

Ю. П. МЕЛЬНИК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
ГАЗОВ  
В УСЛОВИЯХ  
ГЛУБИННОГО  
ПЕТРОГЕНЕЗИСА



$$\ln \gamma = \frac{\int \alpha dp}{RT}$$

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ

Ю. П. МЕЛЬНИК

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА  
ГАЗОВ  
В УСЛОВИЯХ  
ГЛУБИННОГО  
ПЕТРОГЕНЕЗИСА

2477

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1978



УДК 552.16 : 533.21

**Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенезиса.** Мельник Ю. П. К., «Наук. думка». 1978, 151 с.

В монографии рассмотрены современные данные о свойствах газов при высоких температурах и давлениях по данным экспериментальных определений и теоретических расчетов. Показана необходимость учета свойств реальных газов при анализе минеральных равновесий и эволюции состава флюидов в условиях глубинного петрогенезиса.

Впервые обобщены и критически рассмотрены экспериментальные  $P$ - $V$ - $T$ -характеристики двенадцати основных индивидуальных газов, входящих в состав природных флюидов ( $Ar$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ) при  $T$  до 1500 К и  $P$  до 15 кбар. Для малоизученных веществ предлагаются прогнозные оценки основных термодинамических параметров (молярных объемов, значений коэффициентов фугитивности и изобарных потенциалов) на базе модифицированного автором принципа соответственных состояний и различных обобщенных корреляций.

Монография рассчитана на специалистов в области петрологии, геохимии, металлургии и физической химии.  
Ил. 90. Табл. 59. Список лит.: 144—148 (121 назв.).

Ответственный редактор *Н. П. Семеновко*

Рецензенты *Р. И. Сироштан, Н. Г. Васильев*

Редакция литературы о Земле

**ЮРИЙ ПЕТРОВИЧ МЕЛЬНИК**

### **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ В УСЛОВИЯХ ГЛУБИННОГО ПЕТРОГЕНЕЗИСА**

*Печатается по постановлению ученого совета Института геохимии и физики минералов АН УССР*

Редактор *Л. К. Медникова*. Оформление художника *Л. А. Дикарева*.  
Художественный редактор *Г. И. Малинкович*. Технический редактор  
*Б. М. Кричевская*. Корректоры *Л. Я. Постолова, Л. Г. Бузачивили,*  
*П. С. Борозянская*

Информ. бланк № 1969

Сдано в набор 15.09.77. Подп. к печ. 07.02.78. БФ 00653; Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типогр. № 1. Лит. гарн. Выс. печ. Усл. печ. л. 9,5. Учетно-изд. л. 12,9. Тираж 1100 экз. Заказ. № 7—2393. Цена 2 руб. 10 коп.  
Издательство «Наукова думка», 252601, Киев-601, ГСП, ул. Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией Львовского облполиграфиздата (г. Нестеров, ул. Горького, 8) с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкинга» Госкомиздата УССР (г. Киев, Довженко, 3), зак. 1785.

М  $\frac{20805-127}{M221(04)-78}$  329-78

© Издательство «Наукова думка», 1978

Изучение состояния и свойств газов при высоких температурах и давлениях имеет особое значение для понимания метаморфических и магматических процессов, протекающих в условиях глубинного петрогенезиса. Природные минеральные реакции, включая кристаллизацию и растворение минералов, метасоматическое замещение, дегидратацию и гидратацию, декарбонатизацию и карбонатизацию, окислительно-восстановительные преобразования и даже полиморфные превращения и распад твердых растворов практически невозможны без участия флюидов [12, 13, 19, 27, 32, 33, 39, 43, 45, 54, 59, 61, 62, 79]. Экспериментальными исследованиями показано, что многие породообразующие минералы, считающиеся безводными, например кварц, чрезвычайно трудно синтезировать в отсутствие воды. Флюидная фаза оказывает большое влияние и на скорости минеральных реакций, которые резко замедляются или прекращаются в «сухих» условиях.

Поэтому вполне понятен интерес петрологов и геохимиков не только к проблеме флюидного режима Земли, но и к изучению состояния и свойств газов и их смесей. Не случайно и то, что за последние 10—15 лет экспериментальное изучение наиболее важных компонентов природных флюидов ( $H_2O$  и  $CO_2$ ) при высоких параметрах начато также в научно-исследовательских учреждениях геологического профиля — Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, Институте экспериментальной минералогии АН СССР, ряде лабораторий университетов и Геологической службы США [63, 80, 81, 84, 89]. Значительно расширились работы в области физики, физической химии и техники исследований при высоких и сверхвысоких давлениях [35]. И хотя газообразное состояние вещества при высоких давлениях остается наименее изученным, для многих газов уже известны P-V-T-характеристики при сверхкритических температурах и давлениях до 10 кбар. Некоторые свойства сжиженных и особенно твердых «газов» изучены и при более высоких давлениях — порядка десятков и даже сотен килобар, однако температуры в этих экспериментах оста-

вались, естественно, достаточно низкими. И, наконец, проведены первые уникальные опыты при давлениях порядка 2—3 мбар, связанные с получением металлического водорода и изучением его сверхпроводимости. Впрочем, это уже область физики твердого тела при низких температурах, не связанная непосредственно с интересующими нас процессами глубинного минералообразования.

Общие сведения о состоянии, строении и свойствах реальных газов достаточно подробно излагаются в современных учебниках физической химии и химической термодинамики [21, 26], а также в специальных монографиях, среди которых необходимо отметить книгу Р. Рида и Т. Шервуда «Свойства газов и жидкостей» [52] и обобщающую работу Э. Мейсона и Т. Сперлинга «Вириальное уравнение состояния» [36]. Однако при рассмотрении как теоретических вопросов, так и экспериментальных данных, конкретных примеров и задач авторы этих работ обычно ограничиваются интервалом умеренных давлений — до 1000—2000 бар. Одним из немногих исключений является известная монография М. Г. Гоникберга «Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях» [10], где приведены чрезвычайно интересные данные о свойствах газов и их смесей при  $P$  до 5—10 кбар. Кроме того, в 1968—1976 гг. опубликовано значительное количество статей, посвященных изучению  $P$ - $V$ - $T$ -характеристик индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений. Наряду с экспериментальными данными в некоторых работах приводятся и теоретические выводы, в частности анализ уравнений состояния.

Мы не ставили своей целью подробно изложить термодинамику реальных газов и особенно ее физико-математические аспекты, связанные с выбором и теоретическим обоснованием уравнений состояния и расчетом различных термодинамических функций. Главной была практическая задача — представить достаточно надежные  $P$ - $V$ - $T$ -характеристики, рассчитать коэффициенты фугитивности и изобарные потенциалы основных природных газов в условиях глубинного петрогенезиса в интервале температур 400—1500 К и давлений 500—15 000 бар. Для решения этой задачи необходимо было найти эмпирические методы согласования экспериментальных данных, теоретических расчетов и прогнозных оценок свойств индивидуальных газов, базирующихся на принципе соответственных состояний. Такой комплексный подход объясняется несовершенством теории реальных газов и отсутствием

единого уравнения состояния, справедливого в столь широком диапазоне температур и давлений. В итоге интуитивный метод, сочетающий графоаналитические построения с критической оценкой возможных погрешностей, оказался наиболее плодотворным и позволил получить достаточно надежные термодинамические характеристики большинства рассмотренных газов. Кроме того, приведенные прогнозные табличные величины по мере получения новых достоверных экспериментальных данных можно легко и просто корректировать. Примеры некоторых вариантов корректировки рассмотрены в соответствующих разделах.

В процессе работы над книгой мы еще раз убедились в перспективности использования различных модификаций принципа соответственных состояний для прогноза термодинамических свойств сжатых газов в области далекой экстраполяции, где экспериментальные измерения вряд ли будут выполнены в течение ближайших десятилетий. Так, найденные нами ранее из новых диаграмм  $\lg \gamma - \pi$  [37, 38] прогнозные величины коэффициентов фугитивности  $\text{CO}_2$  вполне удовлетворительно согласуются с опубликованными в 1975 г. экспериментальными данными К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [81]. Близки к ним также расчетные данные Л. Л. Перчука и И. К. Карпова [44], которые применили несколько иной метод прогноза. Хорошее соответствие наблюдается при сопоставлении расчетных и экспериментальных характеристик таких газов, как водород, метан и окись углерода, изучение которых при высоких температурах и давлениях представляет огромные трудности.

Автор глубоко признателен С. Б. Степченко и В. Е. Тепикину за консультации и помощь в составлении программ для ЭВМ, А. А. Сарациной и Э. Р. Соловьевой, выполнившим значительную часть расчетов, графических построений при подготовке рукописи к печати, а также всем сотрудникам отдела экспериментальной минералогии Института геохимии и физики минералов АН УССР, оказывавшим постоянное внимание и помощь в работе.

Предлагаемые методы согласования и прогноза основных термодинамических характеристик газов в условиях высоких температур и давлений не лишены недостатков. Возможны отдельные упущения и ошибки при обработке экспериментальных данных, в расчете табличных констант и оценке предполагаемых погрешностей. Поэтому любые критические замечания и рекомендации будут приняты с благодарностью.

При высоких и сверхвысоких давлениях многие свойства веществ испытывают не только количественные, но и качественные изменения. Наиболее четко эти изменения проявляются в твердых телах, исследованию которых в низкотемпературном диапазоне посвящено значительное количество работ [5, 35, 51]. Поведение газов в этих условиях изучено гораздо хуже, однако на основании новейших экспериментальных данных можно составить некоторое представление о состоянии и свойствах флюидов. Теоретические разработки, в частности применение метода молекулярной динамики, позволяют существенно дополнить и расширить экспериментальные данные.

Особое внимание уделено принципу соответственных состояний и обобщенным корреляциям на его основании, которые позволяют давать вполне удовлетворительные прогностические оценки свойств реальных газов в широком диапазоне температур и давлений. В то же время мы сочли излишним детально рассматривать экспериментальные методы определения сжимаемости газов и вообще технику физико-химических исследований при высоких давлениях. Этим вопросом посвящена превосходная монография Д. С. Циклиса, четвертое издание которой вышло в 1976 г. [66].

#### ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

В настоящее время нет четких критериев для различия газообразного и жидкого, жидкого и твердого состояний вещества при высоких давлениях. Классические представления о газах как веществах, отличающихся малой плотностью и вязкостью, значительной сжимаемостью, способностью к неограниченной взаимной смесимости, претерпели значительные изменения. Для сильно сжатых газов не характерны и такие особенности, как хаотичное движение молекул и полная структурная неупорядоченность.

Экспериментальные измерения при высоких давлениях показали, что плотность сильно сжатых газов при сверхкритических температурах близка к плотности жидкостей и даже твердых тел (табл. 1). Так, при  $T = 400 \text{ K}$  и  $P = 10 \text{ кбар}$  плотность газообразных  $O_2$  и  $CO_2$  значительно больше, чем таковая жидкой воды в тех же условиях. Двуокись углерода вообще отличается высокой плотностью — при  $P = 10 \text{ кбар}$  во всем диапазоне температур (400—

1500 К) плотность ее более 1,14 г/см<sup>3</sup>. В условиях амфиболитовой и гранулитовой фаций метаморфизма, кристаллизации гранитовых расплавов и мигматитообразования ( $T = 1000$  К и  $P = 10$  кбар) плотность основных компонентов флюида, кроме более легкого водорода, находится в пределах 0,45—1,28, причем плотность чистой воды составляет  $\sim 0,93$  г/см<sup>3</sup>. Газообразный водород при

Таблица 1

Плотность некоторых веществ (г/см<sup>3</sup>) в твердом, жидком и газообразном (флюидном) состояниях

Вещество	Твердое	Жидкое	Газообразное, $P = 10$ кбар		
	$T = T_{пл}$	$T = T_{пл}$	$T = 400$ К	$T = 1000$ К	$T = 1500$ К
H <sub>2</sub>	0,087	0,077	0,122	0,097	0,084
CH <sub>4</sub>	0,487	0,454	0,549	0,454	0,407
N <sub>2</sub>	0,947	0,865	1,045	0,827	0,722
O <sub>2</sub>	1,33	1,288	1,410	1,084	0,931
H <sub>2</sub> O	0,917	1,000	1,188 *	0,926	0,743
CO <sub>2</sub>	1,501	1,178	1,504	1,280	1,140

\* Жидкое состояние

$P > 5$ —10 кбар вплоть до  $T$  1200—1500 К остается более плотным, чем жидкий и даже твердый водород при низкой (14 К) температуре и атмосферном давлении.

Относительная сжимаемость газов в этих условиях также сопоставима со сжимаемостью жидкостей (табл. 2). Термодинамический коэффициент сжимаемости \* определяется из соотношения

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dP} \right)_T,$$

для идеального газа

$$\beta = -\frac{1}{P}.$$

Коэффициенты сжимаемости реальных газов при высоких давлениях ближе к таковым жидкостей, чем идеального газа. Сходство по этому параметру между газами и жидкостями увеличивается с ростом давления: при  $P = 10$ —15 кбар и  $T = 400$  К различия практически исчезают. При высоких давлениях оказываются довольно близкими между собой и коэффициенты сжимаемости различных газов.

Столь же неопределенными становятся и другие характеристики, по которым обычно различаются жидкости и газы.

По мнению М. П. Вукаловича и П. Н. Новикова [9], различать жидкость и газ имеет смысл лишь тогда, когда они существуют

\* Не смешивать с фактором сжимаемости:  $Z = \frac{PV}{RT}$ , который выражает отклонение свойств реального газа от идеального. Во многих работах фактор сжимаемости называют «коэффициентом сжимаемости».

одновременно, соприкасаясь друг с другом, что может происходить только при температурах, ниже критической. Состояния вещества при температурах выше критической не могут (или, вернее, могут с одинаковым правом) называться жидким или газообразным.

Таблица 2

Коэффициенты сжимаемости ( $-\beta \cdot 10^5$ , бар<sup>-1</sup>) некоторых жидкостей и газов при высоких давлениях и температуре 400 К

Вещество	Состояние	5 кбар	10 кбар	15 кбар
Идеальный газ	Газообразное	20,0	10,0	6,7
H <sub>2</sub>	»	8,0	2,7	1,3
N <sub>2</sub>	»	5,9	2,5	1,3
O <sub>2</sub>	»	5,8	2,5	1,3
CH <sub>4</sub>	»	4,5	3,0	1,4
CO <sub>2</sub>	»	3,9	2,0	1,5
NH <sub>3</sub>	Жидкое	3,4	2,0	1,3
H <sub>2</sub> O	»	1,8	1,5	1,1

Заметим также, что при давлениях выше критического может существовать только одна фаза, которую в зависимости от температуры можно называть жидкой или газообразной, причем между этими состояниями существует непрерывный переход. Для определения такого состояния целесообразно применять термин «флюидное состояние» и «флюид», широко используемый в отечественной и зарубежной геологической литературе.

Рассмотрим детальнее взаимоотношения между различными фазовыми состояниями и характерными точками (тройной, нормальной кипения, или сублимации, критической) на примере фазовой диаграммы двуокиси углерода (рис. 1).

В нормальной точке сублимации твердая двуокись углерода находится в равновесии с газообразной фазой при атмосферном давлении ( $P = 1,013$  бар) и  $T = 194,7$  К. На границе фазового раздела газ сосуществует с твердой фазой вплоть до тройной точки, где при  $P = 6,18$  бар и  $T = 216,6$  К находятся в равновесии все три фазы: твердая, газ и жидкость. Каждая из этих фаз гомогенна и имеет четкие границы раздела с соседними фазами, причем на границах

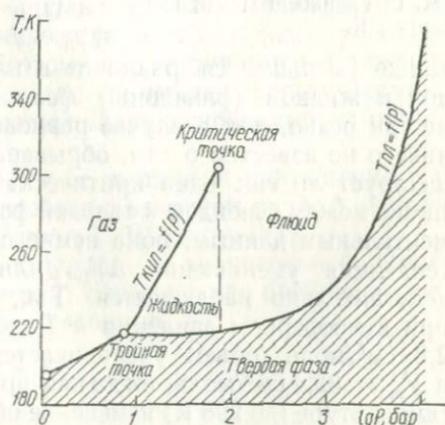


Рис. 1. Фазовая диаграмма двуокиси углерода.

наблюдается скачкообразное изменение объема: так, на границе твердой фазы и жидкости  $\Delta V = 8,0 \text{ см}^3/\text{моль}$  или  $27,4\%$  ( $\tau \rightarrow \text{ж}$ ). От тройной точки отходят вправо в область более высоких  $T$  и  $P$  две границы раздела: газ — жидкость и жидкость (флюид) — твердая фаза. Между жидкостью и флюидом не может быть фазового раздела, и граница между ними (пунктирная линия) проведена условно.

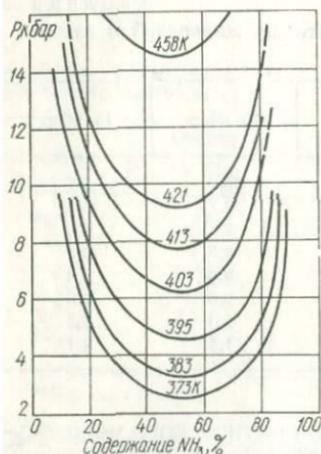


Рис. 2. Расслоение газовой смеси (равновесие газ — газ) в системе аммиак — азот (М. Г. Гоникберг [10]); изотермы, К.

Температура и давление на границах раздела связаны функциональными зависимостями  $T_{\text{кип}} = f(P)$  и  $T_{\text{пл}} = f(P)$ . По мере перемещения по кривым равновесия наблюдается уменьшение различий в плотности и других свойств сосуществующих фаз. Это явление лучше изучено для равновесия газ — жидкость, где для многих газов очень точно определены параметры так называемой критической точки, в которой различие между газом (паром) и жидкостью исчезает, а кривая  $T_{\text{кип}} = f(P)$  обрывается. Параметры критической точки  $\text{CO}_2$  составляют:  $T = 304,2 \text{ К}$  и  $P = 73,8 \text{ бар}$ . При всех  $T > T_{\text{кр}}$  жидкая фаза неустойчива.

При перемещении вдоль кривой  $T_{\text{пл}} = f(P)$  с увеличением давления также уменьшается различие в плотности сосуществующих твердой и жидкой (флюидной) фаз, хотя это изменение выражено не так резко, как в случае равновесия газ — жидкость. Нам пока ничего не известно о том, обрывается ли кривая  $T_{\text{пл}} = f(P)$  и существует ли еще одна критическая точка, в которой исчезает различие между флюидом и твердой фазой. Если обратиться к экспериментальным данным, пока немногочисленным, то оказывается, что тенденция уменьшения  $\Delta V_{\text{пл}}$  (или  $V_{\text{тв}} - V_{\text{фл}}$ ) с ростом давления действительно наблюдается. Так, в окрестностях тройной точки при атмосферном давлении и  $T = 63,15 \text{ К}$   $\Delta V_{\text{пл}}$  азота составляет  $2,8 \text{ см}^3/\text{моль}$  (объем увеличивается на  $\sim 9,5\%$ ),  $\rho_{\text{ж}} = 0,87 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $V_{\text{ж}} = 32,4 \text{ см}^3/\text{моль}$ , тогда как при  $P = 20\text{—}22 \text{ кбар}$  и комнатной температуре (до  $298 \text{ К}$ ) изменение объема при переходе твердой фазы во флюидную  $\sim 0,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  (увеличение объема всего на  $\sim 1,8\%$ ), причем флюидная фаза при этих давлениях значительно плотнее жидкости в тройной точке —  $\rho_{\text{фл}} = 1,30\text{—}1,32 \text{ г}/\text{см}^3$  и  $V_{\text{фл}} = 21,2\text{—}21,5 \text{ см}^3/\text{моль}$  [107].

Необходимо заметить, что при очень высоких давлениях увеличивается не только плотность, но и вязкость флюида, что может привести, по мнению П. Бриджмена [5], к резкому замедлению и даже прекращению процессов кристаллизации; газ переходит как бы в стеклообразное состояние.

Обратим внимание еще на одно явление — расслоение газовых смесей при высоких давлениях и сверхкритических температурах, открытое И. Р. Кричевским, Д. С. Циклисом и др. По мнению М. Г. Гоникберга [10], оно является ярким подтверждением правильности представлений о глубокой аналогии свойств жидкостей и сжатых газов.

На рис. 2 показана часть диаграммы давление — состав для системы  $\text{NH}_3$ — $\text{N}_2$ , построенной по экспериментальным данным. С повышением температуры область гетерогенности, где сосуществуют две газовые фазы различного состава, отделенные поверхностью раздела, смещается в сторону более высоких давлений. Последующими экспериментальными исследованиями обнаружена также ограниченная взаимная растворимость газов в системах  $\text{He}$ — $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{N}_2$  и, что особенно важно для геологических процессов,  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{CO}_2$  [10].

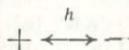
Таким образом, в условиях глубинного петрогенезиса газы находятся преимущественно в состоянии сверхкритического сжатого флюида, свойства которого значительно ближе к свойствам жидкости, чем к свойствам газов при умеренных давлениях.

#### СТРОЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ ГАЗОВ

По исследованию строения и взаимодействия молекул газов опубликовано огромное количество обзорных работ и монографий. Эти вопросы достаточно детально изложены в современных учебниках физики и физической химии. Поэтому мы ограничимся изложением основных сведений, необходимых для понимания теоретических методов определения свойств реальных газов, основанных на принципах молекулярной динамики.

Общие представления о структуре, взаимном притяжении и отталкивании молекул газов приводятся в основном по В. А. Кирееву [26], С. В. Горбачеву [11], Р. Риду и Т. Шервуду [52].

Взаимодействие между молекулами в значительной степени определяется полярной структурой. Известно, что при неравномерном распределении зарядов между атомами



возникает дипольный момент

$$\mu = eh,$$

где  $e$  — величина заряда, а  $h$  — расстояние.

По этой характеристике молекулы подразделяются на полярные и неполярные. Полярные обладают несимметричным (в пространстве) распределением зарядов и соответствующим дипольным моментом. У неполярных молекул распределение зарядов симметрично и  $\mu = 0$ .

Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), всегда неполярны. Степень полярности двухатомных молекул, состоящих из неодинаковых атомов, зависит от различий в электроотрицательности элементов и межатомных расстояний. В многоатомных молекулах полярность зависит от полярности отдельных связей (между парами атомов) и от взаимного расположения этих связей в молекуле (величины валентных углов) — табл. 3.

Таблица 3

Межатомные расстояния  $d$  (Å), валентные углы  $\alpha$  (град) и дипольные моменты  $\mu$  (дин<sup>1/2</sup>·см<sup>2</sup>) некоторых молекул (по В. А. Кирееву [26])

Молекула	Геометрическая форма молекулы			$\alpha$		$\mu$
$H_2O$	Угловая	H—O	1,013	H—O—H	104—106	1,84
		H—H	1,53			
$H_2S$	Пирамида	H—S	2,05	H—S—H	92,33	1,02
$NH_3$		N—H	1,01	H—N—H	109	1,46
		H—H	1,61			
$CO_2$	Линейная	C—O	1,13	O—C—O	180	0
$SO_2$	Угловая	S—O	1,43	O—S—O	120	1,60

При симметричном строении молекул (например, молекула  $CO_2$ ) происходит компенсация дипольных моментов отдельных связей и в целом  $\mu = 0$ . При несимметричном строении (например, молекулы  $H_2O$ ,  $SO_2$ ) полной компенсации не происходит и  $\mu > 0$ .

Межмолекулярные, или ван-дер-ваальсовы, силы определяются соотношением взаимного притяжения и отталкивания молекул. Считается, что взаимное притяжение полярных молекул обусловлено главным образом электрическим взаимодействием между частями двух молекул, несущими различные заряды (ориентационное и индукционное взаимодействия). Более общий характер имеет дисперсионное взаимодействие, которое происходит между молекулами всех веществ, как полярными, так и неполярными. Относительные значения различных видов энергии во взаимодействии молекул некоторых газов приведены в табл. 4.

Дисперсионное взаимодействие обусловлено тем, что при вращении электронов в атомах и молекулах возникают кратковременные диполи, вызывающие взаимное притяжение молекул. В случае взаимодействия двух шарообразных молекул

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2}{r^6} I_0,$$

где  $\alpha$  — поляризуемость,  $r$  — расстояние,  $I_0$  — величина, связанная с потенциалом ионизации.

Из соотношения видно, что  $E_{\text{дисп}}$  не зависит от температуры и обратно пропорциональна шестой степени расстояния.

Ориентационное взаимодействие при низких температурах прямо пропорционально произведению дипольных моментов и обратно

пропорционально кубу расстояния

$$E_{\text{ор}} = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3}.$$

При высоких температурах  $E_{\text{ор}}$  уменьшается вследствие теплового движения молекул:

$$E_{\text{ор}} = -\frac{2}{3} \left( \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} \right)^2 \frac{1}{kT}.$$

Таблица 4

Сравнительные значения различных составляющих энергии взаимного притяжения молекул (усл. ед.) (В. А. Киреев [26])

Молекула	Дипольный момент	Энергия взаимодействия		
		ориентационного	индукционного	дисперсионного
H <sub>2</sub>	0	0	0	11,3
Ar	0	0	0	57
N <sub>2</sub>	0	0	0	62
CH <sub>4</sub>	0	0	0	117
CO	0,12	0,0034	0,057	67
HCl	1,03	18,6	5,4	105
NH <sub>3</sub>	1,46	84	10	93
H <sub>2</sub> O	1,84	190	10	47

Индукционное взаимодействие вызвано поляризацией под воздействием соседних молекул, оно более слабое, чем ориентационное, и не зависит от температуры:

$$E_{\text{инд}} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6}.$$

Из приведенных данных видно, что молекулы полярных веществ должны обладать более сильным притяжением, чем неполярных, и что силы притяжения в основном обратно пропорциональны шестой степени расстояния.

Силы взаимного отталкивания проявляются только на очень близких расстояниях; они обусловлены взаимным отталкиванием электронов и другими факторами. Информацию о величине этих сил обычно получают по экспериментальным данным о сжимаемости твердых тел. Установлено, что энергия сил отталкивания обратно пропорциональна 12-й степени расстояния.

Объединяя все виды энергии взаимного притяжения и отталкивания молекул, можно представить обобщенное выражение в форме так называемого потенциала 6—12 Леннарда — Джонса:

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}.$$

Известны различные формы записи уравнения Леннарда — Джонса. Р. Рид и Т. Шервуд [52] приводят его в виде

$$\varphi(r)/\varepsilon_0 = (r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6.$$

Общая картина, характеризующая взаимодействие неполярных молекул, согласно этому уравнению, показана на рис. 3. При больших расстояниях между молекулами  $r/r_0 \gg 1$  энергия взаимодействия пренебрежительно мала, при  $r = r_0$  силы притяжения уравновешиваются силами отталкивания, причем:

$$\varphi(r) = -\varepsilon_0,$$

где  $\varepsilon_0$  — минимальная потенциальная энергия соударения молекул.

Если  $\varphi(r) = 0$ , то расстояние, отвечающее этой энергии ( $\sigma$ ), определяется соотношением

$$\sigma = 2^{-1/6} r_0.$$

С уменьшением  $r$  резко растет потенциальная энергия системы (увеличивается отталкивание).

Постоянные  $\varepsilon_0$  и  $\sigma$ , или корреляция этих констант известны для многих веществ, что позволяет использовать уравнение Леннарда — Джонса для ориентировочных оценок свойств сжатых газов.

Рис. 3. Схематическое представление энергии межмолекулярного взаимодействия (Р. Рид и Т. Шервуд [52]).

Если же вводить различные корректировки на основании экспериментальных  $P$ - $V$ - $T$ -данных, то точность теоретических расчетов значительно увеличивается, особенно в случае неполярных молекул. Расчеты сжимаемости азота при очень высоких  $T$  и  $P$  показали отличное соответствие теоретических и экспериментальных данных.

## РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Свойства реальных газов в той или иной степени отклоняются от свойств идеального газа, которые описываются уравнением Менделеева — Клапейрона

$$PV = RT,$$

где  $R$  — газовая постоянная, равная  $82,056$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{атм}$ )/(град  $\times$  моль) или  $83,143$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{бар}$ )/(град  $\cdot$  моль). Это уравнение не учитывает собственного объема молекул газа и межмолекулярного взаимодействия, влияние которых начинает сказываться даже при небольшом повышении давления.

## Особенности реальных газов

Реальные газы при высоких давлениях занимают, как правило, больший объем, чем занимал бы идеальный газ в идентичных условиях (рис. 4). Из изученных газов наиболее велики отклонения от идеальности у окиси и двуокиси углерода, азота и метана. Величину

такого отклонения можно выразить в виде отношения

$$Z = \frac{PV}{RT},$$

которое называется фактором, или коэффициентом, сжимаемости. В дальнейшем мы будем использовать термин «фактор сжимаемости», чтобы не смешивать это понятие с термодинамическим коэффициентом сжимаемости  $\beta$  (см. табл. 2).

Для идеального газа  $z = 1$ , для сжатых газов величина фактора сжимаемости обычно превышает единицу, достигая 5—6 при давлениях в несколько килобар.

Другой мерой отклонения газа от идеальности является так называемая первая коррекцировочная функция  $\alpha$ :

$\alpha = V_{\text{реал}} - V_{\text{ид}}$  или  $\alpha = V_{\text{экс}} - V_{\text{ид}}$ , которая при  $P > 1000$  бар у большинства газов положительна. Кривые  $\alpha = f(P)$  обычно имеют характерный максимум в области 2—4 кбар, т. е. величина  $\alpha$  вначале резко увеличивается, достигая максимальных значений порядка 30—34 у  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , затем постепенно уменьшается.

В практических расчетах удобнее использовать коэффициент фугитивности (летучести) —  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{f}{P}.$$

Фугитивность ( $f$ ) представляет собой эффективное давление, которое заменяет реальное или измеряемое давление в термодинамических уравнениях. Такая формальная подстановка позволяет применять для реальных газов все зависимости, выведенные для идеальных газов.

