. для вязкости 355
 Филиппова 460
 Флори — Хаггинса 317, 337, 339
 Фроста — Колкуорфа — Тодоса 176 сл., 195
 константы 176
 модификация Гарлахера — Брауна 177
 Хаггенмакера 193
 Чена 191, 192
 Чена и Отмера 475
 Чью и Диля 159
 Чэпмена — Энскога 349
 Шицковского 528
 Энскога 371
 ЮНИКВАК 272 сл.
- Ф**азовое равновесие
 влияние температуры 279, 280
 в растворах полимеров 336 сл.
 газов в жидкости 321 сл.
 жидкость — жидкость 331 сл.
 многокомпонентное 287 сл.
 основные уравнения 266 сл.
 расчет 276 сл.
 статистический анализ 285 сл.
 твердое вещество — жидкость 339 сл.
- Фактор**
 ацентричности 16, 24, 26 сл., 34, 67
 для смеси 77 сл.
 таблицы 534 сл.
- полярности Стила 28, 355
 сжимаемости простого вещества, производный 126, 128
- Ф**едорса аддитивно-групповой метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 192
- Ф**илиппова метод расчета теплопроводности жидких смесей 460
- Ф**иша и Лильмеша корреляция ΔH_v с температурой 195, 196
- Ф**ранклина метод расчета стандартной теплоты образования 242 сл.
 групповые составляющие 243 сл.
- Ф**роста — Колкуорфа — Тодоса корреляция для давления паров 176
- Фугитивность 93, 164 сл.
 коэффициенты 90, 104, 267 сл.
 чистой жидкости 268

- Фуллера, Шеттлера и Гиддингса метод расчета коэффициентов диффузии в бинарных газовых смесях при низких давлениях 475 сл.
 Функция отклонения 34, 41, 127, 129
 от идеального состояния 92 сл.
 Хаггенмакера метод расчета ΔH_d 174
 Хакима и др. метод расчета поверхностного натяжения чистых жидкостей 518
 Хернинга и Ципперера метод расчета вязкости газовых смесей при низких давлениях 362, 363
 Химический потенциал 164 сл.
 как движущая сила диффузии 470, 471
 Хобсона и Вебера метод расчета ΔH_d 185
 Йонопулоса метод определения второго вириального коэффициента 60 сл.
 ЧАО и Сидера корреляция равновесия пар — жидкость 326 сл.
 Чебышева полиномы для давления паров 180
 Чена и Отмера метод расчета коэффициентов диффузии в бинарных газовых смесях при низких давлениях 475, 477
 Чена метод расчета теплоты парообразования при нормальной температуре кипения 191
 Число Фарадея 505
 Чью и Диля уравнение для теплоемкости жидкости 159
 Чью и Праусница метод расчета истинных критических свойств смесей
 давления 142, 143
 объема 139
 температуры 136 сл.
 плотности
 смесей жидкостей 87 сл.
 чистых жидкостей 69, 70
 Чью и Свенсона метод расчета теплоемкости жидкости 145 сл., 158 сл.
 Шайбеля корреляция для коэффициентов диффузии в бинарных жидкостях смесях при бесконечном разбавлении 490
 Шервуда корреляция для скорости звука в сжатых газах 128
 Шеффи и Джонсона корреляция для теплопроводности жидкостей 454
 Шика и Праусница модификация метода Чью и Праусница для расчета критического объема смеси 139
 Шорнхорна корреляция для поверхностного натяжения жидкостей 521
- Шотта метод расчета стандартной теплоты образования 251
 Шоу метод расчета теплоемкости жидкости 145
 Шредера метод расчета мольного объема жидкости при нормальной температуре кипения 64 сл.
 Штернлинга — Брауна метод расчета теплоемкости жидкостей 150, 161 сл.
 Эйкена метод расчета теплопроводности многоатомных газов 411 сл.
 Эйттона интерполяционный метод коррелирования нормальных температур в гомологических рядах 27
 Энергия
 взаимодействия 85 сл., 349
 внутренняя 94 сл.
 изотермическое изменение 95
 парообразования 183
 Гельмгольца 90, 95 сл.
 изотермическое изменение 92, 93
 Гиббса 90, 164, 203
 избыточная 270 сл.
 изотермическое изменение 95
 образования, стандартная 255 сл., 534 сл.
 плавления простых углеводородов 198, 199
 связи 241
 характеристическая 350
 Энтальпия 90 сл.
 изотермическое изменение 99 сл.
 газов и газовых смесей 119,
 120
 диаграммы 105, 117 сл.
 рекомендации для расчета 120
 уравнения Йена и Александера 104, 114 сл.
 чистых жидкостей и жидких смесей 120 сл.
 образования 203 сл.
 таблицы 534 сл.
- Энтропия
 абсолютная 204 сл.
 идеальногазовая 251 сл.
 поправки на симметрию и изотермию 252, 253
 изотермическое изменение 99, 104, 106 сл.
 образования 204
 парообразования 185
 связи 253
- Юнги и др. корреляция для теплопроводности жидкостей 454
 ЮНИКВАК корреляция для коэффициента активности 272 сл., 284 сл.
 ЮНИФАК метод расчета коэффициентов активности 311, 313 сл.
 Яна и Стила метод определения теплоемкости жидкостей 150, 161 сл.

P. Рид

Дж. Праусниц

Т. Шервуд

**СВОЙСТВА
ГАЗОВ
И ЖИДКОСТЕЙ**

Редактор Ю. К. Кузнецов

Художник Б. Н. Осенчаков

Техн. редактор З. Е. Маркова

Корректоры: Г. А. Лебедева, Б. Н. Тамаркина

ИБ № 1110

Сдано в набор 24.06.82. Подписано в печать 17.11.82.

Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага

тип. № 2. Литературная гарнитура.

Высокая печать. Усл. печ. л. 37,0.

Усл. кр.-отт. 37,0. Уч.-изд. л. 55,6.

Тираж 15 000 экз. Зак. 207. Цена 3 р. 90 к.

Изд. № 2239.

Ордена «Знак Почета» издательство
«Химия», Ленинградское отделение.
191186, г. Ленинград, Д-186,
Невский пр., 28

Ленинградская типография № 6 ордена
Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техничес-
кая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР
по делам издательств, полиграфии
и книжной торговли.
193144, г. Ленинград, ул. Монсеенко, 10.