Для идеального газа давление связывается с изобарным потенциалом (энергией Гиббса) уравнением

$$dG = RT \ln P.$$

В случае реального газа давление  $P$  заменяется фугитивностью  $f$ :

$$dG = RT \ln f.$$

Рассмотрим теперь зависимость фугитивности от давления [10]. Поскольку

$$\left(\frac{dG}{dP}\right)_T = V,$$

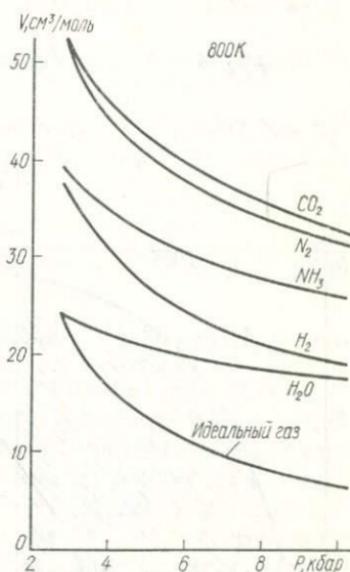


Рис. 4.  $P$ - $V$ -кривые (изотермы 800 К) реальных газов и идеального газа при высоких давлениях.

$$\left(\frac{d \ln f}{dP}\right)_T = \frac{V}{RT}.$$

После некоторых преобразований находим

$$RT \ln f = RT \ln P + \int_1^P (V_{\text{экс}} - V_{\text{ид}}) dP,$$

поскольку  $\alpha = V_{\text{экс}} - V_{\text{ид}}$  и  $\gamma = \frac{f}{P}$

$$\ln \gamma = \frac{\int_1^P \alpha \cdot dP}{RT}.$$

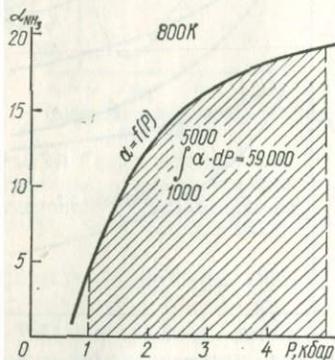


Рис. 5. Графическое интегрирование функции  $\alpha = f(P)$  для нахождения коэффициентов фугитивности из экспериментальных и расчетных  $P$ - $V$ - $T$ -данных.

В интервалах давления ( $\Delta P = 100$ — $200$  бар при  $P$  до  $2$ — $5$  кбар и  $\Delta P = 500$  бар при более высоких давлениях) считать зависимость  $\alpha$  от  $P$  линейной:

$$\int_{P_1}^{P_2} \alpha \cdot dP = \frac{\alpha_{P_1} + \alpha_{P_2}}{2} \cdot (P_2 - P_1).$$

Кроме того, для многих газов становится возможной экстраполяция кривых  $\alpha = f(P)$  в область высоких давлений.

Опыт обработки экспериментальных  $P$ - $V$ - $T$ -данных показывает, что  $\alpha$  — наиболее удобная величина для сопоставлений, интерполяций и экстраполяций.

Коэффициенты фугитивности резко увеличиваются с увеличением давления, особенно при сравнительно низких температурах, где отклонения реальных газов от идеальности максимальны.

Так, при  $T = 500$  К и  $P = 0,5$  кбар  $\gamma_{\text{CO}_2} = 0,81$ , при  $P = 10$  кбар  $\gamma_{\text{CO}_2} = 252,3$ , а при  $P = 15$  кбар  $\gamma_{\text{CO}_2} = 5176,0$ .

Анализ экспериментальных и расчетных данных показал, что существуют значительные вариации коэффициентов фугитивности и других термодинамических величин. Эти различия наиболее четко проявляются при высоких давлениях (5—15 кбар), характерных для процессов глубинного петрогенезиса. В области умеренных температур (500—700 К) величины  $\gamma$  газов закономерно увеличиваются в ряду



Между крайними членами ряда отношение коэффициентов фугитивности достигает двух—трех порядков, например, при  $T = 600$  К и  $P = 15$  кбар

$$\gamma_{\text{CO}} = 2151, \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 1,35, \text{ а } \gamma_{\text{CO}} : \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1600.$$

В области более высоких температур (1000—1200 К) ряд имеет такой вид:



причем абсолютные значения  $\gamma$  и отношения их уменьшаются.

Эти данные еще раз подтверждают тезис о том, что в глубинах Земли флюиды обладают особыми свойствами, принципиально отличающимися от свойств идеального газа и даже от таковых жидкости.

Ряды коэффициентов фугитивности в определенной степени характеризуют и термодинамическую устойчивость соответствующих соединений газов с металлами. При высоких и сверхвысоких давлениях должна увеличиваться устойчивость карбидов, нитридов, карбонатов по сравнению с гидридами и гидроокислами. Естественно, что такие сопоставления справедливы при равенстве прочих параметров равновесия (температуры, состава флюида и т. п.). В глубинных зонах Земли могут стабильно существовать и некоторые летучие соединения тяжелых металлов, например карбонилы Fe, Ni, Cr и другие, устойчивости которых способствует резкое повышение фугитивности CO с ростом давления.

### Уравнения состояния реальных газов

Для нахождения термодинамических характеристик реальных газов были бы наиболее удобными аналитические формулировки соотношений между объемом, температурой и давлением:

$$f(P, V, T) = 0,$$

называемые уравнением состояния вещества. Наиболее простым является уравнение состояния идеального газа, непригодное для описания свойств реальных газов при повышенных давлениях.

Было выполнено большое количество работ для усовершенствования и уточнения уравнения состояния реальных газов, наиболее полный обзор которых приведен в монографии М. П. Вукаловича и П. Н. Новикова [9].

Одним из наиболее ранних является уравнение Ван-дер-Ваальса, которое обычно записывается в форме

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

известны также другие уравнения с двумя константами: уравнение Бертло

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

уравнение Дитеричи

$$P \cdot e^{a/VRT} \cdot (V - b) = RT,$$

уравнение Редлиха — Квонга

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

Величина  $a$  в этих уравнениях отражает межмолекулярное взаимодействие — главным образом способность к взаимному притяжению молекул данного газа; величина  $b$  характеризует собственный объем молекул и взаимное отталкивание на близких расстояниях.

Константы этих уравнений известны для большинства индивидуальных газов и приводятся во многих работах [26, 60], однако уже при давлениях выше 500 бар расчетные значения молярных объемов значительно расходятся с экспериментальными.

Применение многоконстантных уравнений (Битти — Бриджмена, Вукаловича — Новикова) несколько повышает точность расчетов, но не расширяет интервала давлений. В. А. Киреев [26] отмечает, что все уравнения состояния с двумя или тремя постоянными не удовлетворяют возросшим требованиям к точности результатов, в особенности при сильном расширении диапазона  $T$  и  $P$ . К тому же физический смысл этих постоянных и связи между ними не всегда достаточно обоснованы.

Единственным, имеющим строгую теоретическую основу, считается так называемое вириальное уравнение состояния [36]. Это уравнение выражает отклонения от уравнения состояния идеального газа в виде бесконечного степенного ряда по плотности (объему) или по давлению

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots,$$

где  $\rho$  — плотность, а  $B, C, D \dots$  — вириальные коэффициенты (постоянные), зависящие от температуры и природы рассматриваемого газа. Теоретически второй член уравнения отражает взаимодействие между двумя молекулами, третий член — между тремя молекулами и т. д. Возможен расчет вириальных коэффициентов на основе методов статистической физики с учетом выводов волновой механики [26], однако чаще их рассчитывают по экспериментальным данным. Зависимость вириальных коэффициентов от температуры обычно

определяется в виде степенных рядов

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \dots,$$

содержащих неограниченное количество коэффициентов. Однако их численные значения быстро убывают и уже четвертое-пятое слагаемое представляет собой незначительные поправки, не отражающиеся на точности конечных результатов.

Вириальные уравнения состояния имеют большое значение для будущих исследований, особенно неполярных молекул, где перспективно использовать потенциал Леннарда — Джонса. Развитие современной вычислительной техники позволяет уже сейчас рассчитать  $P$ - $V$ - $T$  характеристики некоторых газов при очень высоких параметрах.

Для давлений более 2—3 кбар предложено также несколько эмпирических уравнений состояния сравнительно простого вида с небольшим числом постоянных [78].

Работами Д. С. Циклиса [65, 67] установлено, что к сильно сжатым газам при умеренных температурах можно применять уравнение Тэйта [121], предложенное для описания сжимаемости жидкостей. Оно обычно записывается в виде

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \ln \frac{B + P}{B + P_0},$$

где  $V_0$  — начальный объем при давлении  $P_0$ , являющимся нулевым отсчетом;  $B$  и  $C$  — константы, определяемые по экспериментальным данным о сжимаемости данного газа. Точность расчетов значительно увеличивается, если учитывается зависимость константы  $B$  от температуры. С помощью этого уравнения экспериментальные данные о сжимаемости многих газов ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  и др.) при  $P$  до 10—12 кбар и  $t \leq 400^\circ C$  описаны с погрешностью не более 1,0—1,5%. Однако при более высоких температурах уравнение Тэйта передает экспериментальные данные значительно хуже [3].

При очень больших давлениях отклонения газов от идеальности определяются главным образом объемом самих молекул, что позволяет ограничиться только поправкой  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса:

$$P(V - b) = \text{const},$$

поскольку поправка на силы взаимного притяжения молекул становится практически излишней при  $P > 10$  кбар [11].

При еще более высоких давлениях (десятки килобар) начинается сжатие самих молекул и уравнение усложняется:

$$P[V - (b_1 - b_p)] = \text{const}.$$

Если обратиться к практике обработки экспериментальных  $P$ - $V$ - $T$ -данных, то оказывается, что ни одно из приведенных уравнений состояния не пригодно во всем интервале давлений. Даже если использовать два уравнения состояния — двух- или многокон-

стантное при невысоких (до 500—1000 бар) давлениях и уравнение Тэйти при высоких, то возникают определенные трудности в согласовании рассчитанных значений молярных объемов в переходном диапазоне 500—3000 бар. Усложнение уравнений путем увеличения количества коэффициентов не решает проблемы, что хорошо видно на примере двуокиси углерода, для описания свойств которой в интервале 1—3000 бар В. В. Алтунин [1] разработал уравнение, содержащее 50 коэффициентов. В рассматриваемом случае рассчитанные значения  $V_{CO_2}$  при  $P > 1000$  бар не удается согласовать с экспериментальными данными Д. С. Циклиса, В. М. Шмонова и К. И. Шмуловича, обработанными с помощью уравнения Тэйти. Поэтому для согласования  $P$ - $V$ - $T$ -данных в широком диапазоне давлений мы отдавали предпочтение эмпирическим графоаналитическим методам.

Необходимо отметить еще один тип уравнений состояния, в котором все константы выражаются через критические параметры. Использование приведенных уравнений состояния

$$f\left(\frac{P}{P_{кр}}, \frac{V}{V_{кр}}, \frac{T}{T_{кр}}\right) = 0$$

можно не только передавать экспериментальные данные, но и рассчитывать сжимаемость газов за пределами экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области. Корреляции, основанные на принципе соответственных состояний, детально проанализированы Р. Ридом и Т. Шервудом [52]. В области умеренных давлений (до 500—1000 бар) погрешность расчетных данных не превышает 3% для неполярных газов и составляет 5—10 для полярных.

### ПРИНЦИП СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ НА ЕГО ОСНОВАНИИ

Для приближенной оценки сжимаемости газов при умеренных давлениях нередко используется принцип соответственных состояний [10, 110]. Согласно этому принципу, для всех веществ в жидком и газообразном состояниях существует общая функциональная зависимость между приведенными температурами ( $\tau$ ), давлениями ( $\pi$ ) и объемами ( $\varphi$ ). При этом

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}, \quad \pi = \frac{P}{P_{кр}}, \quad \varphi = \frac{V}{V_{кр}}.$$

Установлено, что различные газы в одинаковых соответственных состояниях имеют близкие по величине значения факторов сжимаемости. При этом в случае гелия, неона и водорода следует относить  $P$  и  $T$  к  $P_{кр} + 8$  и  $T_{кр} + 8$ .

Применение принципа соответственных состояний дает возможность приближенно находить молярные объемы и коэффициенты фугитивности в довольно широком диапазоне температур и давлений.

Диаграммы  $Z - \pi$  [21, 26, 52] охватывают область  $\pi = 0 \div \div 40$  при  $\tau = 0,6 \div 15,0$ . По известным графикам Р. Ньютона [110] можно находить  $\gamma$  различных газов при  $\pi$  до 100 и  $\tau$  до 35,0. Для большинства газов эти значения  $\pi$  соответствуют предельному давлению порядка нескольких килобар.

В последнее время предприняты попытки расширить области применения принципа соответственных состояний. Так, Д. С. Циклис и А. И. Куликова [67], измерившие молярные объемы кислорода при  $t = 25-400^\circ \text{C}$  и  $P$  до 10 000 атм, показали, что принцип соответственных состояний не нарушается и при весьма высоких приведенных давлениях ( $\pi \sim 200$ ). На построенном ими графике зависимости приведенных объемов от давления изотермы  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  расходились не более чем на 6%. В. И. Кудашев и Л. С. Сердюк [28] также предложили метод согласования и экстраполяции термодинамических свойств реальных газов. Он состоит в сопоставлении свойств исследуемого вещества и одноименных свойств хорошо изученного (базисного) вещества при равных значениях соответствующих приведенных параметров. Известны и другие работы по расширению области применения принципа соответственных состояний [97, 119].

Нами предложена модифицированная форма выражения зависимостей принципа соответственных состояний для нахождения приближенных значений коэффициентов фугитивности различных газов из графиков  $\lg \gamma - \pi$  при очень высоких значениях приведенных параметров:  $\pi = 50 \div 500$  и  $\tau = 1,5 \div 30,0$  [37]. Из этих графиков были получены величины  $\gamma$  девяти важнейших природных газов в диапазоне температур от 400—700 до 1500 К и давлений 500—10 000 атм [38]. Расчетные данные оказались довольно точными, что подтвердило сопоставление с опубликованными в последнее время новыми экспериментальными измерениями ряда газов, в том числе  $\text{CO}_2$ .

И, наконец, наряду с использованием графических методов — обобщенных диаграмм  $Z - \pi$ ,  $\gamma - \pi$  или  $\lg \gamma - \pi$ , прогнозные оценки свойств реальных газов рассчитывались из эмпирических уравнений [53].

Анализ прогнозных оценок и их сопоставление с опытными данными показывают перспективность использования различных модификаций принципа соответственных состояний для нахождения  $V$ ,  $\gamma$  и других свойств многих газов при  $P$  до 10—20 кбар. Причем лучшие результаты получаются при сопоставлении веществ, близких по составу, строению и величине молекул, параметрам характерных точек.

### Определение факторов сжимаемости

К настоящему времени опубликовано более 20 диаграмм, которые отображают обобщенную зависимость  $Z$  от  $\tau$  и  $\pi$ . По мнению Р. Рида и Т. Шервуда [52], лучшими являются диаграммы Л. Нельсона

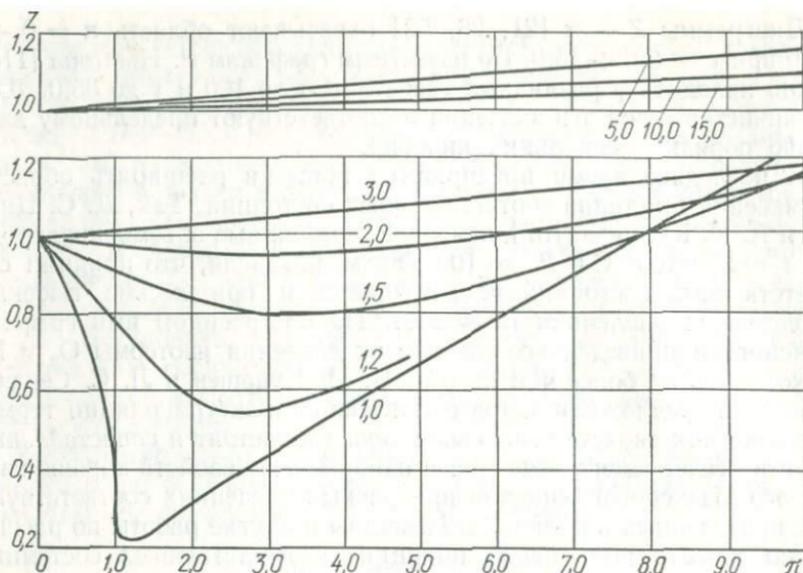


Рис. 6. Обобщенная диаграмма фактора сжимаемости — график  $Z = f(\pi)$  при  $\pi = 0 - 10$  и  $\tau = 1,0 - 15,0$  (Р. Рид и Т. Шервуд [52]).

и Е. Оберта. Две из них в несколько упрощенном виде (без изолиний приведенных объемов и с разреженными кривыми  $Z = f(\pi)$ ) показаны на рис. 6 и 7.

Первая диаграмма соответствует умеренным давлениям ( $\pi = 1 \div 10$ ). Она основана на экспериментальных  $P$ - $V$ - $T$ -данных для 30 газов и позволяет находить значения  $Z$  большинства газов,

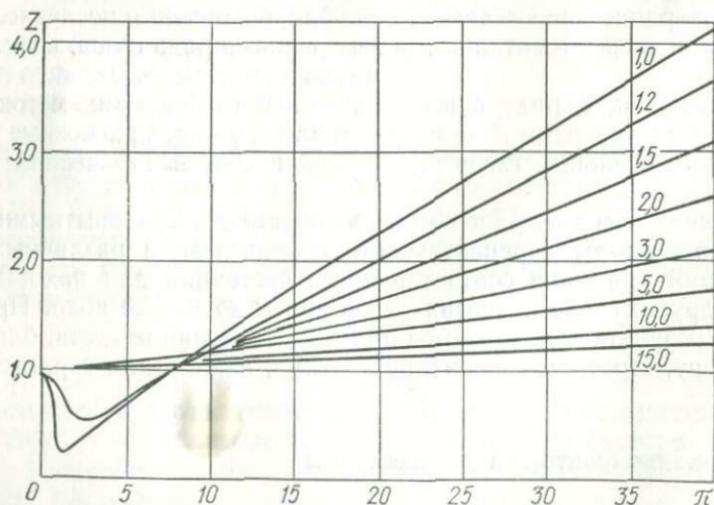


Рис. 7. Обобщенная диаграмма фактора сжимаемости — диаграмма  $Z = f(\pi)$  при  $\pi = 0 - 40$  и  $\tau = 1,0 - 15,0$  (Р. Рид и Т. Шервуд [52]).

за исключением водорода, гелия и аммиака, с максимальным отклонением не более 2,5%.

Вторая диаграмма (рис. 7) охватывает область более высоких давлений ( $\pi = 10 \div 40$ ). Она основана на ограниченном экспериментальном материале и ее точность составляет  $\sim 5\%$  при  $\pi = 10 \div 20$  и  $\tau = 1 \div 3,5$ ; за пределами этой области погрешность может возрастать до 10% у полярных газов.

Нами построена обобщенная диаграмма  $Z - \pi$  в диапазоне приведенных давлений от 50 до 200 и от 200 до 600. Более или менее удовлетворительные результаты (погрешность до 10—15%) получаются при  $\pi = 50-150$  для  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , значения  $Z$  других газов согласуются гораздо хуже, особенно велики отклонения при  $\pi > 100$  у  $CO_2$ ,  $NH_3$  и  $H_2$ . Приведенные диаграммы целесообразно использовать для приближенной оценки сжимаемости газов при  $P$  до 500—1000 бар.

### Нахождение молярных объемов

Прогнозные значения молярных объемов газов при умеренных давлениях можно с достаточной точностью рассчитать из величин фактора сжимаемости  $Z$ .

Другой метод состоит в использовании зависимости  $V$  или  $\alpha$  от  $\pi$ . Предпочтительнее диаграммы  $\alpha - \pi$ , поскольку, как уже говорилось, величина  $\alpha = V_{\text{экс}} - V_{\text{ид}}$  наиболее удобна как для сопоставления и экстраполяции, так и для вычисления коэффициентов фугитивности.

Однако выполненные нами графоаналитические построения с учетом новейших экспериментальных данных о сжимаемости газов при  $P$  до 10 кбар и  $T$  до 700—1800 К показали, что удовлетворительной корреляции между  $\alpha$  различных газов по приведенным параметрам не наблюдается. В то же время кривые  $\alpha = f(\pi)$  многих газов очень похожи и имеют характерный максимум в диапазоне 40—60  $\pi$  при  $\tau \leq 8$ . На этом основании предлагается использовать диаграммы  $\alpha = f(\pi)$  хорошо изученных базисных веществ (азота, двуокиси углерода и, возможно, воды) для нахождения прогнозных расчетных значений  $\alpha_{\text{расч}}$  других газов с последующей корректировкой по экспериментальным данным.

На рис. 8—10 представлена серия графиков  $\alpha - \pi$  базисного вещества азота, построенных на основании принятых значений  $V$

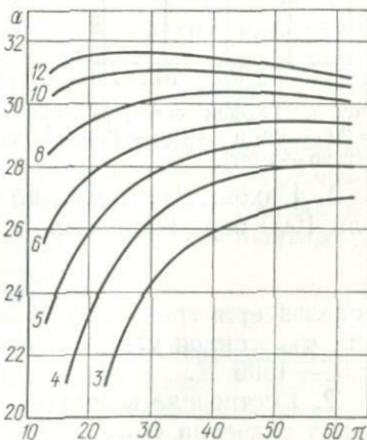


Рис. 8. График  $\alpha = f(\pi)$  при  $\pi = 5 - 60$  и  $\tau = 3 - 12$  (базисное вещество — азот).

и охватывающих широкий диапазон приведенных давлений — от 5 до 600 л. Аналогичные графики были построены и для другого хорошо изученного базисного вещества — двуокиси углерода.

Порядок операций при определении молярных объемов газов при помощи приведенных графиков следующий:

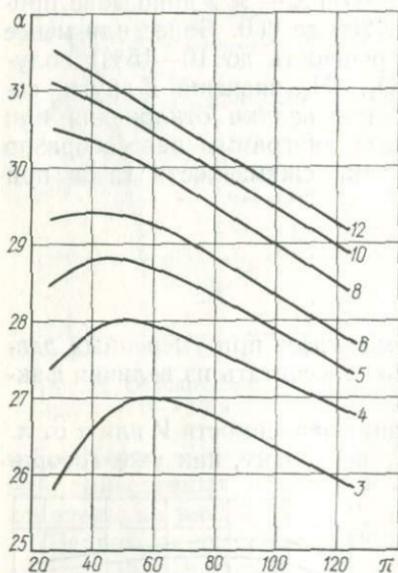


Рис. 9. График  $\alpha = f(\pi)$  при  $\pi = 20 - 120$  и  $\tau = 3 - 12$  (базисное вещество — азот).

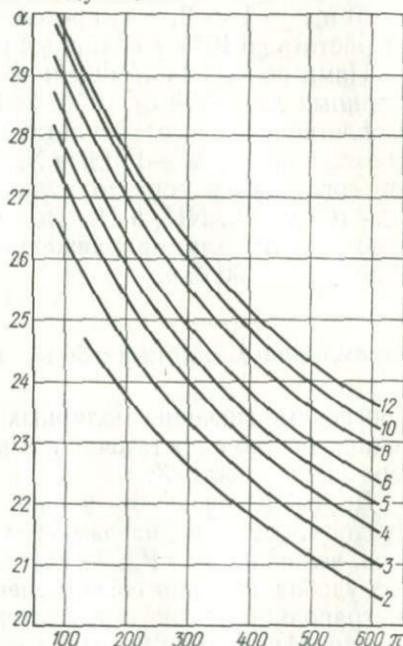


Рис. 10. График  $\alpha = f(\pi)$  при  $\pi = 100 - 600$  и  $\tau = 2 - 12$  (базисное вещество — азот).

1. Нахождение значений  $\alpha_{\text{расч}}$  при  $\pi$ , кратных давлению 500 или 1000 бар. Например, для CO при  $P = 2000$  бар

$$\pi = \frac{P}{P_{\text{кр}}} = \frac{2000}{34,96} = 57,2$$

используется график при  $\pi = 20 - 120$  (рис. 9), из которого находим  $\alpha_{\text{расч}}$  окиси углерода при  $\tau = 3 - 12$ , что отвечает интервалу 399 — 1595 К.

2. Построение вспомогательного графика  $\alpha_{\text{расч}} - T$  для нахождения значений  $\alpha_{\text{расч}}$  при температурах, кратных 50 или 100 К.

3. Сопоставление прогнозных расчетных ( $\alpha_{\text{расч}}$ ) и экспериментальных ( $\alpha_{\text{экс}}$ ) значений и вычисление корректировочных коэффициентов ( $n$ ) и  $\Delta\alpha$

$$n = \frac{\alpha_{\text{экс}}}{\alpha_{\text{расч}}}; \quad \Delta\alpha = \frac{(\alpha_{\text{расч}} - \alpha_{\text{экс}})}{\alpha_{\text{расч}}} \cdot 100\%$$

4. Нахождение зависимости  $n$  от  $T$  и  $P$  в экспериментально изученной области, экстраполяция кривых  $n = f(P)$  и  $n = f(T)$  за пределы этой области (если это возможно).

## 5. Расчет скорректированных ориентировочных значений $\alpha_i$

$$\alpha_i = n \cdot \alpha_{\text{расч.}}$$

6. Согласование и сглаживание экспериментальных и расчетных величин при помощи графиков  $\alpha - P$  и  $\alpha - T$  во всем диапазоне температур и давлений.

## 7. Вычисление молярных объемов.

Рассмотренный метод является эмпирическим. Это, по сути, не обобщенный универсальный метод прогноза, а способ экстраполяции экспериментальных данных. Погрешности экстраполяции определяются не столько ошибками опытных данных, сколько надежностью принятых значений корректировочных коэффициентов за пределами экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области.

Достоинством метода является возможность на основании ограниченного количества экспериментальных измерений (при  $P > 3$ —4 кбар достаточно несколько опытов) находить прогнозные величины молярных объемов при  $P$  до 10—15 кбар с погрешностью 5—10%. Экстраполяция по температуре приводит к несколько большим погрешностям. Однако расхождения почти всегда оказываются значительно меньшими, чем при использовании любого из известных уравнений состояния.

Существенное значение имеет также близость свойств рассматриваемого газа и базисного вещества. Так, наблюдается отличное соответствие прогнозных и экспериментальных значений молярных объемов окиси углерода, свойства которой близки к свойствам базисного азота. В то же время у метана расхождения достигают 7—8%, еще больше расхождения прогнозных и экспериментальных данных у кислорода и аргона.

Для газов со сравнительно высокими критическими температурами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) в качестве базисного вещества лучше использовать  $\text{CO}_2$ , хотя и в таком случае расхождения остаются большими, а точность корректировочных коэффициентов невелика.

## Нахождение коэффициентов фугитивности

На рис. 11—13 приведены графики зависимости коэффициентов фугитивности от приведенного давления, предложенные Р. Ньютоном [110]. При давлениях до 1000—1500 бар расхождения между найденными из графиков и рассчитанными по экспериментальным данным величинами  $\gamma$  различных газов обычно невелики. Сопоставление с новыми опытными данными показывает, что погрешность расчетных величин редко превышает 3—5%.

Нами были построены графики такого типа для диапазона

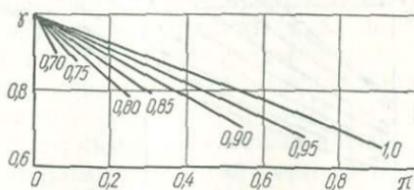


Рис. 11. График  $\gamma = f(\pi)$  при  $\pi = 0,0 - 1,0$  и  $\tau = 0,7 - 1,0$  (М. Г. Гоникберг [10]).

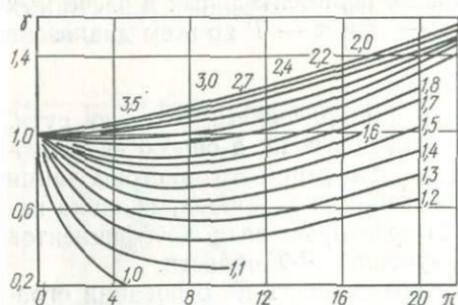


Рис. 12. График  $\gamma = f(\pi)$  при  $\pi = 0 - 22$  и  $\tau = 1,0 - 3,5$  (М. Г. Гоникберг [10]).

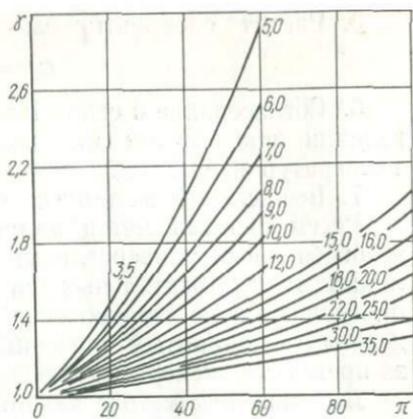


Рис. 13. График  $\gamma = f(\pi)$  при  $\pi = 0 - 100$  и  $\tau = 3,5 - 35,0$  (М. Г. Гоникберг [10]).

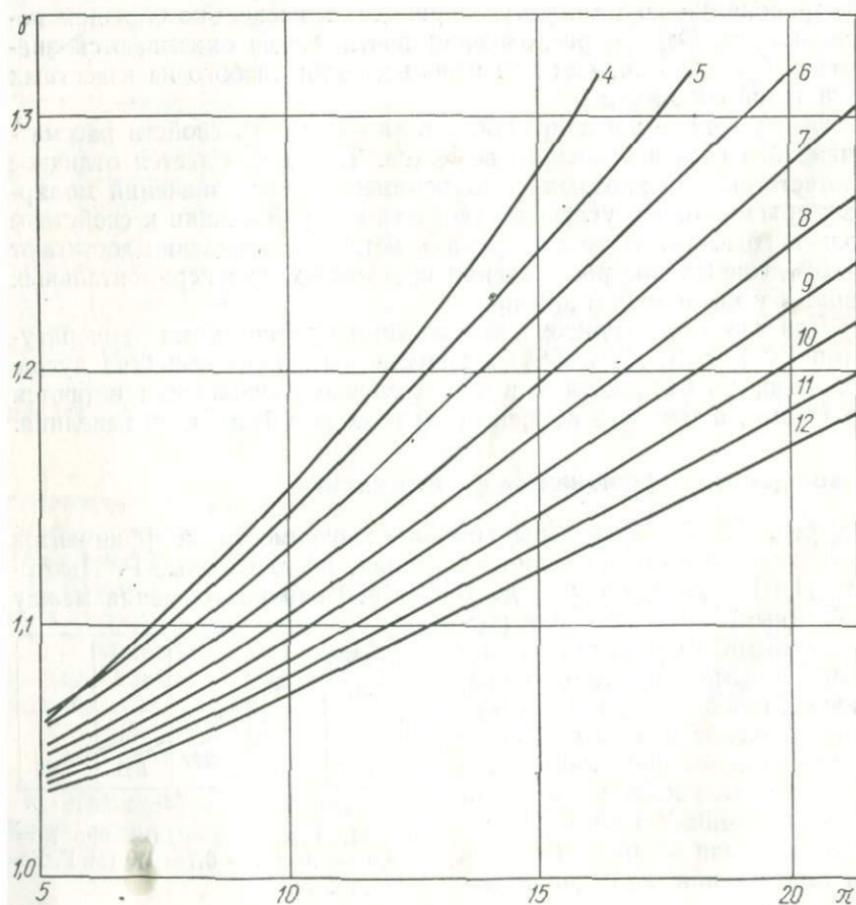


Рис. 14. График  $\gamma = f(\pi)$  при  $\pi = 5 - 20$  и  $\tau = 4 - 12$  (базисное вещество — азот).

низких ( $\pi = 5 \div 20$ ) и умеренных ( $\pi = 5 \div 50$ ) давлений на основании согласованных экспериментальных и теоретических данных о сжимаемости азота (рис. 14, 15). Они близки к графикам Р. Ньютона, однако позволяют с большей точностью определить значения коэффициентов фугитивности  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  и других, близких по свойствам к азоту, газов.

Однако максимальные давления, при которых можно определить значение  $\gamma$  из приведенных графиков, не превышают 2—3 кбар, а для некоторых газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и др.) нет необходимых изотерм ( $\tau < 5$ ) при высоких  $\pi$ .

При построении аналогичных графиков в области более высоких приведенных давлений ( $\pi > 100$ ) возникают значительные трудности, обусловленные крутым изгибом изотерм  $\gamma = f(\pi)$ , что крайне усложняет проведение интерполирования и экстраполирования, а также использование полученных кривых для оценки свойств других газов по принципу соответственных состояний. Аналогичный вид имеют и изотермы при более низких значениях  $\pi$  (20—100), но малых  $\tau$  (2—5), что характерно для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ .

Автором предложена новая форма выражения зависимостей принципа соответственных состояний, которая позволила с достаточной точностью прогнозировать термодинамические свойства ( $\gamma$  и  $G_p$ ) любого реального газа при  $P$  до  $10 \div 15$  кбар и  $T$  до  $1500 \div 2000$  К [37, 40]. Проведенный анализ различных графических построений показал, что наиболее перспективно использование зависимости  $\lg \gamma$  от  $\pi$ . Установлено, что даже при очень высоких давлениях (до  $500 \pi$ ) кривые  $\lg \gamma = f(\pi)$  различных газов практически совпадают (рис. 16). Кроме того, полученные изотермы близки к прямым линиям либо представлены прямыми с одним или двумя небольшими изломами. За основу построения основной диаграммы (рис. 17) взяты экспериментальные и теоретические  $P$ - $V$ - $T$ -данные для азота при  $\tau = 6 \div 30$  и для двуокиси углерода при  $\tau = 1,5 \div 5$ .

Сравнение найденных из этой диаграммы прогнозных значений  $\gamma$  многих газов [38] с экспериментальными данными показало, что расхождения обычно не превышают 5—15% и только для полярных газов в области высоких давлений и сравнительно низких температур (400—700 К) погрешности увеличиваются. Детальнее такие

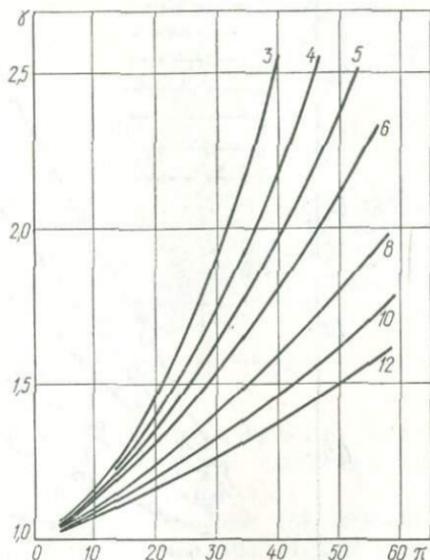


Рис. 15. График  $\gamma = f(\pi)$  при  $\pi = 5 - 50$  и  $\tau = 3 - 12$  (базисное вещество — азот).

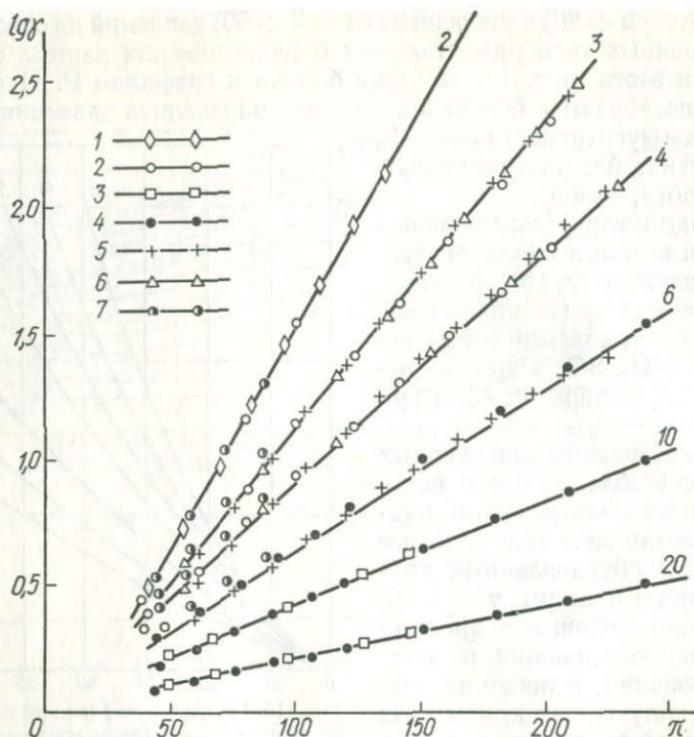


Рис. 16. График  $\lg \gamma = f(\pi)$  при  $\tau = 2 - 20$ , построенный по экспериментальным и расчетным  $P$ - $V$ - $T$ -данным для различных газов:

1 —  $\text{CO}_2$  [68]; 2 —  $\text{O}_2$  [67], 3 —  $\text{H}_2$  [120], 4 —  $\text{N}_2$  [4], 5 —  $\text{N}_2$  [114], 6 —  $\text{N}_2$  [75], 7 —  $\text{CO}$  [28], Ю. П. Мельник [38].

сопоставления приведены при рассмотрении свойств отдельных газов.

В заключение можно дать общие рекомендации по нахождению молярных объемов и коэффициентов фугитивности реальных газов при  $P$  более 500—1000 бар с помощью методов, основанных на принципе соответственных состояний.

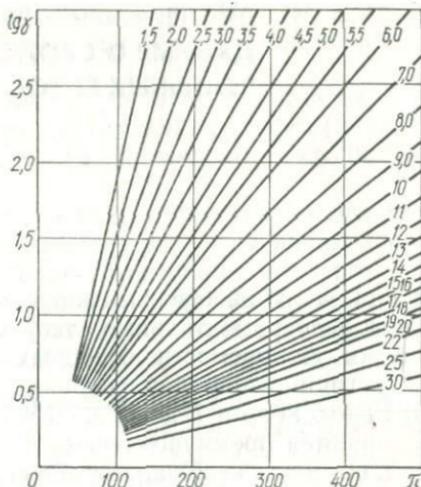
В интервале давлений 500—1500 бар прогнозные величины молярных объемов экспериментально неисследованных газов с достаточной точностью могут быть рассчитаны из факторов сжимаемости (см. рис. 6, 7) или значений  $\alpha$  (см. рис. 8, 9). Последние предпочтительнее в тех случаях, когда свойства рассматриваемого газа и базисного вещества близки. Сравнительно невелики (3—5%) и максимальные погрешности прогнозных значений коэффициентов фугитивности, найденные из графиков  $\gamma - \pi$  (см. рис. 11—15).

При более высоких давлениях экспериментальные данные лучше всякой корреляции. В том случае, если имеются хотя бы ограничен-

Рис. 17. График для нахождения коэффициентов фугитивности различных газов при высоких давлениях ( $\pi = 100 - 500$ ) в диапазоне  $\tau = 1,5 - 30,0$  (Мельник [38]).

ные экспериментальные данные, при  $P > 2$  кбар и  $T > 400$  К, целесообразно использовать их для корректировки прогнозных величин  $\alpha$ , полученных из графиков типа приведенных на рис. 9—10, используя в качестве базисного вещества, свойства которого приближаются к свойствам исследуемого газа. Если экспериментальных данных нет, точность нескорректированных прогнозных величин значительно уменьшается. В таких случаях более надежными могут оказаться прогнозы коэффициентов фугитивности, найденных из предложенных нами диаграмм  $\lg \gamma - \pi$  (см. рис. 16, 17).

Иногда целесообразно провести дополнительное согласование величин  $\alpha$  и  $\gamma$ , полученных из различных диаграмм. Лучше всего для этого подходят графоаналитические методы.



В этой части обобщены, сопоставлены и критически проанализированы экспериментальные, теоретические и различные прогнозные оценки сжимаемости основных газов, составляющих флюидную фазу горных пород в условиях глубинного петрогенезиса при  $P$  до 10—15 кбар и  $T$  до 1000—1500 К. Поскольку прогнозные оценки базируются преимущественно на принципе соответственных состояний, возникла необходимость в систематизации имеющихся сведений об основных параметрах характерных точек. Кроме того, эти данные были дополнены величинами плотности и молярных объемов жидких и твердых «газов» в тройной точке и при абсолютном нуле. Как уже отмечалось, свойства сильно сжатых газов близки к таковым жидкости и приведенные характеристики представляют интерес для сопоставлений.

Мы сочли также целесообразным привести табличные данные о термодинамических константах (энтальпии, энтропии и изобарном потенциале) газов при  $T = 298—1500$  К и атмосферном давлении. Все экспериментальные и табличные данные были приведены к давлению, выраженному в барах (1 атм = 1,013 бар), и температуре, выраженной в градусах Кельвина ( $0^\circ \text{C} = 273,16 \text{ K}$ ).

Универсальная газовая постоянная принята равной  $R = 83,143 \text{ (см}^3 \cdot \text{бар) / (град} \cdot \text{моль)}$ , термохимические константы выражены в ккал/моль и кал/ (град · моль). Газы рассматриваются в такой последовательности: одноатомные (Ar), двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ), молекулы, состоящие из неодинаковых атомов, в формульном порядке ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ).

### **ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ХАРАКТЕРНЫХ ТОЧЕК**

При выборе приведенных в табл. 5 величин температуры, давления и плотности газов в так называемых характерных точках использовались в основном изданные в последние годы Государственным комитетом стандартов СССР монографии, некоторые оригинальные публикации и справочники [6—8, 29—31, 57—58, 82]. Наиболее полно представлены данные о параметрах критической точки и нормальной точки кипения, или сублимации. Параметры тройной точки и особенно плотность при 0 К для многих газов получены путем

экстраполяции или их вообще нельзя определить. Поэтому в отдельных случаях проведена графическая экстраполяция плотности в область низких температур.

**Аргон** относится к наиболее полно изученным газам, исчерпывающие сведения о его свойствах при низких температурах (характеристики точек и данные о сжимаемости) приведены в сводке под ред. В. А. Рабиновича [58].

**Водород.** В табл. 5 приведены характеристики так называемого нормального водорода, несколько отличающегося от параводорода [14]. Эти различия проявляются только при низких температурах: критическая температура нормального водорода 33,24, а параводорода 32,99 К. При расчетах  $P$ - $V$ - $T$ -свойств водорода на основании принципа соответственных состояний обычно используются скорректированные критические параметры нормального водорода:  $T_{кр}^* = T_{кр} + 8 = 41,2$  К и  $P_{кр}^* = P_{кр} + 8 = 21$  бар. Плотность водорода при  $T = 4,2$  равна 0,0890, а при  $T = 1,25$  К — 0,0893 г/см<sup>3</sup> [31]; принятое значение  $\rho_{тв} = 0,089$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 0$  К не должно иметь погрешности более 0,5%.

**Азот.** Параметры характерных точек N<sub>2</sub>, приводимые в литературе, очень близки между собой. Плотность твердого азота экспериментально измерена в интервале температур 63,14—20,66 К и равна 0,947—1,026 г/см<sup>3</sup> [29]; значение  $\rho = 1,137$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 0$  К вычислено.

**Кислород** также изучен достаточно хорошо, однако нам не удалось найти опубликованных данных о плотности твердого O<sub>2</sub> в тройной точке, поэтому  $\rho_{тв} = 1,33$  г/см<sup>3</sup> найдено из  $\Delta V_{ж \rightarrow тв} = 0,82$  см<sup>3</sup>/моль [29]. Экспериментально измеренная плотность твердого кислорода при  $T = 20,66$  К равна 1,425, значение  $\rho = 1,568$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 0$  К вычислено.

**Метан.** В. Г. Манжелий и др. [31] опубликовали рекомендованные значения плотности кристаллических «газов» в равновесии с паром. Экстраполяция  $\rho_{сн_4}$  от 89—10<sup>3</sup> до  $T = 0$  К дает значение 0,526 г/см<sup>3</sup>. Другие характеристики метана получены экспериментально и приводятся во многих сводках.

**Оксид углерода.** Наименее точны данные о плотности твердой СО. В сводке М. П. Малкова [29] приведены только величины  $\rho_{тв} = 0,929$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 65$  К и 1,0288 г/см<sup>3</sup> при  $T = 21,6$  К. Причем они относятся к различным полиморфным модификациям ( $\alpha$  и  $\beta$ ), что затрудняет экстраполяцию. Поэтому приведенные значения плотности СО<sub>тв</sub> являются ориентировочными.

**Двуокись углерода.** Исчерпывающие данные о свойствах СО<sub>2</sub> приведены в монографии В. В. Алтунина [1], откуда и взяты рекомендованные табличные параметры характерных точек.

**Вода.** Определенные трудности возникли при оценке плотности льда при  $T = 0$  К. В обобщающей монографии Д. Эйзенберга и В. Кауцмана [82] приведены рентгенографические измерения плотности льда при  $T = 263$ —93 К и данные об объемном расширении при  $T = 260$ —20 К, которые плохо согласуются между собой. Поэтому

## Основные параметры характерных точек индивидуальных газов

Характерная точка	Обозначение	Размерность	Индивидуальные газы				Смеси							
			Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
Критическая	$T_{кр}$	К	150,86	33,24	126,25	154,78	190,6	132,92	304,20	324,5	647,28	373,46	405,6	430,7
	$P_{кр}$	бар	48,98	12,98	33,96	50,45	46,2	34,96	73,83	82,5	221,2	90,0	112,9	78,8
	$\rho_{кр}$	г/см <sup>3</sup>	0,535	0,031	0,304	0,43	0,162	0,30	0,468	0,42	0,318	0,344	0,239	0,524
	$V_{кр}$	см <sup>3</sup> /моль	74,67	65,03	92,15	74,4	99,03	93,06	94,04	86,8	56,69	99,1	72,5	122,3
Нормальная кипения, или сублимации	$T_{н.т.к}$	К	87,28	20,40	77,35	90,16	111,6	81,61	194,68 ***	188,0	373,16	212,97	239,76	263,14
	$P_{н.т.к}$	бар	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013	1,013
	$\rho_{н.т.к}^ж$	г/см <sup>3</sup>	1,393	0,071	0,807	1,142	0,424	0,790	1,563	1,188	0,959	0,915	0,681	1,458
	$V_{н.т.к}^ж$	см <sup>3</sup> /моль	28,68	28,56	34,71	28,02	37,84	35,46	28,16	30,69	37,25	37,25	25,03	43,94
Тройная	$T_0$	К	83,87	13,96	69,15	54,35	90,66	68,15	216,58	160,0 ****	273,16	190,1 ****	195,42	200,0 ****
	$P_0$	бар	0,69	0,071	0,125	0,0015	0,115	0,152	6,179	—	0,0061	—	0,061	—
	$\rho_0^ж$	г/см <sup>3</sup>	1,414	0,077	0,865	1,288	0,454 *	0,846	1,178	1,253	1,000	0,999	~0,734 *	1,596
	$V_0^ж$	см <sup>3</sup> /моль	28,25	26,10	32,38	24,84	35,37 *	33,11	37,36	29,11	18,01	34,13	23,20	40,14
	$\rho_0^{ТВ}$	г/см <sup>3</sup>	1,618	0,087	0,947	1,33 **	0,487	~0,92 *	1,501	1,430	0,917	1,091	0,822	1,832
	$V_0^{ТВ}$	см <sup>3</sup> /моль	24,69	23,25	29,58	~24,0 **	32,94	~30,4 *	29,32	25,49	19,65	31,24	20,72	34,97
Кристалл при $T = 0$ К и $P = 1$ бар	$\rho_T^{ТВ} = 0$ К	г/см <sup>3</sup>	1,771	0,089	1,137	1,568	0,526 *	~1,03 *	1,710	—	~0,94*	—	~0,865 *	—
	$V_T^{ТВ} = 0$ К	см <sup>3</sup> /моль	22,56	22,65	24,64	20,41	30,50	~27,2	25,74	—	~19,16	—	~19,69 *	—
Молекулярный вес	M	г/моль	39,948	2,016	28,013	31,999	16,043	28,010	44,010	36,461	18,015	34,080	17,031	64,063
Литературный источник	—	—	[58]	[14, 29, 31, 57]	[6, 29]	[6, 29]	[6, 29, 31]	[29]	[1]	[57, 129]	[6, 82]	[29, 129]	[6, 29, 31]	[29, 129]

Примечание. Давление пересчитано на бары.

- \* Экстраполяция.
- \*\* Рассчитанные данные.
- \*\*\* Точка сублимации.
- \*\*\*\* Точка плавления.

значение  $\rho_{ТВ} = 1,03$  г/см<sup>3</sup> при  $T = 0$  К является приближенным.

**Аммиак.** Значения плотности жидкого аммиака в тройной точке получены путем экстраполяции кривой  $V_{ж} = f(T)$  при температуре 240—200 до 195,42 К (линия насыщения) [6]. Плотность твердого аммиака при абсолютном нуле также определена экстраполяцией данных В. Г. Манжелий и др. [31]. Остальные величины взяты из справочников.

**Хлористый водород, сероводород и двуокись серы** принадлежат к числу наименее изученных газов, их плотность измерена только при температурах несколько ниже точки плавления [109]. Экстраполяция этих данных до 0 К ведет к большим погрешностям.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПРИ $P = 1$ БАР И $T = 298-1500$ К

Таблицы приращений энтальпии ( $H_T - H_{298}$ , ккал/моль), энтропии ( $S_T^0$ , кал/(град · моль)), энтальпии ( $\Delta H_T^0$ , ккал/моль) и изобарного потенциала ( $\Delta G_T^0$ , ккал/моль) образования газов из простых веществ приведены по известной сводке Р. Роби и Д. Уальдбаума [118]. Для аргона в указанной работе данных нет, поэтому константы взяты из справочника [60], причем приращения энтальпии были пересчитаны согласно соотношению

$$H_T - H_{298} = (H_T - H_0) - (H_{298} - H_0).$$

Приращения энтальпии газов ( $H_T - H_{298}$ , ккал/моль)

T, K	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
298	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
400	0,51	0,71	0,71	0,72	0,92	0,71	0,96	0,71	0,83	0,85	0,88	1,02
450	0,76	1,06	1,06	1,09	1,42	1,06	1,46	1,06	1,24	1,28	1,34	1,55
500	1,00	1,41	1,41	1,46	1,96	1,42	1,99	1,41	1,66	1,72	1,82	2,09
550	1,25	1,76	1,77	1,83	2,53	1,78	2,53	1,76	2,09	2,17	2,31	2,66
600	1,50	2,11	2,13	2,21	3,14	2,14	3,09	2,11	2,52	2,63	2,83	3,24
650	1,75	2,46	2,49	2,59	3,78	2,50	3,66	2,46	2,96	3,10	3,36	3,83
700	2,00	2,81	2,85	2,98	4,45	2,87	4,25	2,82	3,40	3,58	3,91	4,44
750	2,25	3,16	3,22	3,37	5,16	3,25	4,85	3,18	3,85	4,07	4,47	5,05
800	2,50	3,51	3,60	3,79	5,90	3,63	5,45	3,55	4,31	4,58	5,05	5,68
850	2,75	3,87	3,98	4,20	6,66	4,01	6,07	3,91	4,77	5,09	5,65	6,31
900	2,99	4,23	4,36	4,60	7,46	4,40	6,70	4,28	5,25	5,61	6,27	6,94
950	3,24	4,59	4,75	5,01	8,28	4,79	7,34	4,65	5,73	6,14	6,90	7,58
1000	3,49	4,94	5,13	5,43	9,13	5,18	7,98	5,03	6,22	6,69	7,54	8,23
1050	3,74	5,30	5,52	5,85	10,00	5,58	8,64	5,41	6,71	7,24	8,20	8,89
1100	3,98	5,67	5,92	6,27	10,89	5,98	9,30	5,79	7,22	7,80	8,87	9,55
1150	4,23	6,04	6,32	6,69	11,80	6,38	9,96	6,17	7,73	8,37	9,56	10,21
1200	4,48	6,40	6,72	7,11	12,73	6,79	10,63	6,57	8,25	8,94	10,26	10,88
1250	4,73	6,78	7,13	7,54	13,68	7,20	11,31	6,96	8,77	9,52	10,97	11,55
1300	4,98	7,16	7,53	7,97	14,65	7,62	11,99	7,36	9,31	10,11	11,70	12,22
1350	5,23	7,54	7,94	8,40	15,64	8,04	12,68	7,76	9,85	10,70	12,43	12,89
1400	5,48	7,91	8,35	8,84	16,64	8,45	13,36	8,16	10,40	11,31	13,18	13,57
1450	5,73	8,29	8,77	9,28	17,65	8,87	14,06	8,56	10,95	11,92	13,93	14,25
1500	5,97	8,68	9,18	9,71	18,68	9,29	14,75	8,97	11,51	12,53	14,70	14,93

Энтропии газов  $S_T^*$ , кал/(град·моль)

T, K	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
298	36,98	31,19	45,77	49,01	44,49	47,22	51,06	44,65	45,11	49,16	45,97	59,30
400	38,44	33,25	47,82	51,08	47,14	49,27	53,82	46,69	47,49	51,61	48,51	62,22
450	39,03	34,07	48,64	51,94	48,53	50,11	55,02	47,52	48,45	52,62	49,60	63,47
500	39,55	34,81	49,39	52,71	49,45	50,85	56,11	48,25	49,33	53,54	50,60	64,62
550	40,02	35,48	50,07	53,43	50,54	51,53	57,13	48,92	50,13	54,39	51,54	65,70
600	40,46	36,08	50,69	54,09	51,61	52,16	58,11	49,53	50,89	55,20	52,43	66,71
650	40,86	36,65	51,27	54,71	52,62	52,74	59,03	50,06	51,59	55,96	53,28	67,66
700	41,22	37,17	51,81	55,30	53,62	53,29	59,90	50,63	52,25	56,67	54,10	68,56
750	41,56	37,66	52,32	55,81	54,59	53,81	60,72	51,12	52,87	57,35	54,88	69,41
800	41,89	38,11	52,80	56,35	55,55	54,30	61,51	51,60	53,46	58,00	55,63	70,21
850	42,19	38,55	53,26	56,78	56,48	54,76	62,26	52,04	54,02	58,62	56,35	70,97
900	42,47	38,95	53,69	57,31	57,38	55,20	62,98	52,46	54,57	59,22	57,05	71,70
950	42,74	39,34	54,11	57,75	58,27	55,61	63,67	52,86	55,09	59,80	57,73	72,39
1000	42,99	39,70	54,51	58,18	59,14	56,03	64,33	53,25	55,59	60,35	58,40	73,06
1050	43,23	40,05	54,89	58,59	59,99	56,42	64,97	53,62	56,07	60,89	59,04	73,70
1100	43,47	40,39	55,26	58,98	60,82	56,79	65,58	53,98	56,54	61,41	59,67	74,31
1150	43,69	40,72	55,62	59,36	61,63	57,15	66,17	54,32	56,99	61,91	60,22	74,90
1200	43,90	41,03	55,96	59,72	62,42	57,50	66,74	54,65	57,44	62,40	60,87	75,47
1250	44,10	41,34	56,29	60,07	63,19	57,83	67,29	54,97	57,87	62,88	61,45	76,01
1300	44,30	41,63	56,60	60,41	63,96	58,16	67,83	55,28	58,29	63,34	62,02	76,54
1350	44,49	41,92	56,91	60,73	64,70	58,47	68,35	55,58	58,70	63,79	62,58	77,05
1400	44,67	42,19	57,21	61,05	65,43	58,77	68,85	55,88	59,09	64,23	63,12	77,54
1450	44,84	42,46	57,50	61,35	66,14	59,06	69,33	56,16	59,48	64,65	63,65	78,04
1500	45,01	42,72	57,78	61,65	66,84	59,35	69,80	56,43	59,86	65,07	64,17	78,54

Энтальпии образования газов ( $\Delta H_T^\circ$ , ккал/моль)

T, K	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
298	0,00	0,00	0,00	0,00	-17,88	-26,42	-94,05	-22,06	-57,80	-4,93	-11,02	-70,94
400	0,00	0,00	0,00	0,00	-18,62	-26,32	-94,07	-22,13	-58,04	-5,90	-11,55	-71,76
450	0,00	0,00	0,00	0,00	-18,97	-26,31	-94,08	-22,17	-58,15	-6,31	-11,79	-72,08
500	0,00	0,00	0,00	0,00	-19,30	-26,30	-94,09	-22,21	-58,28	-6,67	-12,02	-72,36
550	0,00	0,00	0,00	0,00	-19,61	-26,31	-94,10	-22,25	-58,39	-7,00	-12,21	-72,60
600	0,00	0,00	0,00	0,00	-19,90	-26,33	-94,12	-22,29	-58,50	-7,31	-12,41	-72,82
650	0,00	0,00	0,00	0,00	-20,16	-26,37	-94,14	-22,33	-58,60	-7,60	-12,58	-73,02
700	0,00	0,00	0,00	0,00	-20,41	-26,41	-94,17	-22,37	-58,71	-7,86	-12,75	-73,20
750	0,00	0,00	0,00	0,00	-20,63	-26,46	-94,19	-22,40	-58,81	-8,11	-12,90	-73,36
800	0,00	0,00	0,00	0,00	-20,84	-26,51	-94,22	-22,44	-58,90	-8,34	-13,04	-73,50
850	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,03	-26,57	-94,25	-22,47	-59,00	-8,55	-13,16	-73,62
900	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,19	-26,64	-94,27	-22,50	-59,08	-8,74	-13,27	-73,72
950	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,34	-26,70	-94,30	-22,53	-59,16	-8,91	-13,37	-73,80
1000	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,47	-26,77	-94,32	-22,56	-59,24	-9,06	-13,46	-73,86
1050	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,58	-26,84	-94,35	-22,59	-59,31	-9,19	-13,54	-73,90
1100	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,68	-26,91	-94,37	-22,61	-59,39	-9,30	-13,61	-73,93
1150	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,76	-26,98	-94,40	-22,63	-59,46	-9,40	-13,67	-73,95
1200	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,84	-27,06	-94,42	-22,65	-59,52	-9,49	-13,73	-73,96
1250	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,91	-27,14	-94,44	-22,67	-59,57	-9,57	-13,77	-73,97
1300	0,00	0,00	0,00	0,00	-21,96	-27,22	-94,47	-22,69	-59,63	-9,64	-13,81	-73,97
1350	0,00	0,00	0,00	0,00	-22,00	-27,30	-94,49	-22,70	-59,68	-9,70	-13,84	-73,97
1400	0,00	0,00	0,00	0,00	-22,04	-27,38	-94,51	-22,72	-59,73	-9,75	-13,87	-73,96
1450	0,00	0,00	0,00	0,00	-22,07	-27,46	-94,54	-22,73	-59,78	-9,79	-13,89	-73,95
1500	0,00	0,00	0,00	0,00	-22,09	-27,54	-94,56	-22,74	-59,82	-9,82	-13,91	-73,93

Изобарные потенциалы образования газов ( $\Delta G_T^\circ$ , ккал/моль)

T, K	Ar	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
298	0,00	0,00	0,00	0,00	-12,13	-32,78	-94,26	-22,78	-54,64	-8,02	-3,95	-71,75
400	0,00	0,00	0,00	0,00	-10,05	-34,97	-94,33	-23,01	-53,52	-8,98	-1,45	-71,96
450	0,00	0,00	0,00	0,00	-8,95	-36,05	-94,36	-23,11	-52,95	-9,35	-0,17	-71,95
500	0,00	0,00	0,00	0,00	-7,82	-37,14	-94,39	-23,22	-52,36	-9,67	1,14	-71,94
550	0,00	0,00	0,00	0,00	-6,66	-38,23	-94,42	-23,32	-51,77	-9,95	2,46	-71,88
600	0,00	0,00	0,00	0,00	-5,47	-39,31	-94,45	-23,42	-51,16	-10,20	3,80	-71,81
650	0,00	0,00	0,00	0,00	-4,25	-40,40	-94,48	-23,51	-50,55	-10,43	5,16	-71,72
700	0,00	0,00	0,00	0,00	-3,02	-41,47	-94,50	-23,60	-49,92	-10,64	6,54	-71,61
750	0,00	0,00	0,00	0,00	-1,77	-42,54	-94,52	-23,68	-49,28	-12,79	7,92	-73,44
800	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,51	-43,61	-94,54	-23,77	-48,64	-12,22	9,31	-72,58
850	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	-44,68	-94,56	-23,86	-48,00	-11,64	10,71	-71,72
900	0,00	0,00	0,00	0,00	2,06	-45,74	-94,58	-23,94	-47,35	-11,06	12,12	-70,86
950	0,00	0,00	0,00	0,00	3,35	-46,80	-94,60	-24,01	-46,70	-10,48	13,53	-69,97
1000	0,00	0,00	0,00	0,00	4,65	-47,85	-94,61	-24,09	-46,04	-9,90	14,95	-69,08
1050	0,00	0,00	0,00	0,00	5,96	-48,91	-94,62	-24,16	-45,38	-9,31	16,38	-68,20
1100	0,00	0,00	0,00	0,00	7,28	-49,96	-94,64	-24,24	-44,71	-8,73	17,80	-67,33
1150	0,00	0,00	0,00	0,00	8,60	-51,00	-94,65	-24,32	-44,04	-8,14	19,23	-66,46
1200	0,00	0,00	0,00	0,00	9,92	-52,04	-94,66	-24,39	-43,37	-7,55	20,66	-65,59
1250	0,00	0,00	0,00	0,00	11,24	-53,08	-94,67	-24,46	-42,70	-6,96	22,09	-64,72
1300	0,00	0,00	0,00	0,00	12,57	-54,12	-94,68	-24,54	-42,03	-6,37	23,53	-63,85
1350	0,00	0,00	0,00	0,00	13,90	-55,15	-94,68	-24,61	-41,35	-5,79	24,97	-62,98
1400	0,00	0,00	0,00	0,00	15,23	-56,18	-94,69	-24,68	-40,66	-5,20	26,40	-62,12
1450	0,00	0,00	0,00	0,00	16,56	-57,21	-94,70	-24,74	-39,98	-4,61	27,84	-61,28
1500	0,00	0,00	0,00	0,00	17,89	-58,24	-94,70	-24,81	-39,30	-4,01	29,28	-60,48

Значения всех констант при температурах, кратных 50 К, находились путем графической интерполяции. Полученные величины округлялись до второго знака после запятой (табл. 6—9).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ О СЖИМАЕМОСТИ И ФУГИТИВНОСТИ ГАЗОВ

В этом разделе рассмотрены экспериментальные  $P$ - $V$ - $T$ -данные и вычисленные на их основе значения коэффициентов фугитивности, причем основное внимание уделено измерениям при давлениях более 500—1000 бар. Экспериментальные данные сопоставлены с расчетными, базирующимися как на различных эмпирических уравнениях состояния, так и на теоретических уравнениях, учитывающих потенциал межмолекулярного взаимодействия. Для экстраполяции и прогноза широко используются различные модификации принципа соответственных состояний.

В конечном итоге рекомендуемые табличные значения молярных объемов и коэффициентов фугитивности в большинстве случаев были получены путем комбинирования экспериментальных, расчетных и прогнозных данных, их согласования между собой, корректировки и сглаживания. Основным методом был графический, а наиболее удобной величиной — так называемая первая корректировочная функция

$$\alpha = V_{\text{экс}} - V_{\text{ид.}}$$

Какие-либо аналитические выражения для зависимостей  $\alpha = f(P, T)$ ,  $V = f(P, T)$  или  $\gamma = f(P, T)$  не выводились, и величины  $\alpha$ , по которым затем вычислялись значения  $V$ , находились непосредственно из графиков — изобар  $\alpha = f(T)$ . Последние предварительно сглаживались по изотермам  $\alpha = f(P)$ . Особенности обработки экспериментальных данных, экстраполяции и согласования детально рассмотрены для каждого индивидуального газа с указанием фактических и предполагаемых погрешностей.

Кроме того, здесь систематизированы также имеющиеся экспериментальные данные о зависимости температуры плавления некоторых газов от давления. Относительно других газов, для которых таких данных нет, высказаны предположения о вероятном агрегатном состоянии при умеренных температурах (400—500 К) и высоких давлениях.

#### Аргон — Ar

Кривая плавления аргона изучена в довольно широком диапазоне температур и давлений. Детальный обзор многочисленных экспериментальных работ по исследованию зависимости температуры плавления Ar от давления приведен в сводке под редакцией В. А. Рабиновича [58]. К наиболее точным относятся измерения У. Харди,

Р. Кроуфорда и У. Даниэлса в интервале давлений 0,59—11,42 кбар ( $T = 97,8—273,0$  К); для аналитического описания опытных данных использовано модифицированное уравнение Симона

$$P_{пл} = 4,99313 (T - 30,179)^{1,43057} - 1484,94.$$

Учитывая то, что это уравнение отображает экспериментальные данные со средней квадратической погрешностью 0,65 бар, экстраполяция до давления 15 кбар вряд ли приведет к ошибке больше чем несколько десятков бар (рис. 18).

Сжимаемость газообразного аргона при  $P \leq 1000$  бар изучалась неоднократно, хотя в большей части работ температуры не превышали 200—400° С. Подробный обзор этих работ за период с 1901 по 1969 г. дан в уже отмеченной сводке, содержащей таблицы рекомендуемых значений термодинамических свойств Ag при  $T$  до 1300 К и  $P$  до 1000 бар включительно.

При более высоких давлениях экспериментальные данные были получены только в последнее время и в справочники и обзорные монографии не вошли.

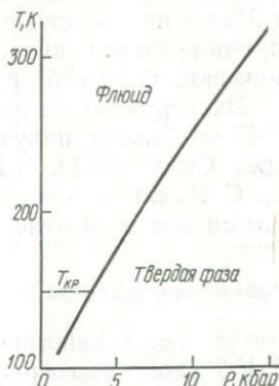


Рис. 18.  $P$ - $T$ -кривая плавления аргона, рассчитанная по модифицированному уравнению Симона [58].

### Экспериментальные данные

При давлениях до 1000 бар в сводке [58] приведены удельные объемы аргона, опубликованные в Международных таблицах термодинамических свойств и основанные на хорошо согласующихся расчетных и экспериментальных данных. Поскольку эти таблицы ограничены температурой 1100 К, для интервала 1150—1300 К приведены данные А. А. Вассермана и др. [7].

Экспериментальные данные о сжимаемости аргона при более высоких давлениях получены только в последнее время. А. Михельс с соавторами [107] измерил плотность Ag при  $t$  до 150° С и  $P$  до 2149—2194 атм. В 1967 г. Е. В. Поляков и Д. С. Циклис [48] опубликовали результаты экспериментального изучения сжимаемости аргона методом вытеснения в интервале температур 100—400 С и  $P$  от 1500 до 8000—10 000 атм. Для обработки данных использовано уравнение Тэйта

$$V = V_0 \left[ 1 - C \ln \frac{B + P}{B + P_0} \right],$$

где  $C = 0,1597$ , а  $B$  зависит от температуры.

По этому уравнению были рассчитаны молярные объемы аргона при  $P$  до 12 000 атм и  $t = 100—400$ ° С, начиная с  $P_0 = 3000$  атм (средняя погрешность  $\sim 0,3\%$ ).

Впоследствии Е. В. Поляков и Д. С. Циклис [50] рассчитали отношение фугитивностей  $f/f_0$  при  $P = 3-12$  кбар и тех же температурах. Начало отсчета ( $f/f_0 = 1$ ) также с  $P_0 = 3000$  атм. Авторы отмечают сравнительно невысокую точность полученных экспериментальных данных в области  $P = 1500 - 2500$  атм (погрешность 1,5%) и их расхождение с данными сводки Ф. Дина [88] и по этой причине ставят под сомнение целесообразность расчета термодинамических функций от стандартного состояния ( $P_0 = 1$  атм).

Экспериментальные данные о сжимаемости аргона в той же  $P-T$  области получили в 1969 г. С. Робертсон, С. Бэбб и Дж. Скотт [117]. Расхождения с данными Е. В. Полякова и Д. С. Циклиса достигают 3%, что объясняется недостаточной чистотой аргона и менее точной измерительной аппаратурой.

### Расчетные данные

Ранее не предпринималось попыток дать прогнозную оценку  $P-V-T$  свойств Ar и рассчитать величины коэффициента фугитивности и изобарного потенциала за пределами экспериментально изученной области. Некоторое исключение составляет лишь экстраполяция  $V_{Ar}$  при давлениях от 10 000 до 12 000 атм по уравнению Тэйта при  $t \leq 400^\circ\text{C}$ . Использование этого уравнения при более высоких температурах ведет к большим погрешностям, поскольку неизвестна зависимость  $V_0$  и  $B$  от  $T$ . Графическая экстраполяция кривых  $V_0 = f(T)$  и  $B = f(T)$  до 1200—1500 К ведет к неопределенности порядка  $\pm 15$  см<sup>3</sup>/моль ( $V_0$ ) и  $\pm 500$  ( $B$ ), суммарная погрешность прогнозных величин  $V_{Ar}$  может возрасти до 30—50%, а  $\gamma_{Ar}$  еще больше.

Другой путь прогноза основан на принципе соответственных состояний — из кривых  $\alpha - \pi$  или  $\gamma - \pi$ . Однако свойства аргона и базисного азота отличаются (см. табл. 5), что ведет к необходимости вводить корректировочные коэффициенты. Полученные этим методом величины  $\alpha$  и  $V$  аргона требуют критического рассмотрения и сопоставления с экспериментальными данными.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

В экспериментально изученной  $P-T$ -области необходимо согласовать табличные данные при  $P \leq 1000$  бар [58] с результатами измерений при более высоких давлениях.

Данные Е. В. Полякова и Д. С. Циклиса после интерполирования (с целью перехода к температурам, кратным 50 К) и экстраполяции от 673 до 700 К можно согласовать с табличными данными, если провести сглаживание кривых  $\alpha = f(P)$  на графиках типа приведенных на рис. 19. Расхождения между согласованными сглаженными величинами  $\alpha$  (кривая 3) и экспериментальными данными увеличиваются с ростом температуры в среднем от 0,14% при

$T = 400$  К до 1,0% при 700 К. Однако из графика видно, что в экспериментальных данных, даже обработанных по уравнению Тэйта (при  $P > 3$  кбар), наблюдается значительный разброс. Кроме того, как уже отмечалось при рассмотрении экспериментальных данных, измерения при  $P = 1500-2500$  атм не отличались большой точностью.

Сопоставление сглаженных значений  $\alpha_{Ar}$ , рассчитанных по экспериментальным данным и полученным на основании принципа соответственных состояний (табл. 10), показало, что при высоких давлениях ( $P = 4-10$  кбар) наблюдаются значительные расхождения  $\Delta\alpha$  от 15,3 до 18,7%, которые увеличиваются с увеличением температуры, но мало зависят от давления. Таким образом, можно с достаточной точностью определить  $\alpha$  и, следовательно, молярные объемы аргона из соотношения

$$V_{Ar} = n \cdot \alpha_{расч} + V_{теор},$$

где  $n$  — корректировочный коэффициент, зависящий от температуры (рис. 20).

При давлениях до 4 кбар величины  $\Delta\alpha$  и  $n$  зависят и от температуры, что усложняет прогноз и требует дополнительного согласования с экспериментальными данными.

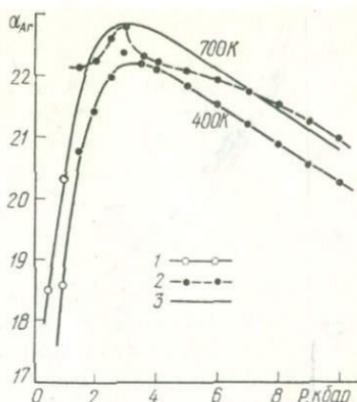


Рис. 19. Согласование экспериментальных данных ( $\alpha_{Ar}$ ) при  $P = 0,5-10,0$  кбар:

1 — рассчитано по табличным данным  $V_{Ar}$  [58]; 2 — рассчитано по экспериментальным данным Е. В. Полякова и Д. С. Циклиса [48]; 3 — сглаженная кривая.

Таблица 10

Экспериментальные (сглаженные) и вычисленные значения  $\alpha_{Ar}$  ( $см^3/моль$ ) при  $P = 4-10$  кбар и  $T = 400-700$  К

$P$ , кбар	400			500			600			700		
	$\alpha_{экс}$	$\alpha_{расч}$	$\Delta\alpha, \%$									
4	22,15	26,22	15,52	22,35	26,90	16,91	22,55	27,46	17,88	22,70	27,92	18,70
5	21,85	25,82	15,34	22,09	26,48	16,58	22,30	27,08	17,65	22,45	27,47	18,27
6	21,55	25,54	15,62	21,77	26,16	16,78	21,98	26,70	17,68	22,15	27,16	18,45
7	21,20	25,25	16,04	21,45	25,81	16,89	21,66	26,32	17,70	21,80	26,75	18,50
8	20,90	24,87	16,00	21,14	25,41	16,80	21,34	25,88	17,54	21,50	26,28	18,19
9	20,57	24,48	15,93	20,82	25,00	16,72	21,02	25,48	17,50	21,17	25,90	18,26
10	20,27	24,15	16,07	20,50	24,68	16,94	20,70	25,16	17,72	20,85	25,55	18,40
$\Delta\alpha_{ср}$	—	—	15,79	—	—	16,80	—	—	17,67	—	—	18,40

**Термодинамические свойства Ar  
при  $P = 500\text{—}15\ 000$  бар и  
 $T = 400\text{—}1500$  К**

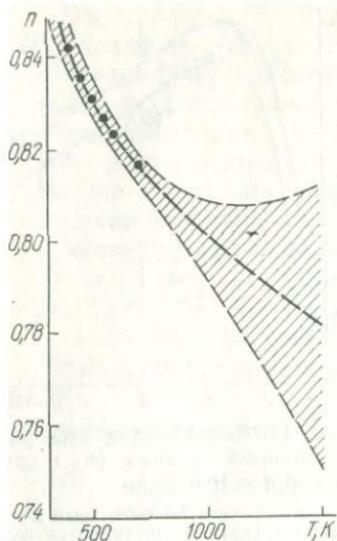


Рис. 20. Зависимость корректировочного коэффициента  $n$  (при  $P = 4\text{—}15$  кбар) от температуры (пунктиром обозначена экстраполяция); область неопределенности заштрихована.

При  $P = 500$  и  $1000$  бар и  $T = 400\text{—}1300$  К полностью использованы табличные величины  $V_{Ar}$ , рекомендованные в [58] и практически не нуждавшиеся в корректировке. В интервале  $1350\text{—}1500$  К проводилась графическая экстраполяция кривых  $\alpha_{Ar} = f(T)$ . Значения коэффициентов фугитивности вычислялись путем интегрирования функций  $\alpha_{Ar} = f(P)$  при  $400\text{—}1500$  К в интервале  $1\text{—}1000$  бар. Возможная погрешность рекомендуемых величин  $V_{Ar}$  до  $1,0\text{—}1,5\%$ , а в области экстраполяции при  $T > 1200\text{—}1300$  К до  $2\text{—}3\%$ .

При более высоких давлениях для расчета  $V_{Ar}$  использовались скорректированные экспериментальные и расчетные значения  $\alpha_{Ar}$ , полученные из сглаженных изотерм и изобар (рис. 21, 22). В экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области ( $P = 1500\text{—}10\ 000$  бар при  $T = 400\text{—}700$  К) погрешность, учитывая несогласованность опытных данных различных авторов, около  $2\text{—}3\%$ . За пределами этой области погрешности, по-видимому, возрастают. В области высоких давлений ( $4\text{—}15$  кбар) ошибки за счет экстраполяции кривой  $n = f(T)$  могут достигать  $\pm 0,01\text{—}0,02$  величины  $n$  при  $1000$  К и  $\pm 0,03\text{—}$

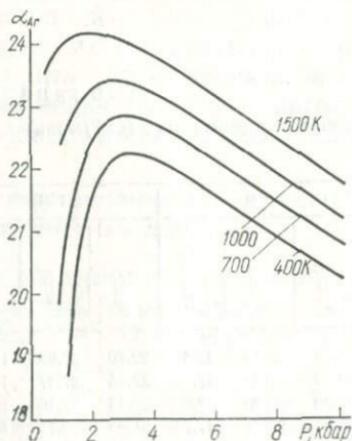


Рис. 21. Сглаженные изотермы  $\alpha_{Ar} = f(P)$  при  $P = 1\text{—}10$  кбар (скорректированные расчетные данные).

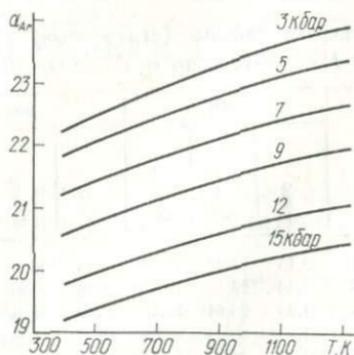


Рис. 22. Сглаженные изобары  $\alpha_{Ar} = f(T)$  (скорректированные расчетные данные).

0,04 при 1500 К (рис. 20), что соответствует погрешности рекомендуемых величин  $V_{Ar}$  от 1—2 до 3—6%. Если учесть другие возможные источники ошибок (несогласованность исходных экспериментальных данных, погрешности в определении  $P$ - $V$ - $T$ -свойств базисного азота и т. п.), то максимальные погрешности могут возрасти до 10—15%. Погрешность табличных величин  $\gamma$  и  $G_P$ — $G_{P_0}$  аргона примерно того же порядка.

## Водород — $H_2$

Свойства жидкого и твердого водорода изучены довольно детально и параметры характерных точек определены с большой точностью (табл. 5). Другие сведения о водороде при низких температурах наиболее полно собраны и систематизированы в обзоре коллектива сотрудников Физико-технического института низких температур АН УССР [14], в котором были тщательно сопоставлены опубликованные в отечественной и иностранной литературе данные и отобраны наиболее надежные и точные результаты. В последнее время в связи с проблемой металлического водорода начали развиваться экспериментальные и теоретические исследования сжимаемости и свойств твердого водорода при сверхвысоких давлениях — порядка нескольких мегабар. Однако эти исследования почти не затронули область  $P$ - $T$ -кривой плавления  $H_2$ , поэтому в справочниках и сводных монографиях [14, 29] приводятся только данные при давлении до 5600 бар (рис. 23). Графическая экстраполяция до 15 кбар показывает, что при температурах выше 150 К водород должен находиться в состоянии сжатого сверхкритического флюида.

Известно [14], что в зависимости от относительной ориентации ядерных спинов молекулы водорода могут находиться в орто- ( $o$ — $H_2$ ) и парасостояниях ( $p$ — $H_2$ ), количественные соотношения между которыми зависят от температуры. В нормальной точке кипения (20,4 К) преобладает параводород (99,8%), при высоких температурах — ортоводород (75%). Различия между физическими и термодинамическими характеристиками водорода в этих состояниях невелики и ими можно пренебречь при рассмотрении  $P$ - $V$ - $T$ -свойств  $H_2$  в условиях глубинного петрогенезиса.

### Экспериментальные данные

Сжимаемость водорода изучена экспериментально при  $P$  до 1—2 кбар и  $t$  не более 600°C. Исключение составляет работа Д. С. Циклиса с сотрудниками [34, 73], измерившими молярные объемы  $H_2$  при  $P$  до 6,5 кбар, однако температура в этих опытах не превышала 150°C.

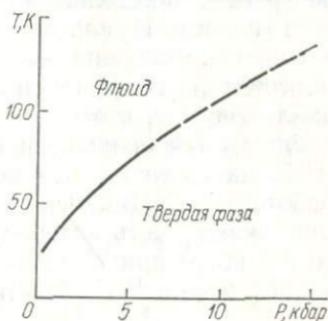


Рис. 23.  $P$ - $T$ -кривая плавления водорода, построенная по табличным данным М. П. Малкова [29] (пунктиром обозначена экстраполяция).

Из ранних работ необходимо отметить сводку Р. Ньютона [110], который приводит хорошо совпадающие экспериментальные и вычисленные по принципу соответственных состояний коэффициенты фугитивности водорода при  $T$  до 965 К и  $P$  до 1040 атм. В петрологии широко известны расчеты  $\gamma_{H_2}$ , выполненные Х. Шоу и Д. Уонсом [120] на основе эмпирического уравнения состояния и охватывающие интервал  $t = 0 - 1000^\circ\text{C}$  и  $P$  до 3000 атм. Эти расчетные данные сопоставлены с ранее опубликованными (период с 1893 по 1959 г.) экспериментальными результатами, полученными главным образом при давлениях, не превышающих 1000 бар. В 1950 г. точные измерения плотности водорода при  $t = 25-500^\circ\text{C}$  и  $P$  до 200 атм были сделаны Х. Дженнстоном и Д. Уайтом [91]. Данные этих авторов вошли в некоторые справочники [56].

Впоследствии Д. Пресналл [112], используя бомбу с внешним обогревом, определил молярные объемы и рассчитал коэффициенты фугитивности  $H_2$  в интервале  $t = 200-600^\circ\text{C}$  и  $P$  до 1800 атм. В расчетах использовано эмпирическое уравнение состояния в форме многочлена с коэффициентами, зависящими от температуры. Д. Пресналл отмечает, что при более высоких температурах (700 и  $800^\circ\text{C}$ ) наблюдаются большие погрешности вследствие диффузии водорода.

Экспериментальные исследования последних лет завершаются работой Д. С. Циклиса с сотрудниками [73], который впервые измерил сжимаемость водорода при давлениях более 2 кбар (максимум до 6,5 кбар) при  $t = 25-150^\circ\text{C}$ . Для описания экспериментальных данных в этой  $P$ - $T$ -области использовано уравнение Тэйта.

## Расчетные данные

Водород представляет особый интерес как важнейший компонент высокотемпературных флюидов земной коры и мантии, и поэтому понятны попытки приблизительно оценить свойства этого газа в условиях глубинного петрогенезиса.

Кроме отмеченной работы Х. Шоу и Д. Уонса [120], в 1970—1973 гг. опубликованы приближенные значения молярных объемов и коэффициентов фугитивности водорода при давлениях до 10 кбар и температурах до 1273—1500 К. При этом использовались как эмпирические уравнения состояния, так и различные модификации принципа соответственных состояний.

Л. С. Сердюк [55] вычислены величины  $V_{H_2}$  при  $T = 50-1500$  К и  $P$  до 5 кбар на основании единого во всей однофазной области уравнения состояния параводорода

$$Z = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot \vartheta + \beta \cdot \psi + \gamma \cdot \varphi + \dots,$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — элементарные функции приведенной плотности;  $\psi$  и  $\varphi$  — элементарные функции, зависящие от обратной величины приведенной температуры;  $\vartheta = \frac{T_{к.р.}}{T}$ .

Б. Н. Рыженко и В. П. Волков [53] рассчитали  $\gamma_{H_2}$  по трем эмпи-

рическим уравнениям, каждое из которых использовалось в определенной области приведенных температур и давлений. Общий вид этих уравнений приведен при рассмотрении свойств  $\text{CO}_2$ . Сравнение с экспериментальными данными (при  $t = 0-500^\circ\text{C}$  и  $P = 100-1000$  бар) показало наличие расхождений до 1,5—2,0%; с увеличением давления увеличиваются и расхождения, достигая 4—8% при  $P = 2,0-2,5$  и 11,5 при 3,0 кбар (при  $t = 100-200^\circ\text{C}$ ). Кроме того, при давлениях более 3 кбар и сравнительно низких температурах (от  $100^\circ\text{C}$  при  $P = 3$  кбар и до  $500^\circ\text{C}$  при  $P = 10$  кбар) определить  $\gamma_{\text{H}_2}$  этим методом не удалось. Л. Л. Перчук [43] отмечает, что даже при давлениях до 3 кбар данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова более чем на 20% отличаются от результатов других вычислений.

Одновременно и независимо нами [38] были предложены прогнозные оценки  $\gamma_{\text{H}_2}$  при  $T = 400-1500$  К (шаг 100 К) и  $P = 500-10\,000$  атм (шаг 500 и 1000 атм). При давлениях до 3000 атм полностью использованы данные Х. Шоу и Д. Уонса, а при более высоких давлениях применен модифицированный принцип соответственных состояний — новые диаграммы  $\lg \gamma - \pi$  при  $\pi$  до 200 и 500 [37].

Л. Л. Перчук [43] показал, что в экспериментально изученной области молярный объем водорода связан с температурой линейной зависимостью. Используя найденные закономерности, была принята экстраполяция до  $t = 1000^\circ\text{C}$  и  $P = 10$  кбар по уравнению

$$V_{\text{H}_2} = 83,130 \cdot T \left[ \frac{1}{P} + \exp(0,5410 - 3,8402 \cdot T^{1/3}) - \right. \\ \left. - \exp(-15,980 - 0,1263 \cdot T^{1/3}) - 300 \exp(-5,941 - \right. \\ \left. - 0,1190 \cdot T) \right] \cdot \exp\left(\frac{-P}{300}\right),$$

где  $T$  — в градусах Кельвина,  $P$  — в барах, а  $V$  — в  $\text{см}^3/\text{моль}$ . Отмечается, что выше  $673$  К и  $3000$  бар точность этого уравнения неизвестна, и поэтому может быть использована более простая форма зависимости  $V_{\text{H}_2}$  от  $T$  и  $P$ , найденная методом многошаговой регрессии на БЭСМ-4 и представляющая уравнения с постоянными коэффициентами в интервалах давлений 50—1000, 1000—4500, 4500—10 000 бар. Результаты расчетов корректировались путем сглаживания изотермических функций на графиках  $P = PV_{\text{H}_2}$ . На основании полученных  $P$ - $V$ - $T$ -данных рассчитаны значения коэффициентов фугитивности, молярной энтропии и свободной энергии водорода при  $t$  до  $1000^\circ\text{C}$  и  $P$  до 10 кбар.

Необходимо отметить, что в большинстве рассмотренных работ не учтены результаты последних экспериментальных измерений плотности водорода при давлениях более 1 кбар [34, 112].

#### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Сопоставление и выбор рекомендованных значений  $\alpha$ ,  $V$  и  $\gamma$  водорода целесообразно провести дифференцированно, выделив области  $P$  до 1,0 кбар, где экспериментальные данные сравнительно много-

численны:  $P$  от 1 до 3 кбар, где имеются отдельные измерения; и  $P > 3$  кбар, где в основном существуют только прогнозные оценки.

При давлении 500 и 1000 бар величины  $\alpha_{H_2}$ , вычисленные по молярным объемам водорода, приведенным различными авторами, отличаются весьма существенно (рис. 24). Причем расхождения в несколько раз превышают предполагаемые ошибки эксперимента или

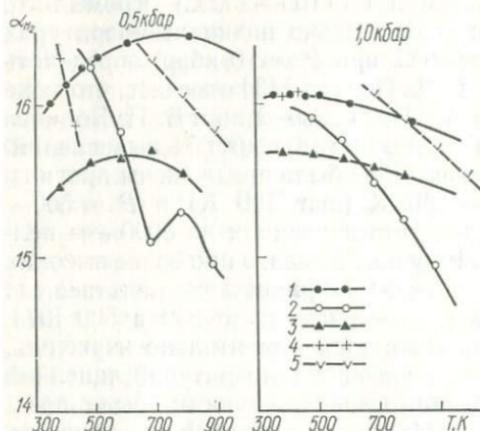


Рис. 24. Изобары  $\alpha_{H_2} = f(T)$  по экспериментальным и расчетным данным:

1 — Л. С. Сердюк [55], 2 — Д. Пресналла [112], 3 — Х. Джонсона, С. Уайта и др. [56], 4 — Д. С. Циклиса и др. [73], 5 — Л. Л. Перчука [43].

расчета. Характерно и то, что эти расхождения возрастают с увеличением температуры. Однако если обратиться только к расчетным прогнозным величинам  $V_{H_2}$ , то оказывается, что расхождения между данными Л. Л. Перчука и Л. С. Сердюк в интервале температур 700—1000 К не превышают 0,5%, а при 1100—1300 К 0,8—1 0% (при  $P = 1000$  бар). От экспериментальных и расчетных данных других авторов при  $T > 700$  К больше всего отличаются результаты измерений Д. Пресналла: построенная по этим уравнениям кривая  $\alpha_{H_2} = f(T)$  при  $P = 1000$  бар характе-

ризуется более крутым наклоном, что затрудняет экстраполяцию. В низкотемпературной области соответствие значительно лучше и различия не превышают десятых долей процента.

Если сопоставить коэффициенты фугитивности водорода при  $P = 500$  и 1000 бар (табл. 11), то между данными Х. Шоу и Д. Уонса, Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова и других исследователей и величинами  $\gamma_{H_2}$ , вычисленными из  $V_{H_2}$ , по данным Л. С. Сердюк, не обнаруживается существенных различий, тогда как у Д. Пресналла рекомендуемые значения  $\gamma_{H_2}$  несколько ниже (рис. 25). С ростом  $T$  и  $P$  расхождения увеличиваются, что вполне понятно, учитывая аналогичную тенденцию изменений  $\alpha_{H_2}$  (рис. 24). Значительно больше (до 15%) отличаются данные Л. Л. Перчука, что обусловлено использованием в расчетах явно заниженных величин  $\gamma_{H_2}$  при  $P = 500$  бар. Наличие систематической погрешности привело к занижению значений  $\gamma_{H_2}$  и при более высоких давлениях в соответствии с зависимостью

$$\ln \gamma_P = \ln \gamma_{500} + \ln \gamma_{(P-500)}$$

Анализ приведенных данных показал, что для расчета термодинамических характеристик водорода при  $P$  до 1000 бар и

$T = 400\text{—}1500\text{ К}$  наиболее целесообразно использовать значения молярных объемов  $H_2$ , вычисленные Л. С. Сердюк из единого уравнения состояния и хорошо согласующиеся с более поздними эксперимен-

Таблица 11

Коэффициенты фугитивности водорода при  $P = 500$  и  $1000$  бар по экспериментальным и расчетным данным

T, К	500					1000				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
400	1,286	1,262	1,274	—	1,273	1,657	1,595	1,618	—	1,624
500	1,227	1,213	1,223	—	1,218	1,498	1,475	1,497	—	1,480
600	1,184	1,171	1,188	—	1,181	1,398	1,372	1,418	—	1,390
700	1,154	1,138	1,162	0,978	1,154	1,330	1,296	1,358	1,123	1,326
800	1,131	1,116	1,138	0,979	1,134	1,280	1,248	1,304	1,104	1,281
900	1,114	1,100	1,118	0,980	1,119	1,242	1,215	1,259	1,088	1,245
1000	1,100	—	1,102	0,980	1,106	1,213	—	1,222	1,076	1,208
1100	1,090	—	1,090	0,980	1,095	1,186	—	1,192	1,065	1,195
1200	1,081	—	1,082	0,980	1,085	1,167	—	1,171	1,056	1,177
1300	1,072	—	1,075	0,979	1,079	1,152	—	1,156	1,049	1,161

Примечание. 1 — рассчитано Х. Шоу и Д. Уонсом [120] на основании эмпирического уравнения состояния, учитывающего экспериментальные данные при  $T$  до 773 К и  $P$  до 1000 бар при  $T$ -373 К,  $P$  до 3000 бар; 2 — экспериментальные данные Д. Пресналла [112]; 3 — расчетные данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53]; 4 — расчетные данные Л. Л. Перчука [43]; 5 — рассчитано по данным Л. С. Сердюк [55] и принято в качестве рекомендуемых величин.

тальными определениями Д. С. Циклиса и др. и Д. Пресналла при  $T$  до 600 К. Расхождения при более высоких температурах могут быть объяснены неточностью экспериментов в связи с увеличением диффузии, что отмечалось и самим Д. Пресналлом, который поэтому даже не считал возможным опубликовать результаты своих измерений

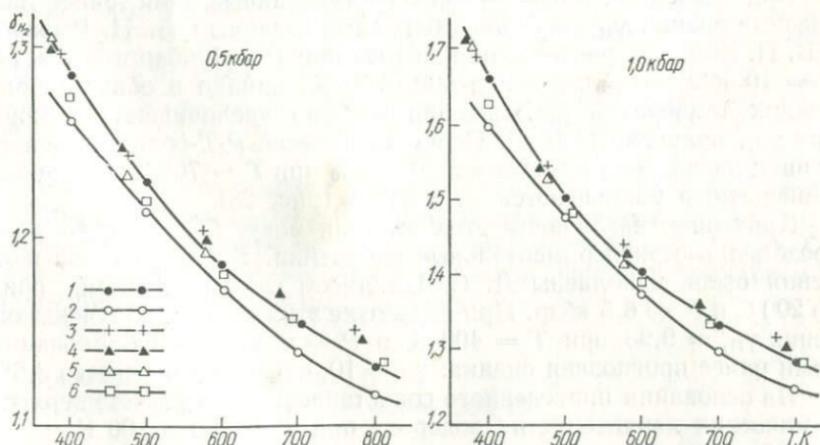


Рис. 25. Сравнение коэффициентов фугитивности водорода при  $P = 0,5\text{—}1$  кбар, рассчитанных на основании экспериментальных данных:

1 — Х. Шоу и Д. Уонса [120], 2 — Д. Пресналла [112], 3 — Деминга и др. [56], 4 — Вэба и др. [56], 5 — Х. Джонсона, С. Уайта и др. [56]; 6 — рекомендуемые величины.

при  $T > 873$  К. При сопоставлении данных Л. С. Сердюк с экспериментальными измерениями других исследователей, в частности Х. Джонстона и С. Уайта, наблюдается подобие изобар  $\alpha_{H_2} = f(T)$  при  $P = 500$  и  $1000$  бар (рис. 24), а величины  $V_{H_2}$  отличаются не более чем на 0,5—0,8%; расхождения между величинами  $\alpha_{H_2}$ , естественно, несколько больше, но с увеличением давления они уменьшаются.

При более высоких давлениях (до 6,5 кбар) данные Л. С. Сердюк (в пересчете на  $\alpha_{H_2}$ ) также отлично согласуются с новыми экспериментальными измерениями (рис. 26).

Если сопоставить коэффициенты фугитивности при  $P$  до 3 кбар (рис. 27), то видно, что и в этой области значения  $\gamma_{H_2}$ , полученные Л. Л. Перчуком, меньше, чем у других авторов, тогда как прогнозные оценки Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова дали более высокие значения в интервале  $T = 600—1100$  К. Величины  $\gamma_{H_2}$ , вычисленные Д. Пресналлом по собственным экспериментальным данным при  $P$  до 2 кбар, близки к более ранним расчетам Х. Шоу и Д. Уонса и хорошо согласуются с нашими расчетами, где были использованы  $V_{H_2}$ , по данным Л. С. Сердюк, что позволяет рекомендовать последние в качестве опорных для расчета термодинамических свойств водорода и в этой  $P$ - $T$ -области.

При давлениях выше 3 кбар опубликованные нами ранее прогнозные оценки  $\gamma_{H_2}$  оказались близкими к данным Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова: расхождения до 10% при  $P = 5$  кбар и до 5% при  $P = 10$  кбар в области  $T > 600—700$  К, однако в области более низких температур расхождения заметно увеличиваются. Значения  $\gamma_{H_2}$ , полученные Л. Л. Перчуком во всей  $P$ - $T$ -области, меньше наших; расхождения достигают 20—25% при  $T = 700$  К, но с ростом температуры уменьшаются до 5—10% (рис. 28).

Критерием надежности этих величин могут быть только непосредственные экспериментальные измерения. В 1975 г. такие измерения были выполнены Д. С. Циклисом с сотрудниками при  $t$  до 200 С и  $P$  до 6,5 кбар. При обработке этих данных получены значения  $\gamma_{H_2} = 9,93$  при  $T = 400$  К и  $P = 5$  кбар; опубликованная нами ранее прогнозная оценка:  $\gamma_{H_2} = 10,3$ , расхождение всего 3,6%.

На основании приведенного сопоставления для расчета термодинамических характеристик водорода при  $T = 400—1500$  К и  $P = 100—5000$  бар можно рекомендовать данные Л. С. Сердюк, хорошо согласующиеся с большинством экспериментальных измерений как учетных при нахождении уравнения состояния, так и полученных позже.

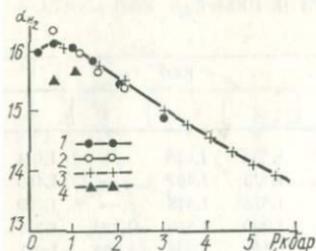


Рис. 26. Изотерма  $\alpha_{H_2} = f(P)$  при  $T = 400$  К по экспериментальным и расчетным данным: 1 — Л. С. Сердюк [55], 2 — Д. Пресналла [112], 3 — Д. С. Циклиса и др. [73], 4 — Х. Джонсона, С. Уайта и др. [56].

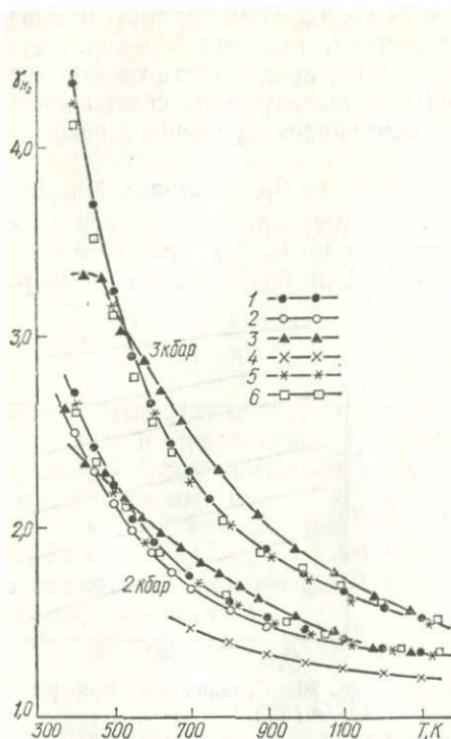


Рис. 27. Коэффициенты фугитивности водорода (изобары  $\gamma_{H_2} = f(T)$ ) при  $P = 2,0$  и  $3,0$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — Х. Шоу, Д. Уонса [120], 2 — Д. Пресналла [112], 3 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53], 4 — Л. Л. Перчука [43], 5 — Ю. П. Мельника [38]; 6 — рекомендуемые величины.

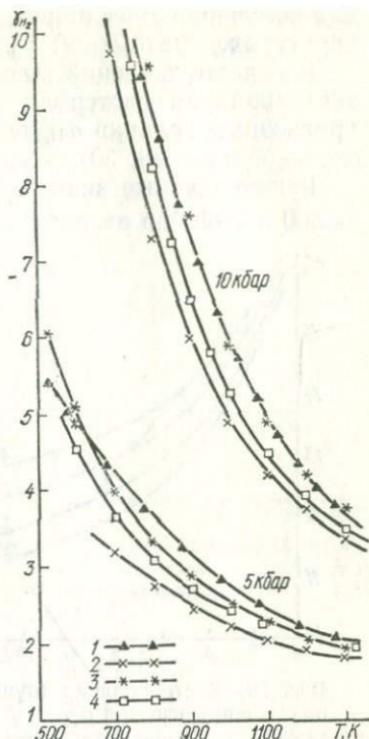


Рис. 28. Коэффициенты фугитивности водорода (изобары  $\gamma_{H_2} = f(T)$ ) при  $P = 5$  и  $10$  кбар по прогнозным расчетным данным:

1 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53], 2 — Л. Л. Перчука [43], 3 — Ю. П. Мельника [38]; 4 — рекомендуемые величины.

В область более высоких давлений возможна экстраполяция сглаженных изотерм  $\alpha_{H_2} = f(P)$ . Для контроля вполне допустимо использование прогнозных оценок  $\gamma_{H_2}$  при  $P$  до 10 000 атм и  $T$  до 1500 К, рассчитанных нами ранее на основании модифицированного принципа соответственных состояний.

#### Термодинамические свойства $H_2$ при $P = 500\text{—}15\,000$ бар и $T = 400\text{—}1500$ К

Из табличных значений молярных объемов, приведенных в статье Л. С. Сердюк, предварительно вычислялись величины  $\alpha_{H_2}$ , которые затем сглаживались при помощи графиков  $\alpha_{H_2} - P$  и  $\alpha_{H_2} - T$ . В необходимых случаях выполнялась графическая интерполяция

для получения значений  $\alpha_{\text{H}_2}$ , расчета  $V_{\text{H}_2}$  и других констант при температурах, кратных 50 К, и давлениях, кратных 500 бар.

В область давлений выше 5 кбар была предпринята графическая экстраполяция изотерм  $\alpha_{\text{H}_2} = f(P)$  с последующим сглаживанием прогнозных величин  $\alpha_{\text{H}_2}$  при помощи корректировочных графиков  $\alpha_{\text{H}_2} - T$  (рис. 29, 30).

Рекомендуемые значения  $V$ ,  $\gamma$  и  $G_P - G_{P_0}$  водорода при  $P = 500$  и  $1000$  бар отличаются от экспериментальных данных не более чем на 1—2% при  $T = 400$ — $900$  К. При более высоких темпера-

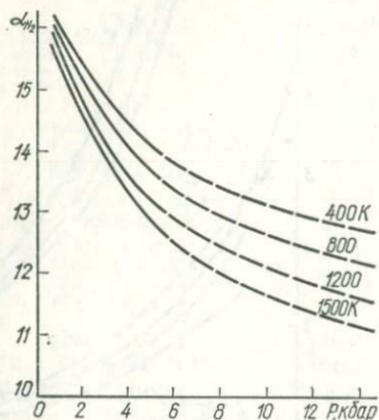


Рис. 29. Экстраполяция (пунктирная линия) изотерм  $\alpha_{\text{H}_2} = f(P)$  в область давлений 6—15 кбар.

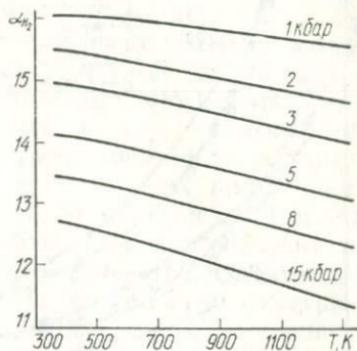


Рис. 30. Сглаженные изобары  $\alpha_{\text{H}_2} = f(T)$ .

турах погрешность может увеличиться до 3—5%. С ростом давления до 5 кбар предполагаемая погрешность не должна значительно увеличиваться, что видно из сопоставления с экспериментальными данными (рис. 26). При давлениях более 5 кбар надежность предлагаемых констант определяется в основном тем, насколько точно предугадан вид кривых  $\alpha = f(P)$  в области экстраполяции. В случае водорода, когда не предполагается наличия экстремума на этих кривых, главное значение имеет их наклон, вернее, величина производных  $\left(\frac{\delta\alpha}{\delta P}\right)_T$ . При давлении до 10 кбар неопределенность в положении кривых может привести к погрешности порядка  $\pm 1,0$ — $1,5$  см<sup>3</sup>/моль, что составляет не более 8—10%, а при  $P$  до 15 кбар  $\sim 2,0$ — $2,5$  см<sup>3</sup>/моль — не более 13—15% величины  $V_{\text{H}_2}$ . Погрешность величин  $\gamma_{\text{H}_2}$  и  $G_P - G_{P_0}$  в области далекой экстраполяции может быть несколько больше.

## Азот — N<sub>2</sub>

Данные о зависимости температуры плавления N<sub>2</sub> от давления при  $P$  до 9 кбар приводятся в ряде современных справочников [29, 57]. В 1975 г. Р. Миллс, Д. Либенберг и Дж. Бронсон [107, 108] опубли-

ковали результаты определения точки плавления азота статическим методом (аппарат поршень — цилиндр) при  $T = 247$  и  $273$  К. Установлено, что давление перехода соответственно составляет 16,72 и 20,42 кбар, а изменение объема ( $\Delta V_{пл}$ ) 0,43 и 0,38 см<sup>3</sup>/моль. Комбинируя эти данные с более ранними измерениями при  $P = 3,5$  и 10 кбар, авторы получили уравнения, связывающие  $P_{пл}$ , кбар:  $T_{пл}$ ,  $\Delta V_{пл}$  и  $V$ , см<sup>3</sup>/моль:

$$P_{пл} = -1,592 + 0,0009598 \times \\ \times T_{пл}^{1,7895} \pm 0,010, \\ \Delta V_{пл} = 2,244 (P_{пл} + \\ + 0,831)^{-0,5707} \pm 0,017.$$

Эти данные отличаются большой точностью и положение  $P$ - $T$ -кривой (рис. 31) может считаться достоверно установленным при  $P \leq 20$  кбар. Вблизи  $P$ - $T$ -кривой при  $3 < P < 22$  кбар и  $247 < T < 321$  К объемные свойства сжатого флюида описываются уравнением

$$V = 0,39926 \cdot P^{-0,72515} \cdot T^{0,75867} - 3,1605 \ln P - \\ - (12,774/P) + (2,4028/P^2) + 28,386.$$

Таким образом, при комнатной температуре и давлении порядка 20—22 кбар плотности азота в твердой и флюидной фазах отличаются всего на ~1,8% и составляют соответственно  $\rho_{тв} = 1,33$ —1,34 и  $\rho_{ж} = 1,30$ —1,32 г/см<sup>3</sup>.

При более высоких температурах в однофазной области свойства азота изучены лучше, чем свойства других газов. Из новых экспериментальных работ, проведенных при высоких давлениях, необходимо отметить исследования Д. С. Циклиса и Е. В. Полякова [74—76] при  $t = 21$ —400°C и  $P = 1,5 \div 10,0$  кбар и С. Бэбба и др. [114] при  $t = 100$ —400°C и  $P = 2,0 \div 10,0$  кбар, работу П. Мэлбруно и Б. Водара [103] в диапазоне  $t = 200$ —1000°C и  $P = 1$ —4 кбар, а также измерения А. А. Антановича [3] при  $T = 400 \div 1800$  К и  $P = 1$ —8 кбар.

В последнее время была опубликована серия расчетных работ [4, 16—18, 46, 47], учитывающих как теоретические, так и экспериментальные данные в различных  $P$ - $T$ -областях, вплоть до 25 кбар и 6000 К.

### Экспериментальные данные

Данные о сжимаемости азота при  $P$  до 1000 бар и  $t$  до 600°C приводятся во многих справочниках [7, 56, 88] и обычно используются без существенных коррективов в термодинамических расчетах.

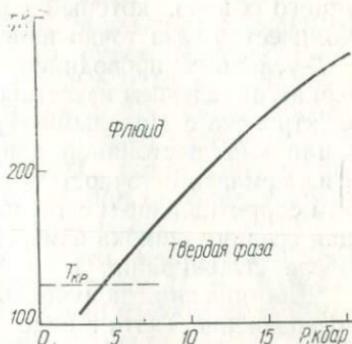


Рис. 31.  $P$ - $T$ -кривая плавления азота, построенная по данным М. П. Малкова [29] и Р. Миллса [108].

Д. С. Циклис в 1951 г. изучил сжимаемость при более высоких давлениях (до 10 кбар) в интервале  $t = 25-150^\circ\text{C}$ . Эти исследования были продолжены Д. С. Циклисом совместно с Е. В. Поляковым [74, 75] при температурах до  $400^\circ\text{C}$  на оригинальной установке высокого давления. Как и в других работах лаборатории Д. С. Циклиса, применялся метод вытеснения с использованием пьезометра постоянного объема, который наполнялся газом при заданных  $T$  и  $P$ . Количество газа точно измерялось. Аналогичный опыт в таких же  $P$ - $T$ -условиях проводился с вставленным в пьезометр металлическим вкладышем известного объема. Система нагрева наружная — электропечь с тепловыми экранами, которые необходимы для расширения зоны постоянной температуры. Температура поддерживалась и измерялась с точностью  $\pm 0,5^\circ$ ; давление измерялось манганиновым сопротивлением с точностью  $\pm 20$  атм. Авторы считают, что общая средняя ошибка измерения молярного объема составляет 0,3%. После сглаживания по кривым  $PV$ - $P$  точность увеличивалась.

Для описания полученных экспериментальных данных применено уравнение Гэйтиа в виде

$$V = V_0 \left( 1 - C \ln \frac{B \pm P}{B + P_0} \right),$$

где  $V_0$  — начальный объем, служащий нулем отсчета, а соответствующее  $P_0 = 3000$  атм; константа  $C = 0,1597$  не зависит от температуры и одинакова для ряда родственных веществ [65]; константа  $B$  меняется с температурой от  $-1200$  ( $0^\circ\text{C}$ ) до  $-2100$  ( $400^\circ\text{C}$ ).

По этому уравнению были рассчитаны  $V_{N_2}$  в интервале  $t = 0-400^\circ\text{C}$  и  $P = 3000-12\,000$  атм. Отклонения расчетных значений от экспериментальных носили случайный характер и возрастали с температурой до 1,2% при  $400^\circ\text{C}$  и  $3000-5000$  атм, но уменьшались с повышением давления. В работе [75] наряду с другими термодинамическими функциями приведены значения фугитивности азота при  $P$  до 12 000 атм и  $T$  до  $400^\circ\text{C}$ . Для интервала до 3000 атм использованы литературные данные, полученные еще в 1926—1937 гг. и ограниченные  $P = 1000$  атм и  $t = 200^\circ\text{C}$ .

В работе С. Робертсона и С. Бэбба [114] также была использована аппаратура с наружным обогревом. Полученные данные оказались очень близкими к результатам Д. С. Циклиса и Е. В. Полякова.

П. Мэлбруно и Б. Водар [103] для определения плотности азота в интервале  $1000-4000$  атм и  $200-1000^\circ\text{C}$  использовали пьезометр постоянного объема с внутренним нагревателем в бомбе высокого давления. Точность регулировки и измерения температуры считается очень высокой, предполагается, что погрешность не превышает 0,1% при  $500^\circ\text{C}$  и 0,2 при  $1000^\circ\text{C}$ . Приведенные экспериментальные измерения не подвергались обработке с помощью уравнений состояния; проводится только сравнение с данными Д. С. Циклиса и Е. В. Полякова и отмечается, что максимальное расхождение не превышает 0,5%. Однако при более низких давлениях (до 1000 атм) и высоких температурах ( $800^\circ\text{C}$ ) расхождения с данными других авторов достигают 5%.

А. А. Антанович [3] экспериментально определил значения плотности азота в диапазоне 400—1800 К и 3—8 кбар с погрешностью 0,4—1,1%. Для проведения измерений при столь высоких параметрах был разработан аппарат высокого давления с внутренним подогревом и предложено оригинальное устройство, позволившее полностью исключить газовую конвекцию. Полученные в результате измерений  $P$ - $V$ - $T$ -данные сглаживались по изотермам и изобарам с целью выравнивания колебаний плотности, вызванных случайными ошибками. Расхождение найденных таким путем величин  $V_{N_2}$  с экспериментальными данными Д. С. Циклиса и Е. В. Полякова, С. Робертсона и С. Бэбба и других авторов не превышало погрешности эксперимента. Исключение составили только данные П. Мэлбруно и Б. Водара при  $P < 3$  кбар и  $t > 500^\circ\text{C}$ , где отклонение превышало погрешность эксперимента, особенно при высоких температурах, достигая 3,5% при  $P = 1$  кбар и  $t = 1000^\circ\text{C}$ .

Обработка полученных А. А. Антановичем данных показала, что отклонение этих результатов от данных таблиц Н. А. Зыкова и Р. М. Севастьянова во всем экспериментально изученном  $P$ - $T$ -диапазоне не превышает погрешности эксперимента. Было также установлено, что уравнение состояния Тэйта непригодно для практического пользования при температурах выше  $500^\circ\text{C}$ .

## Расчетные данные

Теоретические и экспериментальные исследования сжатых газов и развитие вычислительной техники открыли новые возможности прогнозной оценки  $P$ - $V$ - $T$ -характеристик в области очень высоких давлений. Работы М. А. Плотникова, А. А. Антановича и др. [3, 46] в этом направлении показали, что область применимости вириального уравнения состояния газа

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \frac{E(T)}{V^4} + \dots,$$

где  $B(T)$ ,  $C(T)$  и т. д. соответственно второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты, распространяется вплоть до давлений порядка 30—40 кбар. При этом для расчета четвертого и пятого вириальных коэффициентов использовался потенциал межмолекулярного взаимодействия Леннарда — Джонса (6—12) применительно к газам со сферически симметричными неполярными молекулами.

В работе А. А. Антановича и др. [3], где рассмотрен интервал  $P = 1$ —15 кбар при  $T = 700$ —3000 К, вириальные коэффициенты подбирались таким образом, чтобы расхождение между известными в то время экспериментальными и расчетными значениями при 700К было наименьшим (не более 0,3%). Таким образом, предложенная методика являлась полуэмпирической и базировалась в конечном итоге на использовании в расчетах вместо эффективного диаметра молекул  $\sigma$  некоторого эмпирического параметра, определяемого

из условия совпадения результатов вычислений с имеющимися экспериментальными данными при низких температурах.

М. А. Плотников и др. [46] расширили диапазон давлений, где были рассчитаны термодинамические константы азота, до 16—20 кбар в том же температурном интервале. Предполагалось, что в этой  $P$ - $T$ -области справедливо уравнение Тэйтта, которое может служить для корректировки расчетных данных. При подборе эмпирического параметра  $\sigma$  учитывалась зависимость его от давления, кроме того, величина  $\sigma$  имела различные значения при расчете молярных объемов, энтропии и энтальпии. Погрешности табличных данных ( $\rho$ ,  $V$ ) в исследованной экспериментально области не превышают, по мнению авторов, 4—5% [46].

Н. А. Зыковым и Р. М. Севастьяновым [16—18] предложено также полуэмпирическое уравнение состояния плотного газа

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{\exp\left(-\frac{5}{3}y^3\right)}{(1-y)^4} - \frac{b_0}{V} f(\tau^*) + \Delta Z(V, T),$$

где

$$y = \frac{b_0}{4V} [B^*(\tau^*) + f(\tau^*)];$$

$$f(\tau^*) = \frac{2,128}{\tau^* - 0,245};$$

$$\tau^* = \frac{kT}{\epsilon};$$

$$b_0 = \frac{2}{3} \pi \tilde{N} \sigma^3.$$

Первые два члена этого уравнения получены авторами теоретически при рассмотрении сжимаемости системы твердых сфер, диаметр которых определяется отталкивающей частью межмолекулярного потенциала. Приведенный второй вириальный коэффициент  $B^*(\tau^*)$  описывается приближенными выражениями как функция  $\tau^*$ . Уравнение содержит две константы:  $\epsilon$  и  $b_0$  (или  $\sigma$ ), являющиеся силовыми постоянными парного потенциала взаимодействия (12—7). Их значения определяются полуэмпирическими методами из условия максимального соответствия экспериментальным данным и различны для различных газов. Эмпирическая поправка  $\Delta Z(V, T)$  при высоких температурах ( $\tau^* > 2$ ) мала по сравнению с первыми двумя членами уравнения и для нее предложена сложная корреляция, включающая  $\tau^*$ ,  $b_0$ ,  $V$  и основанная на анализе экспериментальных данных по сжимаемости Ne, Ar, Kr, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и воздуха при приведенных температурах  $\tau = 2,0$ —16,1 и плотности до  $-3,5\rho_{кр}$  ( $y \leq \leq 0,50$ ).

В хорошо изученной  $P$ - $T$ -области ( $t$  до 400°C и  $P$  до 10 кбар) среднее отклонение расчетных и экспериментальных [49] определений фактора сжимаемости  $Z$  азота составляет 0,25, максимальное отклонение не превышает 0,92%. Н. А. Зыков и Р. М. Севастьянов,

используя полученные аналитические выражения, предприняли далекую экстраполяцию и рассчитали термодинамические константы азота при  $P$  до 25 кбар и  $T$  до 6000 К [16]. В более поздней публикации [18] содержатся значения термодинамических функций при  $P$  до 12 кбар и  $T$  до 1300 К. Различия между рекомендуемыми в этих работах значениями  $Z$  (и  $V$ ) азота невелики.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

При сопоставлении экспериментальных данных различных авторов в первую очередь обращают внимание несогласия в области умеренных давлений — 0,5—2,0 кбар (рис. 32). Это вполне объяснимо, поскольку при помощи методов, применяемых для изучения сжимаемости газов в области высоких давлений (до 10 кбар), нельзя получить точных результатов при  $P < 1,5 \div 2,0$  кбар. В то же время в интервале  $P = 2 \div 10$  кбар экспериментальные данные Д. С. Циклиса и Е. В. Полякова [74], С. Робертсона и С. Бэбба

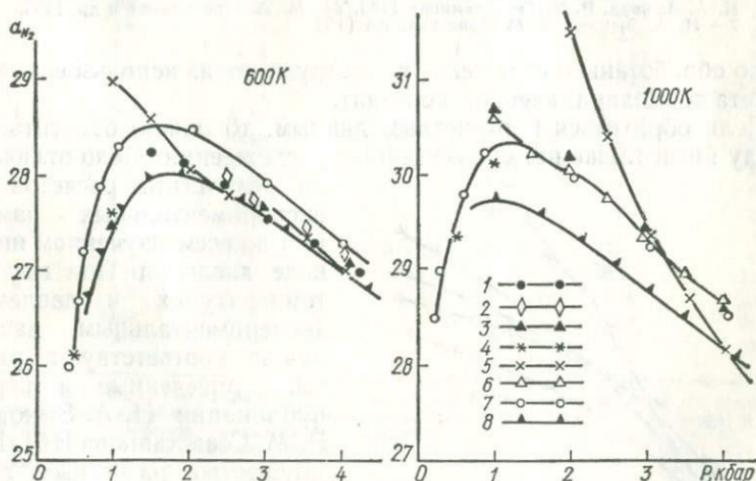


Рис. 32. Изотермы  $\alpha_{N_2} = f(P)$  при  $P = 0,5-4,0$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — Д. С. Циклиса, Е. В. Полякова [75], 2 — С. Робертсона, С. Бэбба [114], 3 — А. А. Антановича [3], 4 — Ф. Дина [88], 5 — П. Мэлбруно, Б. Водара [103], 6 — А. А. Антановича и др. [4], 7 — Н. А. Зыкова, Р. М. Севастьянова [16], 8 — Н. А. Зыкова, Р. М. Севастьянова [18].

[114] и А. А. Антановича [3] практически совпадают, что хорошо видно на графиках зависимости  $\alpha_{N_2}$  от  $P$  и  $T$  (рис. 32—34). Исключение составляют лишь данные П. Мэлбруно и Б. Водара [103], значительно отличающиеся от данных других авторов, особенно при умеренных давлениях ( $P = 1,0-2,5$  кбар) и высоких температурах ( $T \geq 800$  К). Кроме того, эти экспериментальные данные

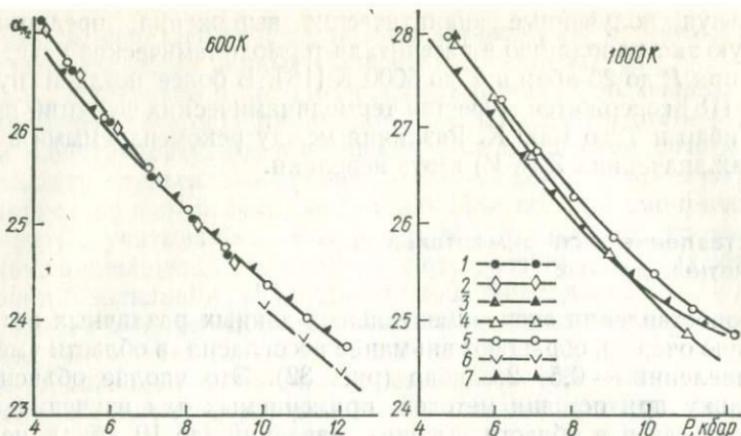


Рис. 33. Изотермы  $\alpha_{N_2} = f(P)$  при  $P = 4-12$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — Д. С. Циклиса, Е. В. Полякова [75], 2 — С. Робертсона, С. Бэбба [114], 3 — А. А. Антановича [3], 4 — А. А. Антановича и др. [4], 5 — Н. А. Зыкова, Р. М. Севастьянова [16], 6 — М. А. Плотникова и др. [46], 7 — Н. А. Зыкова, Р. М. Севастьянова [18].

плохо обработаны и сглажены, что затрудняет их использование для расчета термодинамических констант.

Если обратиться к расчетным данным, то можно отметить, что между ними также нет существенных расхождений. Мало отличаются результаты расчетов и от экспериментальных измерений во всем изученном интервале давлений. При высоких температурах и давлениях экспериментальным данным лучше соответствуют расчеты, приведенные в первой публикации Н. А. Зыкова и Р. М. Севастьянова [16]. Преимущество расчетных величин этих авторов и в близости к общепринятым таб-

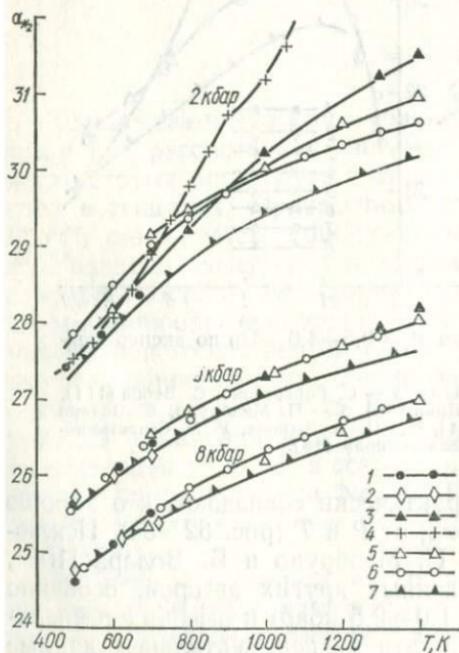


Рис. 34. Изобары  $\alpha_{N_2} = f(T)$  по экспериментальным (1—4) и расчетным (5—7) данным:

1 — Д. С. Циклиса, Е. В. Полякова [75], 2 — С. Робертсона, С. Бэбба [114], 3 — А. А. Антановича [3], 4 — П. Мэлбруно, Б. Водара [103], 5 — А. А. Антановича и др. [4], 6 — Н. А. Зыкова, Р. М. Севастьянова [16], 7 — Н. А. Зыкова, Р. М. Севастьянова [18].

личным данным при давлении равном или меньшем 1 кбар, плавном переходе кривых  $\alpha_{N_2} = f(P)$  из области умеренных в область высоких давлений.

**Термодинамические свойства  $N_2$**   
при  $P = 500\text{—}15\,000$  бар и  $T = 400\text{—}1500$  К

На основании сопоставления экспериментальных и расчетных данных за основу взяты значения фактора сжимаемости  $Z$ , приведенные в таблицах Н. А. Зыкова и Р. М. Севастьянова [16]. Проведенный нами выборочный графический контроль не выявил необходимости

Таблица 12

Сопоставление коэффициентов фугитивности азота, рассчитанных по экспериментальным данным с прогнозными оценками

P, кбар	T, К	Рекомендуемые значения	Экспериментальные и расчетные прогнозные величины			
			1	2	3	4
2	500	3,41	—	3,47	3,36	—
	700	2,59	—	2,69	2,73	3,04
	900	2,16	—	2,24	2,25	2,69
	1100	1,91	—	2,00	1,92	2,50
	1300	1,75	—	1,82	1,73	2,36
5	500	23,97	24,33	25,7	12,64	—
	700	10,98	11,54	11,8	9,10	13,13
	900	6,84	—	7,41	6,20	8,81
	1100	4,98	—	5,25	4,32	6,80
	1300	3,96	—	4,27	3,40	5,70
10	500	483,2	484,3	550,0	—	—
	700	100,9	100,5	112,0	29,2	123,2
	900	39,9	—	42,7	18,5	53,7
	1100	21,6	—	23,4	11,2	31,4
	1300	13,9	—	15,1	8,0	22,0

Примечание. 1 — рассчитано Д. С. Циклисом и Е. В. Поляковым [75] по экспериментальным данным (наша интерполяция для перевода температуры в градусы Кельвина и давления в бары); 2 — расчетные данные Ю. П. Мельника [38]; 3 — расчетные данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53], наша интерполяция; 4 — расчетные данные Л. Л. Перчука [43], наша интерполяция.

в дополнительном сглаживании этих величин. Из значений  $Z$  были вычислены молярные объемы азота во всей  $P$ - $T$ -области, давление при этом было пересчитано из атмосфер в бары. Затем путем интегрирования функций  $\alpha = f(P)_{T-\text{const}}$  найдены значения  $\gamma_{N_2}$  и из них рассчитаны  $G_P - G_{P_0}$  (табл. 31—32). Погрешность рекомендуемых констант в экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области (до 10 кбар и 700 К) не превышает 0,5—1,0%. За пределами этой области погрешность может достигать нескольких процентов при максимуме 5—6% в области  $P = 10 \div 15$  кбар и  $T = 1000 \div 1500$  К.

Полученные значения коэффициентов фугитивности азота хорошо согласуются с величинами  $\gamma_{N_2}$ , вычисленными Д. С. Циклисом и Е. В. Поляковым из экспериментальных  $P$ - $V$ - $T$ -данных (табл. 12),

расхождения не превышают погрешностей графической интерполяции и экстраполяции (до 700 К). Ранее опубликованные нами значения  $\gamma_{N_2}$  были несколько завышены, как и расчетные данные Л. Л. Перчука, которые значительно (при высоких значениях  $T$  и  $P$  в 1,5—2,0 раза) превышают новые величины. Значения, полученные Б. Н. Рыженко и В. П. Поляковым, как правило, оказываются заниженными, особенно при  $P > 3 \div 4$  кбар. Самые большие расхождения в прогнозных оценках наблюдаются в области высоких давлений и умеренных температур, где использование данных Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова может привести к грубым ошибкам.

## Кислород — $O_2$

В области высоких давлений положение  $P$ - $T$ -кривой плавления кислорода может быть определено только приблизительно на основании ряда допущений. В сводках М. П. Малкова [29, 30] приведены экспериментальные данные о зависимости температуры плавления  $O_2$  от давления при  $P$  до 190,8 бар: наклон кривой составляет  $\sim 88$  бар/град, что очень близко к наклону  $P$ - $T$ -кривой плавления

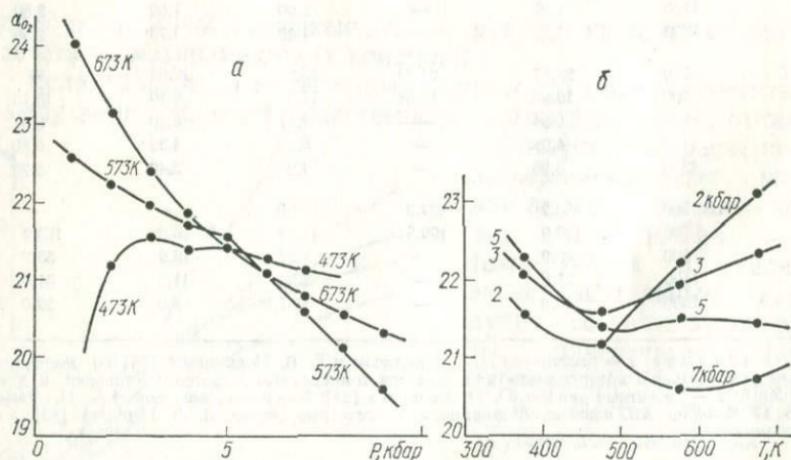


Рис. 35. *a* — изотермы  $\alpha_{O_2} = f(P)$  при  $T = 473$ — $673$  К по экспериментальным данным Д. С. Циклиса и А. И. Куликовой [67]; *б* — изобары  $\alpha_{O_2} = f(T)$  при  $P = 2$ — $7$  кбар по экспериментальным данным Д. С. Циклиса и А. И. Куликовой [67].

азота ( $\sim 91$  бар/град при  $P$  до 20 кбар). Кроме того, близки также температуры плавления  $O_2$  и  $N_2$  в тройной точке (соответственно 54,3 и 63,2 К) и изменения объема при плавлении ( $\Delta V_{\text{тв} \rightarrow \text{ж}}$  0,84 и 1,01 см<sup>3</sup>/моль при  $P = 1$  атм) [29]. Если считать, что наклон  $P$ - $T$ -кривой плавления кислорода составляет  $\sim 90$  бар/град, то при давлении 15 кбар температура фазового перехода не должна превышать 220—225 К. Совершенно очевидно, что при  $P$  до 15 кбар и

$T > 400$  К кислород может находиться только во флюидной фазе. Сжимаемость кислорода в этой  $P$ - $T$ -области изучена недостаточно, что, учитывая свойства этого газа, вполне понятно.

### Экспериментальные данные

В большинстве сводок приводятся данные о свойствах кислорода при  $P$  до 1000 бар и  $t$  до 200°C.

Д. С. Циклис и А. И. Куликова [67] изучили сжимаемость кислорода при  $t = 20$ —400°C и  $P$  до 10 000 ат и привели экспериментальные значения молярных объемов. Эти экспериментальные данные не были сглажены, и построенные по ним изобары и изотермы  $\alpha = \alpha(T)$  и  $\alpha = \alpha(P)$  не позволяют проводить экстраполяцию в область более высоких температур; интерполяция также затруднена (рис. 35).

### Расчетные данные

Приближенные оценки фугитивности кислорода при  $P$  до 10 кбар и  $t$  до 1000°C [53] и 1500 К [38] базируются на различных модификациях принципа соответственных состояний и требуют критического рассмотрения и сопоставления с экспериментальными данными.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

На первом этапе для нахождения  $\alpha$  и  $\gamma$  кислорода были использованы графики  $\alpha = f(\pi)$  и  $\gamma = f(\pi)$  базисного вещества — азота. При этом учитывался вывод Д. С. Циклиса и А. И. Куликовой [67] о справедливости закона соответственных состояний при достаточно

Таблица 13

Коэффициенты фугитивности кислорода при  $P = 500$  бар по экспериментальным и расчетным данным

$T, K$	1	2	3	4
400	1,085	1,118	1,07	1,119
500	1,127	1,178	1,18	1,149
600	—	1,175	1,12	1,154
700	—	1,166	1,15	1,149
800	—	1,152	1,18	1,142
900	—	1,137	1,15	1,133
1000	—	1,124	1,15	1,123
1100	—	1,112	1,15	1,115
1200	—	1,104	1,15	1,108
1300	—	1,100	1,12	1,101

Примечание. 1 — экспериментальные данные [53], наша интерполяция; 2 — расчетные данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова, наша интерполяция; 3 — расчетные данные Ю. П. Мельника [38]; 4 — рассчитано на основании принципа соответственных состояний (базисное вещество — азот, без поправок).

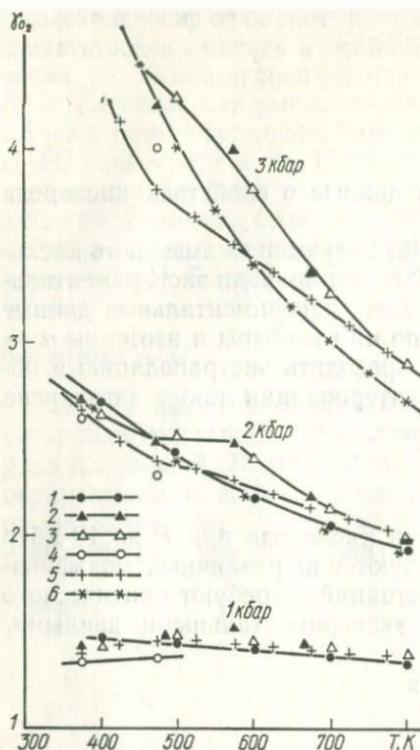


Рис. 36. Изобары  $\gamma_{O_2} = f(T)$  при  $P = 1-3$  кбар:

1 — рассчитаны на основании принципа соответственных состояний из графика  $\gamma = f(\pi)$  (рис. 15), 2 — по экспериментальным данным [67], 3 — расчетные данные Ю. П. Мельника [38], 4 — экспериментальные данные [53], 5 — расчетные данные Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53], 6 — скорректированные расчетные данные ( $\gamma$  вычислено из значений  $\alpha$ , найденных из графиков  $\alpha = f(\pi)$ ).

высоких приведенных давлениях (до  $\bar{p} \sim 200$  п); так, при  $t = 400^\circ\text{C}$  расхождение между значениями приведенных объемов кислорода и азота не превышали 6%. Однако когда нами были использованы уточненные  $P$ - $V$ - $T$ -данные для азота, то оказалось, что при высоких давлениях расхождения весьма велики и необходимо ввести корректировочные коэффициенты.

При  $P = 500$  и  $1000$  бар величины  $\gamma_{O_2}$ , рассчитанные Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым, удовлетворительно согласуются с нашими новыми расчетами (табл. 13).

Последние, в свою очередь, близки к экспериментальным значениям при  $T = 400$  и  $500$  К (расхождение не более 3%). С увеличением давления увеличиваются и расхождения, особенно в области сравнительно низких температур (рис. 36).

Таблица 14

Экспериментальные и вычисленные значения  $\alpha_{O_2}$  (см<sup>3</sup>/моль) при  $P = 2-10$  кбар и  $t = 200-400^\circ\text{C}$

$P$ , кбар	200			300			400		
	$\alpha_{\text{экс}}$	$\alpha_{\text{расч}}$	$\Delta\alpha$ , %	$\alpha_{\text{экс}}$	$\alpha_{\text{расч}}$	$\Delta\alpha$ , %	$\alpha_{\text{экс}}$	$\alpha_{\text{расч}}$	$\Delta\alpha$ , %
2	21,19	26,74	20,76	22,21	27,55	19,38	23,13	28,21	18,01
3	21,55	27,11	20,51	21,93	27,75	20,97	22,33	28,26	20,98
4	21,42	26,78	20,01	21,70	27,40	20,80	21,87	27,84	21,44
5	21,39	26,37	18,89	21,47	27,02	20,54	21,43	27,50	22,07
6	21,27	26,02	18,26	21,05	26,60	20,86	21,05	27,06	22,21
7	21,16	25,60	17,34	20,57	26,12	21,24	20,73	26,57	21,98
8	—	—	—	20,06	25,80	22,24	20,53	26,20	21,64
9	—	—	—	19,55	25,40	23,03	20,32	25,84	21,36
10	—	—	—	—	—	—	20,13	25,54	21,18
$\Delta\alpha_{\text{ср}}$ , %	—	—	19,30	—	—	21,13	—	—	21,21

Сопоставление величин  $\alpha_{O_2}$ , вычисленных по экспериментальным данным Д. С. Циклиса и А. И. Куликовой [67] и найденных из графиков  $\alpha = f(\pi)$ , показывает наличие систематических расхождений. При этом не обнаруживается закономерных изменений  $\Delta\alpha$  с температурой или давлением (табл. 14), как это наблюдается у метана. Кроме того, величины  $\Delta\alpha$  довольно близки и составляют в среднем 20,7%. Таким образом, введение постоянного корректировочного коэффициента позволяет с достаточной точностью рассчитать  $\alpha_{O_2}$  на основании принципа соответственных состояний, по крайней мере при давлениях и температурах, не слишком удаленных от экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области. При этом следует иметь в виду, что точность исходных экспериментальных данных не может быть критически оценена, а разброс может достигать, судя по рис. 35, нескольких процентов.

### Термодинамические свойства $O_2$ при $P = 500$ —15 000 бар и $T = 400$ —1500 К

Значения  $V$ ,  $\gamma$  и  $G_P - G_P^0$  кислорода во всей  $P$ - $T$ -области рассчитаны из величин  $\alpha_{O_2}$ , найденных из графиков  $\alpha = f(\pi)$ . При давлениях 500 и 1000 бар значения коэффициентов фугитивности не вычислялись, а также находились из графиков  $\gamma = f(\pi)$ . Контрольные расчеты показали, что расхождения между значениями  $\gamma_{O_2}$  при 1000 бар, найденные из графиков и вычисленными по уравнению:

$$\ln \gamma_{1000} = \ln \gamma_{500} + \frac{\int_{500}^{1000} \alpha dP}{RT},$$

не превышают 1%. Таким образом, во всем температурном интервале (400—1500 К) при  $P = 500$ —1000 бар рекомендуемые значения  $\gamma$  и  $V$  кислорода взаимосогласованы, а их погрешность, судя по сопоставлению с имеющимися экспериментальными данными, не должна превышать 3%.

При более высоких давлениях коэффициенты фугитивности кислорода рассчитывались по приведенному уравнению, причем исходными были принятые значения  $\lg \gamma_{1000}$ , а интегралы  $\int_{1000}^P \alpha dP$  вычислялись с шагом 500 бар при температурах, кратных 50 К.

Величины  $\alpha_{O_2}$  во всей  $P$ - $T$ -области находились из графиков  $\alpha = f(\pi)$ , затем сглаживались (также графически) и умножались на постоянный корректировочный коэффициент 0,8.

Построенные на основании полученных таким образом прогнозных оценок сжимаемости кислорода изобары  $\alpha_{O_2} = f(T)$  и изотермы  $\alpha_{O_2} = f(P)$  представляют собой семейства кривых (рис. 37, 38) с характерным максимумом на изотермах при  $P = 2$ —3 кбар.

Отклонения рекомендуемых величин (табл. 33) от экспериментальных данных при  $T = 400$ —700 К и  $P$  до 10 кбар не превышают

2—3%, погрешность, с учетом несогласованности экспериментальных измерений, может достигать 4—5%. При более высоких температурах и давлениях погрешность не может быть определена до получения экспериментальных данных, хотя бы в отдельных участках рассматриваемой  $P$ - $T$ -области. Оптимистически оценивая возмож-

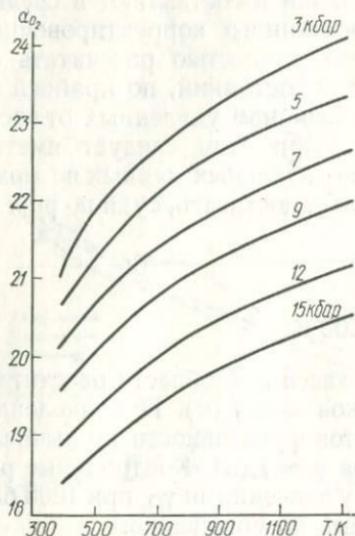


Рис. 37. Сглаженные изобары  $\alpha_{O_2} = f(T)$  (скорректированные расчетные данные).

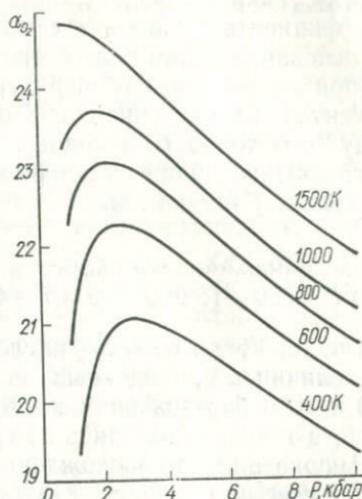


Рис. 38. Сглаженные изотермы  $\alpha_{O_2} = f(P)$  при  $P = 1-10$  кбар (скорректированные расчетные данные).

ности прогноза на основании модифицированного принципа соответственных состояний и сравнительно небольшие различия основных параметров характерных точек кислорода и базисного азота, мы полагаем, что максимальная погрешность рекомендуемых величин  $V$  и  $\gamma_{O_2}$  не более 20—25%.

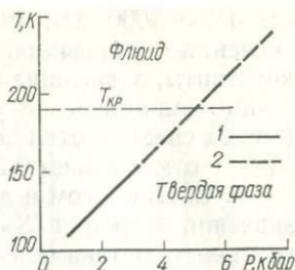
## Метан — $CH_4$

Метан является важным компонентом природных газов и изучению его свойств при высоких давлениях посвящено сравнительно большое количество работ.

Данные о зависимости температуры плавления метана от давления при  $P$  до 2692 атм и  $T$  до 146,4 К приводятся в сводке М. П. Малкова [29]. Экстраполяция  $P$ - $T$ -кривой в область более высоких давлений (рис. 39) не может быть точной — предположительно при давлении 15 кбар метан остается твердым до 400 К, а при  $T > 400$  К находится в состоянии сжатого сверхкритического флюида.

Изучение сжимаемости газообразного метана связано со значительными экспериментальными трудностями, обусловленными глав-

Рис. 39.  $P$ - $T$ -кривая плавления метана:  
 1 — экспериментальные данные, [29], 2 — экстраполяция.



ным образом крекингом  $\text{CH}_4$  при высоких температурах с образованием водорода. Крекинг усиливается с ростом температуры, но давление оказывает противоположное влияние. Поэтому экспериментальные данные, особенно при  $P$  до 1000 бар, не отличаются высокой точностью. Прогнозы на основании принципа соответственных состояний нуждаются в корректировке из-за различий критических параметров метана и базисного азота. Такая корректировка стала возможной только сейчас, после опубликования экспериментальных измерений  $P$ - $V$ - $T$ -характеристик  $\text{CH}_4$  при  $P$  до 10 кбар и  $t$  до 200—400°C.

### Экспериментальные данные

В. А. Загорученко и А. М. Журавлев [15] на основании графоаналитической обработки опытных  $P$ - $V$ - $T$ -величин, взятых из различных литературных источников, опубликовали опорные значения удельных объемов метана при  $T = 100$ —800 К и  $P = 1$ —1000 бар. Отмечается, что эти значения хорошо согласуются с экспериментальными данными Х. Квэлнса и В. Гэдди [99] при  $P$  до 1000 атм и  $T = 203$ —473 К и измерениями Л. Деффе и др. [87] при  $P$  до 3000 атм и  $T = 334$ —425 К. Однако в интервале 500—800 К опорные данные при 500—1000 бар найдены путем экстраполяции. В других работах [56, 110] данные о сжимаемости и фугитивности метана также ограничены: 200°C и 1000 атм.

В 1969 г. С. Робертсон и С. Бэбб [115] опубликовали данные о плотности  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  (в единицах amagats) при  $P = 1500$ —10 000 бар и  $t = 25$ , 100 и 200°C. Несколько позже, в 1971—1973 гг., были измерены молярные объемы и рассчитаны термодинамические свойства метана при  $t = 50$ —400°C и  $P = 2000$ —8500 атм Д. С. Циклисом с сотрудниками [70, 72]. В этой работе, как и в других работах лаборатории Д. С. Циклиса, применялся метод вытеснения. Чтобы избежать крекинга  $\text{CH}_4$  при  $t \geq 300$ °C, давление при выпуске газа из пьезометра не снижалось ниже 2000 атм (по термодинамическим расчетам при этих параметрах содержание водорода не должно превышать 0,7%).

Расхождения полученных данных (после сглаживания по графикам  $PV$ — $P$  и  $V$ — $T$ ) с данными Л. Деффе и др. не превышают 0,35%, а с данными С. Робертсона и С. Бэбба в среднем 0,18 при 100 и 0,34 при 200°C.

Для описания экспериментальных данных было использовано уравнение Тэйта в виде

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \ln \frac{B + P}{B + P_0},$$

где  $P_0 = 2000$  атм (начальное давление);  $V_0$  — соответствующие значения молярных объемов при  $P_0$  и данной температуре;  $B$  и  $C$  — константы, зависящие от температуры.

Это эмпирическое уравнение передает экспериментальные данные со средним отклонением 0,3, а данные С. Робертсона и С. Бэба — с отклонением 0,35%.

Д. С. Циклисом и др. кроме молярного объема были рассчитаны значения энтропии ( $S_{P,T} - S_{P_0,T}$ ), энтальпии ( $H_{P,T} - H_{P_0,T}$ ) и фугитивности метана при  $P$  до 10 000 атм и  $t$  до 400°C, причем для расчета  $f_{CH_4}$  использованы  $V_{CH_4}$  из работы Ф. Дина [88] при  $P$  до 2000 атм.

## Расчетные данные

За пределами экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области были приняты только ориентировочные оценки коэффициентов фугитивности  $CH_4$  по принципу соответственных состояний.

Б. Н. Рыженко и В. П. Волков [53] на основании аппроксимации экспериментальных значений  $\gamma$  различных газов по приведенным температуре и давлению предложили ряд уравнений. Последние рассматриваются в разделе о свойствах двуокиси углерода. Приведенные таблицы содержат значения  $\gamma_{CH_4}$  при 100—1000°C и 100—10 000 бар (в области  $t \leq 400^\circ C$  при  $P > 3$  кбар значений  $\gamma_{CH_4}$  нет).

Нами также были рассчитаны коэффициенты фугитивности метана при  $P = 500$ —10 000 атм и  $T = 400$ —1500 К [38] из графиков  $\lg \gamma$ — $p$ . Полученные значения  $\gamma_{CH_4}$ , как правило, выше, чем у Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова, особенно при высоких давлениях. Точность этих прогнозных оценок определить трудно, поскольку каких-либо сопоставлений с экспериментальными данными при  $T > 500$  К и  $P > 1000$  бар не проводилось.

Дальнейшее изучение возможностей принципа соответственных состояний и, в частности использование зависимости  $\alpha = f(p)$  с последующей корректировкой по новым экспериментальным данным, позволяет дать более точный прогноз и рассчитать не только коэффициенты фугитивности, но и молярные объемы. Ориентировочные расчеты показали, что если взять в качестве базисного вещества хорошо изученный азот, то максимальные расхождения вычисленных и экспериментальных значений  $V_{CH_4}$  не превышают 5—9% даже при  $P > 5000$  бар. Кроме того, расхождения уменьшаются с увеличением температуры и уменьшением давления.

## Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Целесообразно вначале сопоставить новые вычисленные значения  $\alpha_{CH_4}$  с экспериментальными данными при высоких давлениях, а затем рассмотреть интервал давлений 500—1000 бар.

Таблица 15

Экспериментальные и вычисленные значения  $\alpha_{\text{CH}_4}$  (см<sup>3</sup>/моль) при  $P = 5,0-8,5$  кбар и  $T = 400-700$  К

P, кбар	400			500			600			700		
	$\alpha_{\text{экс}}$	$\alpha_{\text{расч}}$	$\Delta\alpha, \%$									
5,0	27,79	25,31	9,83	28,10	25,81	8,87	28,43	26,32	8,02	28,75	26,82	7,20
5,5	27,63	25,16	9,82	27,93	25,63	8,97	28,22	26,12	8,04	28,50	26,62	7,06
6,0	27,45	24,97	9,93	27,77	25,45	9,11	28,01	25,92	8,06	28,26	26,36	7,21
6,5	27,32	24,82	10,07	27,58	25,26	9,18	27,81	25,74	8,04	28,04	26,16	7,19
7,0	27,17	24,64	10,62	27,36	25,07	9,13	27,58	25,54	7,99	27,79	25,95	7,09
7,5	26,83	24,47	9,65	27,07	24,89	8,76	27,31	25,30	7,94	27,55	25,68	7,28
8,0	26,60	24,26	9,64	26,85	24,70	8,70	27,10	25,09	8,01	27,36	25,54	7,13
8,5	26,48	24,11	9,83	26,75	24,51	9,14	26,94	24,92	8,10	27,23	25,40	7,20
$\Delta\alpha_{\text{ср}}, \%$	—	—	9,88	—	—	8,98	—	—	8,02	—	—	7,17

При  $P = 5000-8500$  бар расхождение между расчетными и экспериментальными величинами  $\alpha$  мало изменяется с давлением, но зависит от температуры (табл. 15). При линейной экстраполяции изотерм  $\alpha = f(P)$  до давления 15 кбар ожидаемая ошибка вряд ли превысит  $\pm 2$  ед.  $\Delta\alpha$ , по крайней мере при 400—700 К (например, при 400 К и 15 кбар составит  $9,9 \pm 2,0$  ед.  $\alpha$ ), т. е. в низкотемпературной области, где погрешности наиболее значительны. Графический анализ зависимости  $\Delta\alpha$  от температуры показал, что при  $P \geq 2500$  бар кривые  $\Delta\alpha = f(T)$  практически приближаются к прямым линиям, а при  $P \leq 2000$  бар имеют небольшой изгиб, что позволило построить корректировочный график (рис. 40). Вполне естественно, что экстраполяция по температуре от 700 до 1500 К ведет к значительным ошибкам. Однако даже при самой строгой оценке погрешность вряд ли превысит  $\pm 2$  ед.  $\Delta\alpha$  при 1000 К и  $\pm 5-6$  при 1500 К.

Расхождение значений  $\alpha_{\text{CH}_4}$ , найденных из графиков  $\alpha_{\text{расч}} - \rho$  (базисное вещество азот) и скорректированных по уравнению

$$\alpha_{\text{CH}_4} = \alpha_{\text{расч}} + \frac{\alpha_{\text{расч}} \cdot \Delta\alpha}{100}$$

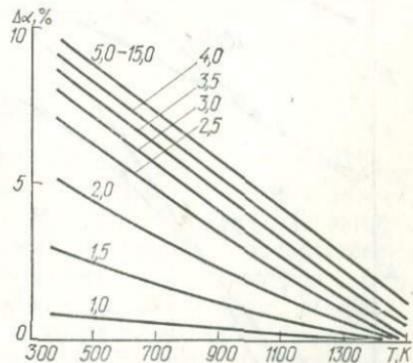


Рис. 40. Корректировочный график для определения уточненных значений  $\alpha_{\text{CH}_4}$  на основании принципа соответственных состояний (по графикам рис. 9—10): цифры у кривых — давление, кбар.

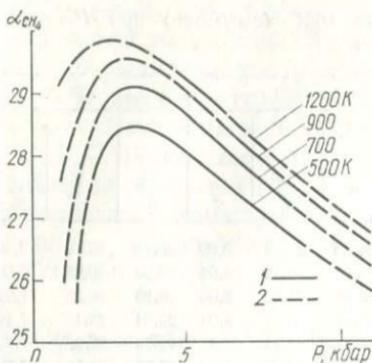


Рис. 41. Сглаженные изотермы  $\alpha_{CH_4} = f(P)$ , построенные по согласованным экспериментальным (1) и скорректированным расчетным (2) данным.

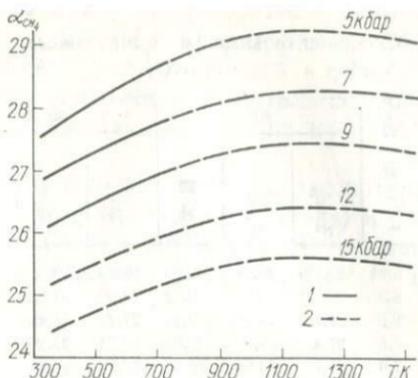


Рис. 42. Сглаженные изобары  $\alpha_{CH_4} = f(T)$  при  $P = 5-15$  кбар, построенные по согласованным экспериментальным (1) и скорректированным расчетным (2) данным.

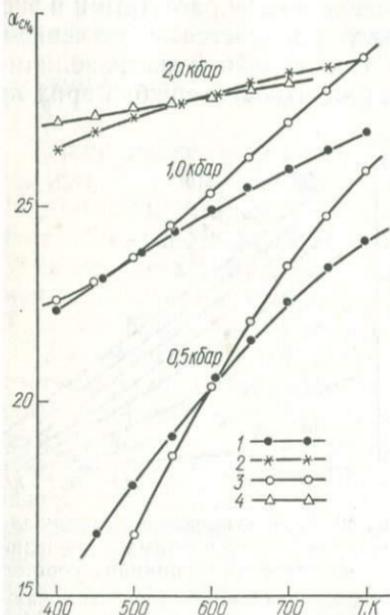


Рис. 43. Изобары  $\alpha_{CH_4} = f(T)$  при  $P = 0,5-2,0$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — рассчитано на основании принципа соответственных состояний (график рис. 9), 2 — скорректированные расчетные данные, 3 — В. А. Загорученко и А. М. Журавлева [15], 4 — Д. С. Циклиса и др. [70].

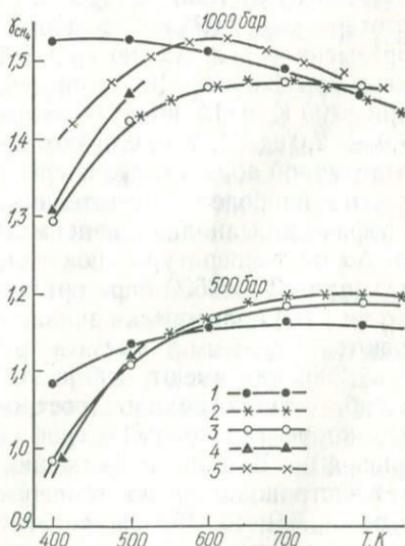


Рис. 44. Изобары  $\gamma_{CH_4} = f(T)$  при  $P = 0,5$  и 1,0 кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — рассчитано на основании принципа соответственных состояний (графики — рис. 14 и 15), 2 — скорректированные расчетные данные, 3 — В. А. Загорученко и А. М. Журавлева [15], 4 — Л. Деффе и др. [87], 5 — Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53].

с экспериментальными данными Д. С. Циклиса и др., составляет в среднем 0,20%, максимальное значение не превышает 0,50%. Расхождение значений  $V_{\text{CH}_4}$  еще меньше.

По согласованным экспериментальным и скорректированным расчетным данным построены графики  $\alpha_{\text{CH}_4} - P$  и  $\alpha_{\text{CH}_4} - T$  (рис. 41, 42), из которых непосредственно определялись принятые значения  $\alpha_{\text{CH}_4}$  и затем вычислялись молярные объемы метана при 1500—15 000 бар и 400—1500 К.

При  $P = 500$ —1000 бар расчетные данные до 600 К удовлетворительно согласуются с опорными значениями, рекомендуемыми В. А. Загорученко и А. М. Журавлевым, но при более высоких температурах начинаются заметные расхождения (рис. 43). Поскольку при  $T > 473$  К экспериментальных данных нет, то надежность экстраполяции можно оценить только косвенно. В частности, при сравнении кривых  $\alpha_{\text{CH}_4} = f(T)$  и  $\alpha_{\text{CH}_4} = f(P)$  установлено, что при  $T > 600$  К наши расчетные данные лучше согласуются с экспериментальными данными Д. С. Циклиса и др. при  $P \geq 2$  кбар.

И, наконец, нельзя не отметить существования значительных расхождений (до 5—10%) коэффициентов фугитивности при 500 и 1000 бар (рис. 44), вычисленных непосредственно из экспериментальных данных и найденных путем прогноза. С увеличением температуры различия уменьшаются до 3—5%, корректировка по экспериментальным данным и графическое сглаживание кривых  $\gamma = f(T)$  повышают точность прогнозных оценок.

#### Термодинамические свойства $\text{CH}_4$ при $P = 500$ —15 000 бар и $T = 400$ —1500 К

В интервале  $P = 500$ —1000 бар при  $T \leq 600$  К значения  $V_{\text{CH}_4}$  рассчитаны по опорным величинам удельных объемов метана, рекомендованных В. А. Загорученко и А. М. Журавлевым [15], а при  $T > 600$  К — из величин  $\alpha_{\text{CH}_4}$ , найденных по принципу соответственных состояний (графики  $\alpha - \pi$ , базисное вещество — азот) и подвергавшихся дополнительной корректировке. Величины коэффициентов фугитивности при  $T \leq 600$  К находились путем интегрирования функций  $\alpha_{\text{CH}_4} = f(P)$  в интервалах 1—500 и 1—1000 бар. При более высоких температурах  $\gamma_{\text{CH}_4}$  определялись на основании принципа соответственных состояний из графика  $\gamma - \pi$  (базисное вещество — азот), затем корректировались и согласовывались с экспериментальными данными (при  $T \leq 600$  К) и принятыми значениями  $\alpha_{\text{CH}_4}$ . Погрешность рекомендованных величин  $V$  и  $\gamma$  находится в пределах 1,0—2,0% при  $T = 400$ —700 и 2,0—5,0% при  $T = 750$ —1500 К.

При  $P = 1500$ —15 000 бар во всем интервале температур значения  $V_{\text{CH}_4}$  рассчитаны из  $\alpha_{\text{CH}_4}$ , полученных по графикам (см. рис. 41).

В экспериментально изученной области ( $P = 1500$ —10 000 бар,  $T = 400$ —700 К) погрешность не превышает 1,0—1,5%. За пределами

этой области она определяется точностью экстраполяции и ориентировочно составляет не более 3—4% при 400—700 К и 10 500—15 000 бар. Примерно такая же величина максимальной погрешности в интервале температур 750—1000 К при  $P = 1500—15\ 000$  бар. В области далекой экстраполяции при  $T = 1300—1500$  К ожидае-

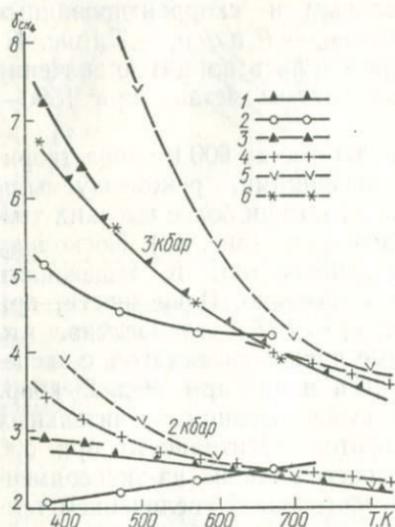


Рис. 45. Изобары  $\gamma_{\text{CH}_4} = f(T)$  при  $P = 2$  и 3 кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — рассчитано по согласованным экспериментальным данным, 2 — Д. С. Циклиса и др. [70], 3 — Л. Деффе и др. [87], 4 — Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53], 5 — Ю. П. Мельника [38], 6 — скорректированные данные Д. С. Циклиса и др.

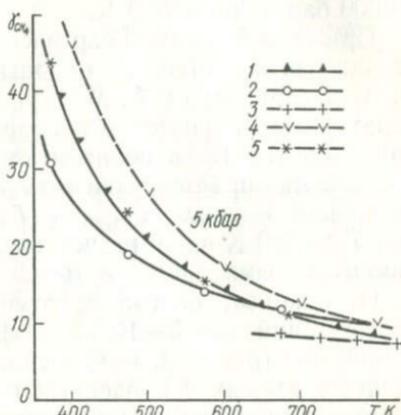


Рис. 46. Изобары  $\gamma_{\text{CH}_4} = f(T)$  при  $P = 5$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — рассчитано по согласованным экспериментальным данным, 2 — Д. С. Циклиса и др. [70], 3 — Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53], 4 — Ю. П. Мельника [38], 5 — скорректированные данные Д. С. Циклиса и др.

мая погрешность может варьировать от 2—3% при 1,5—2,0 кбар до 7—10% при 10—15 кбар.

Погрешность табличных величин коэффициентов фугитивности может быть несколько большей: до 2—3% при температурах 400—700, 3—5 при 750—1000 и до 10—15 при  $T > 1000$  К.

Сравнение новых величин  $\gamma_{\text{CH}_4}$  с ранее опубликованными, найденными как путем обработки экспериментальных данных, так и различными расчетными методами, показывает наличие заметных расхождений, особенно в области сравнительно низких ( $T < 600$  К) температур (рис. 45, 46). Анализ причин расхождений показал, что они обусловлены главным образом двумя факторами: различиями в использованных в расчетах  $P$ - $V$ - $T$ -данных метана при  $P = 1—2000$  бар и ошибками прогнозных оценок  $\gamma_{\text{CH}_4}$  при высоких давлениях.

Расхождения в величинах  $V$  и  $\alpha$  при  $P$  до 500—2000 бар значительно влияют на расхождение значений коэффициентов фугитивности во всем интервале давлений, вплоть до 10—15 кбар. Так, Д. С. Циклис и др. [70] при расчетах  $\gamma_{\text{CH}_4}$  в области давлений 1—2000 атм и  $t$  до 400°C в качестве исходных использовали данные

Ф. Дина [88], тогда как в наших расчетах за основу взяты опорные значения  $V_{CH_4}$ , учитывающие новые экспериментальные измерения [15, 88]. При  $P = 2$  кбар расхождения составляют до 25% ( $\gamma_{CH_4}$  соответственно равно 2,11 и 2,74 при 400 К) и уменьшаются с ростом температуры (рис. 45). При  $P = 5-10$  кбар расхождения сохраняются. Однако при изменении начального значения  $\gamma_{CH_4}$  при  $P = 2000$  бар результаты расчетов Д. С. Циклиса и др. в области высоких давлений практически совпадают с нашими.

Если обратиться к опубликованным ранее прогнозным оценкам, полученным без учета экспериментальных измерений при высоких давлениях, то оказывается, что при  $T > 700$  К расхождения составляют 5—10% — соответствие вполне удовлетворительное. При более низких температурах значения  $\gamma_{CH_4}$ , найденные нами ранее, выше, чем вычисленные из экспериментальных  $V_{CH_4}$ , а данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова явно ниже, особенно при  $P > 5$  кбар.

### Оксид углерода — СО

Свойства окиси углерода при высоких давлениях изучены недостаточно, и положение  $P$ - $T$ -кривой плавления СО экспериментально не определено. Однако, учитывая близость физических характеристик (молекулярный вес и строение молекул, параметры критической и тройной точек) окиси углерода и азота, можно полагать, что при комнатной температуре СО затвердевает только при давлениях более 15—18 кбар. Нет сомнений в том, что в условиях глубинного петрогенезиса ( $T > 400$  К,  $P$  до 15 кбар) каких-либо фазовых переходов в СО не происходит, а свойства этого газа близки к свойствам азота. Поэтому, несмотря на ограниченность экспериментальных данных о сжимаемости СО при высоких температурах и давлениях, можно вполне удовлетворительно прогнозировать величины  $V$  и  $\gamma$  по принципу соответственных состояний, используя в качестве базисного вещества хорошо изученный азот.

### Экспериментальные данные

В сводках и справочниках [56, 88] есть сведения о сжимаемости СО при давлении до 1000 бар и температурах до 200—400°C. А. Михельс и др. [105] приводят изотермы сжимаемости СО при  $P$  до 3000 атм, однако температура в их экспериментах не превышала 150°C. Экспериментальные исследования свойств окиси углерода при высоких температурах затруднены вследствие образования карбониллов, давление также способствует этому процессу. Карбониллы, в свою очередь, катализируют реакцию распада СО с образованием  $CO_2$ .

Поэтому С. Робертсон и С. Бэбб [116], изучившие  $P$ - $V$ - $T$ -характеристики СО при 35—300°C и давлении 1617—10 206 бар, применили особую аппаратуру, изготовленную из специальных сталей и позволившую сократить до минимума время нахождения газа

в бомбе. Полученные данные обрабатывались при помощи эмпирического уравнения и представлены в форме таблицы, содержащей значения плотности CO (в единицах amagats) при  $t = 35\text{--}300^\circ\text{C}$  и  $P = 1500\text{--}10\,000$  бар. Различия с данными А. Михельса и др. оказались незначительными. С. Робертсон и С. Бэбб оценивают погрешность своих измерений в 0,25%. Это несколько выше, чем для других газов при использовании аналогичной методики, что объясняется отмеченными экспериментальными трудностями.

### Расчетные данные

За последние 10 лет предпринято несколько попыток оценить свойства окиси углерода в разных  $P$ - $T$ -областях на основании различных модификаций принципа соответственных состояний.

Так, В. И. Кудашев и Л. С. Сердюк [28] предложили метод согласования и экстраполяции термодинамических свойств реальных газов, который состоит в нахождении свойств неизученного газа путем сравнения с хорошо изученным базисным газом при равных значениях приведенных параметров. В этой работе была определена плотность CO при  $T = 275\text{--}1000$  К и  $P = 1\text{--}3000$  бар, причем базисным веществом служил азот, для которого имелось уравнение состояния.

Б. Н. Рыженко и В. П. Волков [53] приводят только расчетные значения коэффициентов фугитивности CO, однако в более обширной  $P$ - $T$ -области:  $t = 100\text{--}1000^\circ\text{C}$  и  $P = 100\text{--}10\,000$  бар. Ими также была выполнена аппроксимация экспериментальных величин различных газов по двум переменным: приведенной температуре и приведенному давлению, а также получены эмпирические уравнения.

Выполненный нами анализ [38] показал, что величины  $\gamma_{\text{CO}}$ , вычисленные по данным В. И. Кудашева и Л. С. Сердюк, несколько завышены и их необходимо корректировать. Поэтому в опубликованных ранее таблицах ( $\gamma_{\text{CO}}$  при  $T = 400\text{--}1500$  К и  $P = 500\text{--}10\,000$  атм) при всех  $T$  и  $P$ , где не было прямых экспериментальных определений, термодинамические свойства окиси углерода приближенно вычислены по модифицированному принципу соответственных состояний.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Из приведенного обзора видно, что экспериментальные данные о сжимаемости CO ограничены и поэтому главной задачей является оцен-

Таблица 16

Молярные объемы окиси углерода при  $P = 1000$  бар по экспериментальным и расчетным данным

$T, \text{K}$	1	2	3
400	59,00	58,86	59,20
500	68,61	68,40	68,75
600	78,19	77,76	77,95
700	87,70	86,96	86,93
800	—	95,97	95,80
900	—	104,78	104,63
1000	—	113,62	113,40

Примечание. 1 — сводка Ф. Дина [88]; 2 — расчет В. И. Кудашева и Л. С. Сердюк [28]; 3 — рассчитано автором (без дополнительной корректировки и сглаживания).

ка возможности и точности различных вариантов прогноза. В дополнение к прежним прогнозным оценкам термодинамических свойств окиси углерода ( $\gamma$  и  $f$ ) нами выполнен новый расчет значений

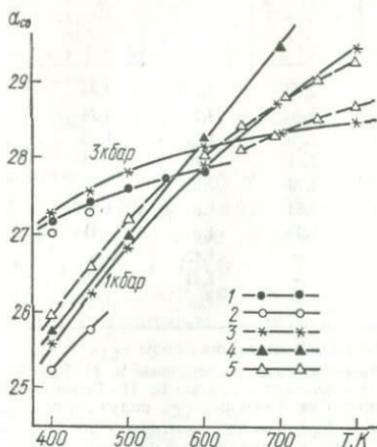


Рис. 47. Изобары  $\alpha_{CO} = f(T)$  при  $P = 1,0$  и  $3,0$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — С. Робертсона и С. Бэбба [116], 2 — А. Михельса и др. [105], 3 — В. И. Кудашева и Л. С. Сердюк [28], 4 — Ф. Дина [88]; 5 — рассчитано на основании принципа соответственных состояний (график — рис. 9).

Рассмотрим вначале область давлений до 3 кбар, где имеются некоторые экспериментальные определения и прогнозны оценки плотности окиси углерода при  $T$  до 1000 К.

При  $P = 1000$  бар значения  $V_{CO}$ , найденные из диаграмм  $\alpha - \pi$ , удовлетворительно согласуются как с экспериментальными измерениями, так и с расчетами В. И. Кудашева и Л. С. Сердюк (табл. 16) — средние отклонения составляют 0,2—0,4, максимальные не превышают 0,9% (рис. 47). При  $P = 3000$  бар экспериментальные данные А. Михельса и др., С. Робертсона и С. Бэбба практически совпадают; близки к ним и расчетные значения  $\alpha_{CO}$ , полученные различными методами, однако при  $T \leq 600$  К расчеты по графикам  $\alpha - \pi$  дают заниженные результаты, нуждающиеся в корректировке.

Расхождения коэффициентов фугитивности окиси углерода, найденных различными методами, значительно больше и обычно составляют несколько процентов (табл. 17, рис. 48). Новые расчетные значения  $\gamma_{CO}$ , полученные по графикам  $\gamma - \pi$  (базисное вещество азот), хорошо согласуются с данными Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова и близки к экспериментальным; расчеты В. И. Кудашева и Л. С. Сердюк дали завышенные (до 15%) значения. Причиной расхождений

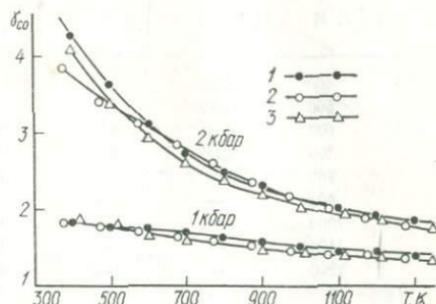


Рис. 48. Изобары  $\gamma_{CO} = f(T)$  при  $P = 1$  и 2 кбар по расчетным данным:

1 — Ю. П. Мельника [38], 2 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53]; 3 — скорректированные расчетные данные.

молярных объемов ее в широком интервале температур и давлений на основании модифицированного принципа соответственных состояний — из диаграмм  $\alpha = f(\pi)_{T=\text{const}}$  для базисного азота, а затем вновь рассчитаны согласованные значения  $\gamma$  и  $G_P - G_P^0$  окиси углерода.

Таблица 17

Коэффициенты фугитивности окиси углерода при  $P = 1000$  бар по экспериментальным и расчетным данным

$T, K$	1	2	3	4	5	6
400	1,82	1,79	1,82	2,02	1,82	1,84
500	1,79	1,78	1,76	1,93	1,78	1,74
600	1,73	1,70	1,68	1,86	1,74	1,65
700	1,68	1,64	1,61	1,81	1,70	1,58
800	—	—	1,55	1,73	1,62	1,51
900	—	—	1,49	1,64	1,55	1,46
1000	—	—	1,44	1,58	1,51	1,41
1100	—	—	1,40	—	1,45	1,38
1200	—	—	1,36	—	1,41	1,35
1300	—	—	1,33	—	1,38	1,32

Примечание. 1 — рассчитано нами по экспериментальным значениям  $V_{CO}$ , приведенным в сводке Ф. Дина [88]; 2 — экспериментальные данные, приведенные Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым [53], наша интерполяция; 3 — расчетные данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова, наша интерполяция; 4 — рассчитано из значений  $V_{CO}$ , полученных В. И. Кудашевым и Л. С. Сердюк методом прогноза [28]; 5 — получено путем комбинирования экспериментальных и расчетных данных [38]; 6 — рассчитано на основании принципа соответственных состояний (сазисное вещество азот).

может быть неточность данных о  $P$ - $V$ - $T$ -характеристиках  $CO$  при  $P$  до 500 бар.

В области более высоких давлений также наблюдается вполне удовлетворительное соответствие вычисленных и экспериментальных значений  $V_{CO}$  (табл. 18, рис. 49), причем расхождения ( $\Delta V$ ) уменьшаются с увеличением температуры и в меньшей степени зависят от давления, что позволяет провести достаточно надежную экстраполяцию в высокотемпературную область (рис. 50).

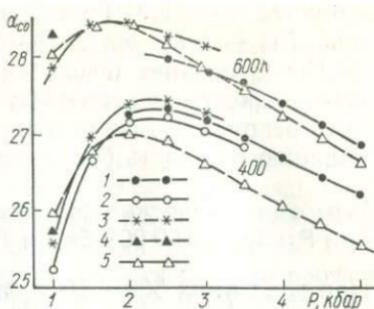
Таблица 18

Экспериментальные и вычисленные значения  $V_{CO}$  ( $cm^3/mol$ ) при  $P = 3-10$  кбар и  $T = 400-600$  К

$P, \text{ кбар}$	400			500			600		
	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{расч}}$	$\Delta V, \%$	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{расч}}$	$\Delta V, \%$	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{расч}}$	$\Delta V, \%$
3	38,26	38,68	1,52	41,44	41,13	0,75	44,47	44,48	0,02
4	35,01	34,36	1,85	37,45	37,06	1,04	39,88	39,67	0,52
5	32,84	32,15	2,10	34,84	34,37	1,35	36,82	36,54	0,76
6	31,22	30,54	2,18	32,93	32,47	0,99	34,64	34,34	0,87
7	29,93	29,29	2,14	31,43	31,02	1,30	32,94	32,67	0,82
8	28,85	28,27	2,01	30,20	29,84	1,19	31,57	31,31	0,82
9	27,92	27,39	1,89	29,14	28,82	1,10	30,37	30,19	0,59
10	27,19	26,72	1,73	28,31	28,06	0,88	29,42	29,33	0,30
$\Delta V_{\text{сред}} \%$	—	—	1,93	—	—	1,07	—	—	0,59

Рис. 49. Изотермы  $\alpha_{CO} = f(P)$  при  $T = 400$  и  $600$  К, вычисленные по экспериментальным и расчетным данным:

1 — С. Робертсона и С. Бэбба [116], 2 — А. Михельса и др. [105], 3 — В. И. Кудашева и Л. С. Сердюк [28], 4 — Ф. Дина [88]; 5 — рассчитано на основании принципа соответственных состояний (графики — рис. 9 и 10).



В выполненных ранее Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым [53] и одновременно автором [38] прогнозных оценках  $\gamma_{CO}$  при  $P$  до 10 кбар экспериментальные измерения С. Робертсона и С. Бэбба, опубликованные в 1970 г., не могли быть учтены. Новые вычисления  $\gamma_{CO}$  с учетом этих измерений показали, что наш прогноз оказался более удачным — при  $T = 400-600$  К расхождения не превы-

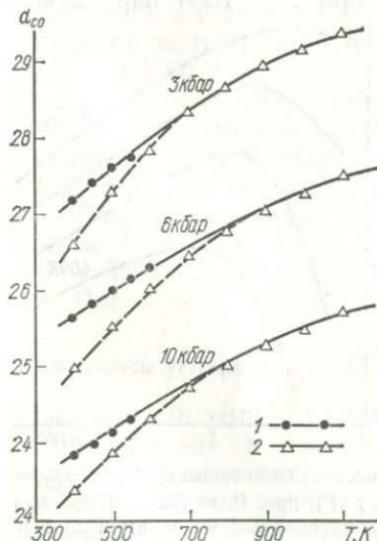


Рис. 50. Согласование экспериментальных (1) [116] и расчетных (2) данных о сжимаемости окиси углерода и экстраполяция величин  $\alpha_{CO}$  на основании принципа соответственных состояний.

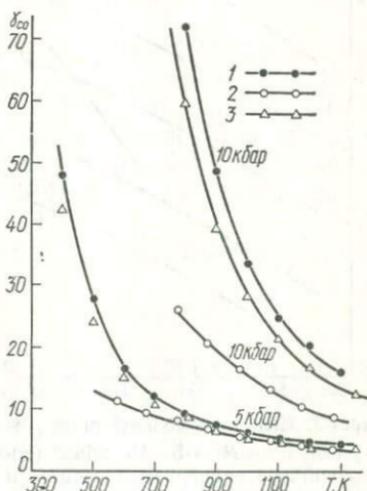


Рис. 51. Изобары  $\gamma_{CO} = f(T)$  при  $P = 5$  и  $10$  кбар по расчетным данным:

1 — Ю. П. Мельника [38], 2 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53]; 3 — скорректированные расчетные данные, согласованные с экспериментальными измерениями.

шали: при  $P = 5$  кбар 12,8 (среднее 5,7%), а при 10 кбар — 25% (среднее 18%); расхождения с данными Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова при  $T = 500-600$  К и  $P = 5$  кбар составляют 30—90%, а при  $P = 10$  кбар значения  $\gamma_{CO}$  не были ими определены. При более высоких температурах расхождения уменьшаются при  $P$  до 5—6 кбар, но

остаются слишком большими при давлениях порядка 9—10 кбар (рис. 51) — в пределах 40—60% при  $T = 800—1300$  К.

Использование новых диаграмм  $\alpha - \pi$  и согласование расчетных и экспериментальных данных позволяют значительно уточнить рекомендуемые величины  $V$ ,  $\gamma$  и  $G_P - G_{P_0}$  и провести экстраполяцию в область более высоких давлений.

### Термодинамические свойства СО при $P = 500—150\,000$ бар и $T = 400—1500$ К

При давлениях 500 и 1000 бар вначале из графиков  $\alpha - \pi$  и  $\gamma - \pi$  находились значения коэффициентов фугитивности и  $\alpha_{CO}$  при  $T = 400—1500$  К, затем проводилась дополнительная корректировка для согласования рекомендуемых значений  $V$  и  $\gamma$ . В качестве опорных были приняты значения  $\alpha_{CO}$  и  $\gamma_{CO}$  при  $P = 1000$  бар, лучше

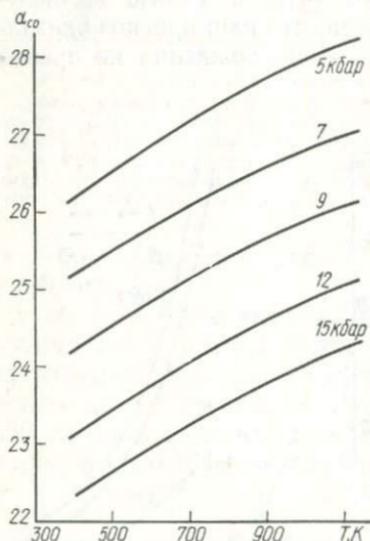


Рис. 52. Сглаженные изобары  $\alpha_{CO} = f(T)$  при  $P = 5—15$  кбар (согласованные экспериментальные и расчетные данные).

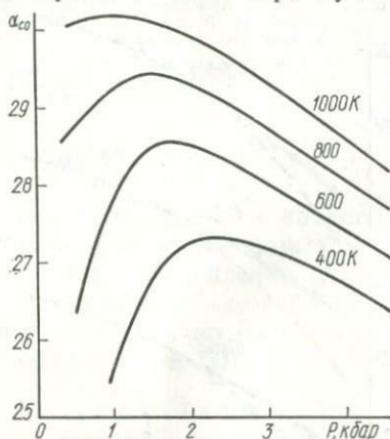


Рис. 53. Сглаженные изотермы  $\alpha_{CO} = f(P)$  при  $P = 500—4000$  бар (согласованные экспериментальные и расчетные данные).

отвечающие экспериментальным данным, чем при более низких давлениях. Величины  $\alpha_{CO}$  и  $\gamma_{CO}$  при  $P = 500$  бар корректировались по соотношению

$$\ln \gamma_{500} = \ln \gamma_{1000} - \frac{\int_{500}^{1000} \alpha \cdot dP}{RT}$$

и затем несколько сглаживались при помощи графиков  $\gamma - T$  и  $\alpha - T$ . Погрешность найденных таким путем значений молярных объемов при  $T < 1000$  К не превышает 1, а при  $T > 1000$  К — 2%; коэффициентов фугитивности соответственно 3 и 5%.

При давлениях более 1000 бар во всей  $P$ - $T$ -области величины  $\alpha_{\text{CO}}$  находились из графиков  $\alpha - T$  (рис. 52), построенных на основании согласованных экспериментальных и расчетных данных. Предварительно проводилось сглаживание при помощи изотерм  $\alpha_{\text{CO}} = f(P)$  (рис. 53).

Погрешность рекомендуемых величин  $V_{\text{CO}}$  в экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области ( $P$  до 10 кбар при  $T$  до 600 К) складывается из ошибок измерений ( $\sim 0,25\%$ ) и математической обработки (также  $\sim 0,25\%$ ), суммарная погрешность не должна превышать 1,0%. За пределами этой области погрешности, естественно, возрастают. При экстраполяции изотерм  $\alpha_{\text{CO}} = f(P)$  от 10 до 15 кбар при  $T = 400$ —600 К неопределенность в оценке величины  $\alpha$  находится в пределах  $\pm 0,5$ —1,5, что отвечает максимальной погрешности значений  $V_{\text{CO}} \sim 4,0\%$ . При экстраполяции изобар  $\alpha_{\text{CO}} = f(T)$  в высокотемпературную область (рис. 50, 52) неопределенность может быть оценена  $\sim \pm 1,0$ , при 1000 и  $\sim \pm 2,0$  при 1500 К (единицы  $\alpha$ , см<sup>3</sup>/моль), а с учетом неопределенности, образующейся при экстраполяции изотерм, соответственно  $\sim \pm 1,5$ —2,0 при 1000 и  $\sim \pm 2,5$ —3,0 при 1500 К.

На этом основании ожидаемые максимальные погрешности рекомендуемых значений  $V_{\text{CO}}$  составляют: в области  $T = 700$ —1000 К до 3% при  $P$  до 10 кбар и 7% при  $P$  до 15 кбар; в области  $T = 1000$ —1500 К до 6% при  $P$  до 10 кбар и до 10% при  $P$  до 15 кбар.

Погрешность величин  $\gamma_{\text{CO}}$  может быть несколько больше, особенно в области низких температур и высоких давлений: при  $T$  до 700—800 и  $P > 10$ —12 кбар до 8—10%.

Примерно такие же погрешности и табличных величин  $G_P$ — $G_{P_0}$ .

## Двуокись углерода — $\text{CO}_2$

Зависимость температуры плавления  $\text{CO}_2$  от давления изучена экспериментально в широком интервале  $P$ , однако плотности фаз на линии равновесия и скачки объема при плавлении точно не определены. Экстраполяция  $P$ - $T$ -кривой до  $P = 15$  кбар (рис. 54) показывает, что во всем интервале  $P$  (0,5—15,0 кбар) и  $T$  (400—1500 К) двуокись углерода находится в состоянии сверхкритического флюида. Отсутствие фазовых границ в этой  $P$ - $T$ -области и, следовательно, скачкообразных изменений термодинамических свойств позволяет применять различные виды интерполяций и экстраполяций.

Сжимаемость  $\text{CO}_2$  при умеренных давлениях (до 500—1000 бар) исследовалась неоднократно, и данные о плотности, молярных объемах и других свойствах ее вошли во многие справочники и специальные монографии. Рекомендуемые в них величины основаны главным образом на экспериментальных исследованиях. Наиболее полно собраны и систематизированы экспериментальные данные о термодинамических свойствах  $\text{CO}_2$  в монографии М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина [8], которая содержит диаграммы для интервала температур 0—1000°C при  $P$  до 600 атм. Впоследствии В. В. Алту-

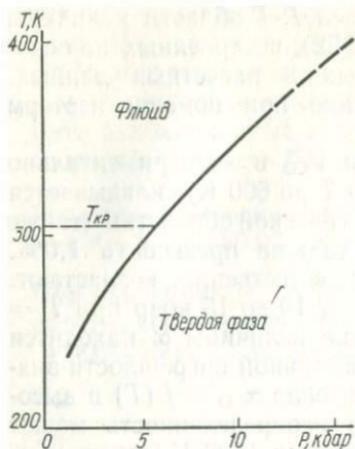


Рис. 54.  $P$ - $T$ -кривая плавления двуокиси углерода по экспериментальным данным П. Бриджмена и А. Михельса [1] (пунктиром обозначена экстраполяция).

ниным [1] эти данные были дополнены и критически оценены. Термодинамические таблицы охватывают интервал 215—1300 К при  $P = 1$ —3000 бар, включая линии равновесия жидкость — пар и кристалл — жидкость. При более высоких давлениях (до 4—10 кбар) экспериментальные данные получены только в последнее время [68, 69, 80, 93]. Кроме того, был опубликован ряд работ, содержащих прогнозные оценки  $V$ ,  $\gamma$  и других характеристик  $\text{CO}_2$  при  $P$  до 10 кбар и  $T$  до 1273—1500 К [37, 43, 44, 53].

### Экспериментальные данные

В капитальной монографии В. В. Алтунина [1] приведена сводка практически всех работ за период с 1880 по 1972 г., в которых опубликованы таблицы термодинамических свойств  $\text{CO}_2$ . На основании критического анализа и оценки погрешностей экспериментальные данные о сжимаемости  $\text{CO}_2$  были разделены на три категории: основные, дополнительные и пониженной точности. К основным отнесены только шесть групп, причем при  $T \geq 400$  К и  $P > 1000$  бар использованы данные И. Юза и др. [93] и Д. С. Циклиса и др. [68]. На основании обработки наиболее надежных результатов измерений сжимаемости и изобарной теплоемкости В. В. Алтуниным и О. Г. Гадецким получено единое для жидкой и газовой фаз уравнение состояния, по которому и рассчитаны таблицы термодинамических свойств при  $T = 215$ —1300 К и  $P = 1$ —3000 бар.

Следует иметь в виду, что при температурах выше 423 К и давлениях больше 600 атм в базисную группу исходных  $P$ - $V$ - $T$ -данных включены только результаты Д. С. Циклиса и др. [68], полученные при  $P = 2$ —7 кбар, и И. Юза и др. [93], охватывающие более узкую  $P$ - $T$ -область и также относящиеся к давлениям выше 1,0—2,0 кбар. Кроме того, как это отмечает сам В. В. Алтунин, при температурах более 750 К и давлениях выше 600 бар надежных опытных данных о сжимаемости нет и в качестве опорных использованы экстраполированные значения  $Z$  ( $\rho$ ,  $T$ ). Таким образом, в значительном интервале температур и давлений (область  $P = 0,6$ —2,0 кбар при  $T = 450$ —750 К и  $P > 0,6$  кбар при  $T > 750$  К) желательна корректировка рекомендуемых величин с учетом новых данных.

В геохимии и петрологии широко используются экспериментальные данные Дж. Кеннеди [96], охватывающие диапазон  $P$  до 1400 атм

при  $t$  до  $1000^\circ\text{C}$ . Они были обработаны А. Майумджаром и Р. Роем [102], которые вычислили значения фугитивности и изобарно-изотермического потенциала. Величины  $G_P - G_{P_0}$  приводят также В. В. Доливо-Добровольский [12]. И. К. Карпов и др. [22, 23]. Однако детальный анализ, проведенный М. П. Вукаловичем и В. В. Алтуниным [8], показал, что данные Дж. Кеннеди содержат систематическую ошибку, сильно увеличивающуюся с ростом  $P$  и  $T$ . Даже в области сравнительно низких давлений ( $P \leq 600$  бар) расхождения достигают 1,0%.

Рассмотрим детальнее экспериментальные данные, полученные при давлениях более 1,0—2,0 кбар.

И. Юза и др. [93] измеряли сжимаемость  $\text{CO}_2$  в интервале  $P = 700 \div 4000$  бар и  $t = 50\text{—}475^\circ\text{C}$ , причем при  $P = 3$  кбар температурный интервал охватывает  $200\text{—}475$ , а при  $P = 4$  кбар только  $300\text{—}375^\circ\text{C}$ . В экспериментах использовался пьезометр с балластным объемом, неразгруженный от давления. Авторы оценивают погрешность в 0,3%.

Д. С. Циклис и др. [68, 69, 71] измеряли  $V_{\text{CO}_2}$  в области  $50\text{—}400^\circ\text{C}$  и  $P = 2000\text{—}7000$  атм методом вытеснения с использованием металлического вкладыша. Давление измерялось манганиновым манометром с погрешностью не более 0,3%. Для обработки экспериментальных данных использовано уравнение Тэйта с константами  $B$  и  $C$ , зависящими от температуры. В области высоких давлений это уравнение описывает экспериментальные данные с погрешностью не более 0,2%, погрешность молярных объемов порядка 0,3—0,5%. По мнению В. В. Алтунина [11], достоверность этих оценок не вызывает сомнения. В. М. Шмонов и К. И. Шмулович [80] измерили молярные объемы  $\text{CO}_2$  в интервале  $400\text{—}700^\circ\text{C}$  и  $2000\text{—}8000$  бар на установке с внешним нагревом. Измерения проводились методом вытеснения, давление измерялось манганиновыми манометрами. Ошибка измерения ( $\Delta V$ ) при  $P \geq 3000$  бар оценивается в 0,25—0,3, при  $P = 2000$  бар — 0,4%; при более низких давлениях измерения считались ненадежными.

Для представления  $P$ - $V$ - $T$ -зависимостей  $\text{CO}_2$  К. И. Шмуловичем и В. М. Шмоновым [81] составлены два эмпирических уравнения состояния: описывающие интервал  $1\text{—}2000$  и  $2000\text{—}10\,000$  бар в области температур  $450\text{—}1300$  К. Для интервала  $1\text{—}2000$  бар методом последовательных корректировочных функций (аппроксимировалась величина  $\alpha$ ) получено трехчленное уравнение

$$V_{\text{CO}_2}^{P,T} = \frac{RT}{P} + \alpha_0 + \frac{P}{AP + B} + DP \exp(CP),$$

коэффициенты которого зависят только от температуры. В области давлений  $1\text{—}600$  бар использованы данные М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина [8], при  $P = 2000\text{—}4000$  — собственные экспериментальные данные [80] и данные Д. С. Циклиса с сотрудниками [68]. Для контроля интерполяции в области давлений  $600$  и  $2000$  бар

использовались результаты И. Юза и др. [93]. Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных значений  $V$  оценивается в 0,25%.

В области 2000—10 000 бар зависимость  $V_{\text{CO}_2}$  от  $P$  и  $T$  описана уравнением Тэйта:

$$V_{\text{CO}_2}^{P,T} = V_0 - V_0 \cdot C \cdot \ln \frac{B+P}{B+P_0} + (\delta V/\delta T)_{P_0} \cdot (T - T_0) - \\ - (\delta V/\delta T)_{P_0} \cdot (T - T_0) \cdot C_1 \cdot \ln \frac{B_1+P}{B_1+P_0},$$

где  $B$ ,  $B_1$ ,  $C$  и  $C_1$  — константы. Среднеквадратическое отклонение — 0,34%. Путем алгебраического интегрирования вычислены значения  $\gamma_{\text{CO}_2}$  в интервале  $T = 450—1300$  К (с шагом 50 К) и  $P$  до 10 кбар (с шагом 250 бар.)

### Расчетные данные

Из-за отсутствия экспериментальных данных о свойствах  $\text{CO}_2$  при высоких  $T$  и  $P$  было предпринято несколько попыток дать прогнозные оценки молярных объемов, коэффициентов фугитивности и других величин на основании различного рода аппроксимаций. Б. Н. Рыженко и В. П. Волков [53] рассмотрели экспериментальные данные по  $P$ - $V$ - $T$ -свойствам двуокиси углерода [93, 96] и определили коэффициенты аппроксимирующего уравнения:

$$Z = a_0 + a_1 P + a_2 P^2 + a_3 P^3$$

при  $t = 100—400^\circ\text{C}$  и  $P$  до  $1000 \div 4000$  бар. Коэффициенты фугитивности в этой  $P$ - $T$ -области определены путем интегрирования. В области более высоких параметров авторы использовали принцип соответственных состояний. На основании аппроксимации экспериментальных величин  $\gamma$  различных газов по двум переменным — приведенной температуре  $\tau$  и приведенному давлению  $\pi$  — предложены уравнения вида:

$$\gamma = 1 + A\pi + B\tau\pi + C\tau^2\pi + D\pi^2 + E\tau\pi^2 + F\tau^2\pi^2,$$

где  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и  $F$  — константы, числовые значения которых даны для трех  $\pi$ - $\tau$  областей;  $\tau = 12—35$  и  $\pi = 0—100$ ;  $\tau = 3—12$  и  $\pi = 0—60$ ;  $\tau = 1,5—3$  и  $\pi = 0—20$ . Считается, что каждое уравнение описывает экспериментальные результаты в соответствующей  $\pi$ - $\tau$ -области с погрешностью не более 10% величины  $\gamma$ . Вне указанных пределов  $\pi$  погрешность увеличивается. В статье помещены рассчитанные по этим уравнениям и вычисленные по экспериментальным данным значения  $\gamma_{\text{CO}_2}$  при  $t = 100—1000^\circ\text{C}$  и  $P$  до 10 кбар.

Одновременно и независимо автором [37, 38] обработаны экспериментальные данные о сжимаемости  $\text{CO}_2$  в областях  $T = 400—1273$ ,  $P$  до 1400 [93] и  $T = 400—673$  К,  $P = 1400—7000$  атм [68, 93]; вычислены значения  $\alpha_{\text{CO}_2}$  и проведено графическое интегрирование (определение площадей под изотермами зависимости  $\alpha$  от дав-

ления). Во всех случаях мы предпочитали графические методы для проведения интерполяций и экстраполяций.

Для прогноза  $\gamma_{\text{CO}_2}$  при более высоких параметрах ( $T \geq 700$  К при  $P \geq 2000$  атм) также применялся принцип соответственных состояний. С этой целью строились по экспериментальным данным для различных газов графики в координатах  $\lg \gamma - \pi$ , куда наносились изотермы при значениях  $\tau$ , кратных 0,5. Предварительно было показано, что в широком интервале приведенных давлений ( $\pi = 50 \div 250$ ) и температур ( $\tau = 2 \div 20$ ) изотермы  $\lg \gamma = f(\pi)$  близки к прямым линиям. Этим сравнительно простым методом, не прибегая к поискам уравнений состояния и громоздким расчетам, получены значения  $\gamma_{\text{CO}_2}$  в области  $P = 500\text{—}10\,000$  атм (шаг 1000 атм) и  $T = 400\text{—}1500$  К (шаг 100 К), вычислены значения  $f_{\text{CO}_2}$  и  $(G_p - G_{p_0})_{\text{CO}_2}$  в той же  $P$ - $T$ -области.

Л. Л. Перчук и И. К. Карпов [44], анализируя экспериментальные и расчетные данные, показали, что изобарические зависимости  $V_{\text{CO}_2}$  от  $T$  близки к линейным. На этом основании была проведена экстраполяция  $V_{\text{CO}_2}$  по температуре при  $P = 3\text{—}10$  кбар и построена диаграмма. Из найденных таким образом значений молярных объемов программой многошаговой регрессии на БЭСМ-4 получено уравнение

$$V_{\text{CO}_2} = 0,41837 (A_1 + A_2\tau + A_3\pi + A_4\tau\pi^2 + A_5\pi + A_6\tau\pi^2),$$

где  $A_1\text{—}A_6$  — коэффициенты, не зависящие от  $T$  и  $P$ . По мнению авторов, отклонения расчетных значений от экспериментальных не превышают  $\pm 0,5\%$ . На основании предложенного уравнения рассчитаны значения  $V_{\text{CO}_2}$  в интервале 3—10 кбар (шаг 0,5 кбар) и 100—1000°C (шаг 50°C). Кроме того, приведены [44] значения  $f$  и  $\gamma_{\text{CO}_2}$  в интервале 100—10 000 бар (шаг 100—500 бар) и 100—1000°C (шаг 100°C), а также значения молярной энтропии и молярной свободной энергии.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Для обоснования рекомендуемых констант в первую очередь необходимо рассмотреть область  $P = 500 \div 3000$  бар при  $T$  до 1300 К. В интервале 1—600 бар наиболее точны данные М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина [8], использованные в большинстве последующих работ [1, 71, 81] для расчетов  $\gamma$ ,  $f$  и других величин. Однако величины  $V_{\text{CO}_2}$ , полученные В. В. Алтуниным [1] путем экстраполяции в область  $P = 600 \div 3000$  бар, существенно отличаются от экспериментальных данных К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [80, 81]. Это видно из сопоставления изотерм  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$  (рис. 55). Так, при  $P = 2500$  бар и  $T = 1100$  К расхождение между расчетными и экспериментальными данными составляет  $\sim 1,6\%$ ; с уменьшением  $T$  и  $P$  расхождения несколько уменьшаются. Кроме того, что весьма существенно для экстраполяции в область более высоких давлений, максимумы на изотермах находятся при различных давлениях и

кривые после прохождения через максимумы отличаются крутизной. Это обстоятельство не позволяет совместить кривые при переходе от области давлений 1000—3000 бар к более высоким. В то же время при давлениях до 600—1000 бар соответствие вполне удовлетворительное.

При рассмотрении изобар  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$  (рис. 56) обращает на себя внимание не только расхождение данных В. В. Алтунина с экспериментальными определениями, но и синусоидаль-

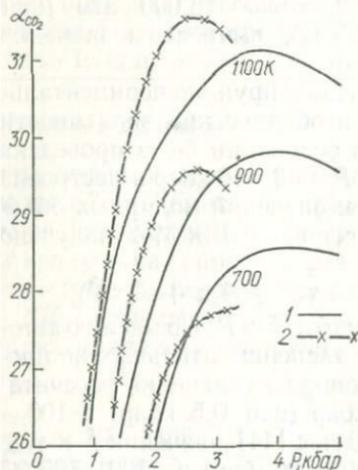


Рис. 55. Изотермы  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$  по экспериментальным и расчетным данным:  
1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — В. В. Алтунина [1].

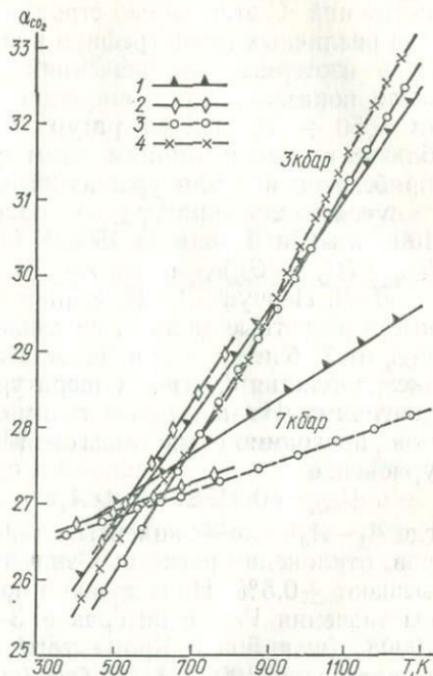


Рис. 56. Изобары  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$  по экспериментальным и расчетным данным:  
1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — Д. С. Циклиса и др. [68], 3 — Л. Л. Перчука, И. К. Карпова [44], 4 — В. В. Алтунина [1].

ный характер расчетных кривых, что, по-видимому, объясняется спецификой машинных расчетов с использованием многоконстантных уравнений состояния (уравнение В. В. Алтунина содержит 50 коэффициентов).

Таким образом, в интервале 1—3000 бар и 450—1300 К целесообразнее использовать данные К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [81], учитывающие как собственные экспериментальные определения при  $P \geq 2000$  бар, так и наиболее точные измерения М. П. Вукаловича и В. В. Алтунина [8] при  $P \leq 600$  бар.

При более высоких давлениях также следует отдать предпочтение экспериментальным данным в обработке К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова. Рекомендуемые ими значения  $V_{\text{CO}_2}$  близки к экспериментальным других исследователей [68, 93], даже при высоких давлениях расхождения не превышают 0,5% (рис. 57).

Представляет интерес и сопоставление величин коэффициентов фугитивности  $\text{CO}_2$ , полученных различными авторами. В области умеренных давлений (рис. 58) вариации  $\gamma_{\text{CO}_2}$  определяются главным образом исходными экспериментальными данными о сжимаемости двуокиси углерода при  $P$  до 600—1400 бар и в меньшей степени — способом обработки этих данных. Так, при использовании экспери-

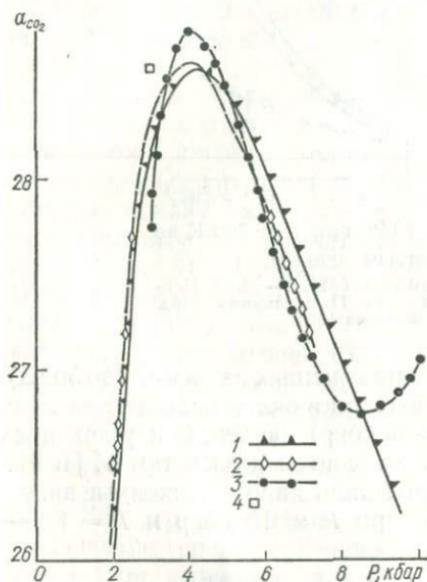


Рис. 57. Изотермы  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$  при  $T = 700 \text{ K}$  по экспериментальным и расчетным данным:

1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — Д. С. Циклиса и др. [68], 3 — Л. Л. Перчука, И. К. Карпова [44], 4 — И. Юза и др. [93].

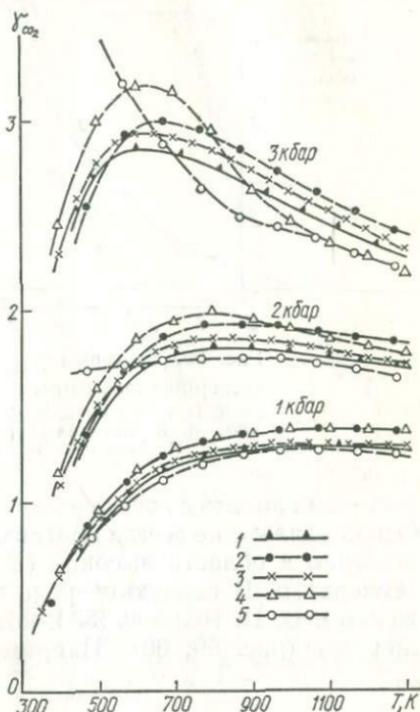


Рис. 58. Изобары  $\gamma_{\text{CO}_2} = f(T)$  по экспериментальным и расчетным данным: 1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — Л. Л. Перчука, И. К. Карпова [44], 3 — В. В. Алтунина [1], 4 — Ю. П. Мельвика [38], 5 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53].

ментальных данных Дж. Кеннеди [96] значения  $\gamma_{\text{CO}_2}$  оказались завышенными [37, 44]. Кроме того, в некоторых работах данные Дж. Кеннеди были обработаны не достаточно тщательно. Например, путем контрольных пересчетов и графического интегрирования при  $300^\circ\text{C}$  и 1400 атм получено значение  $\gamma_{\text{CO}_2} = 1,34$ , тогда как в известной работе А. Майумджара и Р. Роя [102] приведена величина 1,24.

Среди расчетных прогнозных оценок в области высоких давлений с экспериментальными лучше всего согласуются наши данные [37], Л. Л. Перчука и И. К. Карпова [44] (рис. 59 и 60, табл. 19). Это еще раз подчеркивает перспективность разработки прогнозов на основании различных модификаций принципа соответственных

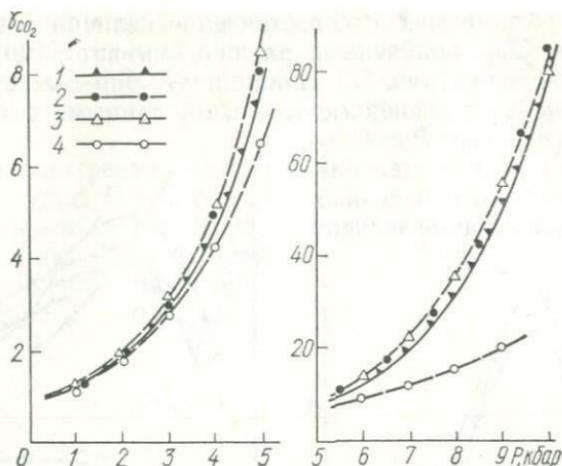


Рис. 59. Изотермы  $\gamma_{CO_2} = f(P)$  при  $T = 700$  К по экспериментальным и расчетным данным:

1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — Л. Л. Перчука, И. К. Карпова [44], 3 — Ю. П. Мельника [38], 4 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53].

состояний вплоть до очень высоких приведенных давлений (до 500 л). Однако далеко не всегда прогнозные оценки оказываются удачными, особенно в области высоких ( $P > 5$  кбар) давлений и умеренных температур. В первую очередь это относится к расчетам Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53], которые дали явно заниженные значения  $\gamma_{CO_2}$  (рис. 59, 60). Например, при  $P = 10$  кбар и  $T = 800$ —

Таблица 19

Сопоставление экспериментальных и расчетных прогнозных значений коэффициентов фугитивности двуоксида углерода при  $P = 10$  кбар

Т, К	Экспериментальные данные	Расчетные данные		
	1	2	3	4
500	252,3	—	289,0	—
600	131,6	—	148,0	136,0
700	79,0	—	80,3	84,5
800	52,6	17,7	56,2	54,5
900	37,8	14,1	41,7	40,2
1000	28,7	12,8	31,6	30,5
1100	22,8	12,0	24,6	24,0
1200	18,7	11,2	20,0	19,6
1300	15,8	10,5	16,2	16,0

Примечание. По данным: 1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53], 3 — Ю. П. Мельника [37], 4 — Л. Л. Перчука, И. К. Карпова [44].

1300 К данные этих авторов отличаются от экспериментальных в 1,5—3,0 раза. расхождения же наших данных находятся в пределах 2,5—10,3% (табл. 19).

### Термодинамические свойства $\text{CO}_2$ при $P=500\text{—}15\ 000$ бар и $T=400\text{—}15\ 000$ К

В результате критического анализа для составления таблиц рекомендованных величин  $V$ ,  $\gamma$  и  $G_p - G_{p_0}$  двуокси углерода за основу взяты экспериментальные и расчетные данные К. И. Шмонова и В. М. Шмуловича [80, 81]. Из опубликованных ими значений  $\gamma_{\text{CO}_2}$  в диапазоне 450—1300 К и давлений 250—10 000 бар были вычислены

значения  $\int_{P_1}^{P_2} \alpha dP$  для интервалов

в 250 бар и величины  $\alpha$ , отвечающие среднему значению в этом интервале давлений (например, для интервала

9250—9500 бар  $\alpha_{\text{ср}(700\text{ К})} = 26,33$  отвечает давлению 9375 бар).

Затем графически из изотерм  $\alpha = f(P)$  были определены значения  $\alpha$ , кратные 500 барам. На графике эти изотермы представляют семейство асимметричных кривых (рис. 55) с максимумом в области 3,5—4,5 кбар, причем с увеличением температуры максимум смещается в сторону более низких давлений. При давлениях выше 7 кбар кривые выполаживаются и переходят в систему сходящихся в одной точке прямых, которые пересекаются в районе  $P \approx 10,5$  кбар. Однако в области  $P = 1,0\text{—}4,5$  кбар и  $T > 900$  К наблюдался значительный разброс найденных таким образом значений  $\alpha$ , что потребовало дополнительного сглаживания (рис. 61), также выполненного графически. Некоторое сглаживание проведено и при более высоких давлениях. Для этого строились вспомогательные графики, на которые наносились изобары  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$ , близкие к прямым, что облегчало как корректировку, так и экстраполяцию до 1500 К.

Область  $P = 500\text{—}10\ 000$  бар при  $T = 450\text{—}1300$  К. В сводной табл. 42 представлены значения  $V_{\text{CO}_2} = V_{\text{ид}} + \alpha$ , полученные

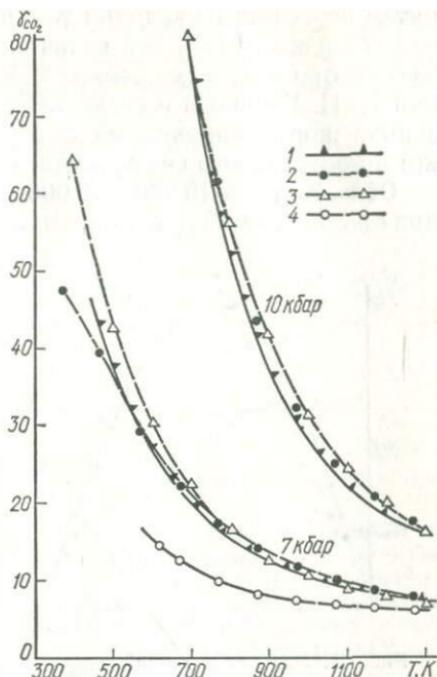


Рис. 60. Изобары  $\gamma_{\text{CO}_2} = f(T)$  по экспериментальным и расчетным данным:

1 — К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81], 2 — Л. Л. Перчука, И. К. Карпова [44], 3 — Ю. П. Мельника [38], 4 — Б. Н. Рыженко, В. П. Волкова [53].

путем пересчета из величин  $\gamma_{\text{CO}_2}$  и корректировки по графикам  $\alpha = f(P)$  и  $\alpha = f(T)$ . Эти величины не более чем на 0,2—0,5% отличаются от молярных объемов  $\text{CO}_2$ , приведенных в первой публикации К. И. Шмонова и В. М. Шмуловича [80]. В то же время проведенная корректировка мало отразилась на значениях  $\gamma_{\text{CO}_2}$  [81], которые оставлены без существенных изменений в табл. 43.

Область  $P = 10\,000\text{—}15\,000$  бар при  $T = 450\text{—}1300$  К. Значения  $\alpha_{\text{CO}_2}$  и затем  $V_{\text{CO}_2}$  в этой области найдены путем графической экс-

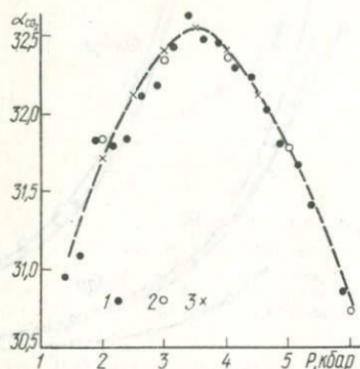


Рис. 61. Разброс значений  $\alpha_{\text{CO}_2}$ , полученных пересчетом табличных данных ( $\gamma_{\text{CO}_2}$ ) К. И. Шмуловича, В. М. Шмонова [81]; пунктиром показана сглаженная кривая  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$  при  $T = 1300$  К:

1 — пересчет  $\gamma_{\text{CO}_2}$ ; 2 — экстраполяция  $V_{\text{CO}_2}$  [80]; 3 — сглаженные величины.

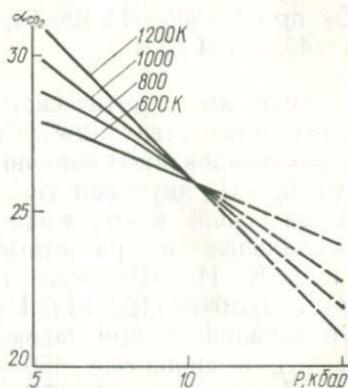


Рис. 62. Экстраполяция (пунктирная линия) экспериментальных и расчетных данных К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [81] о сжимаемости  $\text{CO}_2$  в область давлений более 10 кбар — изотермы  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$ .

траполяции прямых  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$  (рис. 62) и некоторой корректировки (также графической) с помощью вспомогательных диаграмм  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$  (здесь зависимость также практически линейная).

Величины  $\gamma_{\text{CO}_2}$  при  $P > 10\,000$  бар находились путем алгебраического суммирования (при  $T = \text{const}$ ):

$$\ln \gamma_P = \ln \gamma_{10\,000} + \frac{\int_{10\,000}^P \alpha dP}{RT},$$

где значения  $\gamma_{10\,000}$  равны рекомендованным табличным величинам при соответствующих температурах. Погрешность рекомендуемых величин не превышает 3—5%.

Область  $P = 500\text{—}15\,000$  бар при  $T = 400$  К. В интервале  $P = 500\text{—}3000$  бар использованы значения  $V_{\text{CO}_2}$  и рассчитанные из них  $\alpha_{\text{CO}_2}$ , по данным В. В. Алтунина [1]. При более высоких давлениях значения  $\alpha_{\text{CO}_2}$  находились путем графической экстраполяции изобар  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$ , построенных по базисным данным В. М. Шму-

ловича и К. И. Шмонова с корректировкой по [68. 93]. Величины  $\gamma_{\text{CO}_2}$  найдены путем графического интегрирования — вычисления площадей под изотермой  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)_{400 \text{ К}}$  во всем интервале давлений. Погрешность рекомендованных величин не превышает 1—2% при  $P \leq 10\,000$  и 2—7% при  $P > 10\,000$  бар.

**Область  $P = 500\text{—}10\,000$  бар при  $T = 1300\text{—}1500$  К.** Значения  $\alpha_{\text{CO}_2}$  и  $V_{\text{CO}_2}$  определены путем графической экстраполяции прямых  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$  от 800—1300 до 1500 К (рис. 63). При этом допускалось, что в сравнительно узком температурном интервале ( $\Delta T = 200$ ) зависимость остается линейной. Величины  $\gamma_{\text{CO}_2}$  также найдены путем графического интегрирования соответствующих изотерм (1350, 1400, 1450 и 1500 К) в интервале давлений 500—10 000 бар. В качестве исходной величины (интеграл, отвечающий интервалу 1—500 бар) при  $T = 1350\text{—}1500$  К принято значение  $\gamma_{\text{CO}_2, (500 \text{ бар})} = \text{const} = 1,11$ . Погрешность рекомендованных величин вряд ли превышает 5%.

**Область  $P = 10\,000\text{—}15\,000$  бар при  $T = 1300\text{—}1500$  К.** Сначала из прямых  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$  были найдены значения  $\alpha$  при  $T = 1300\text{—}1500$  К и  $P = 500\text{—}10\,000$  бар (см. выше), а затем построены кривые  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(P)$  и выполнена графическая экстраполяция от 10 000 до 15 000 бар. Методика расчета  $\gamma_{\text{CO}_2}$  оставалась без изменений. В этой области погрешность рекомендованных величин наиболее велика и может достигать 10—20%.

Значения  $G_p - G_{p_0}$  (табл. 44) во всей  $P$ - $T$ -области согласованы со значениями  $\gamma_{\text{CO}_2}$ .

## Хлористый водород — HCl

Параметры критической точки хлористого водорода занимают промежуточное положение между таковыми двуокиси углерода и аммиака (см. табл. 5), а температуры кипения и тройной точки HCl значительно ниже. Поэтому можно предположить, что при  $P$  до 10—15 кбар температура отвердевания HCl ниже 400 К.

Сжимаемость хлористого водорода экспериментально изучена К. Мэнгольдом и Е. Фрэнком [104] в области температур 60—400°C и давлений 200—2000 бар. В опытах использована аппаратура с внешним обогревом: средняя погрешность в определении величины фактора сжимаемости ( $Z$ ) составляет  $\sim 1,6\%$ . Для описания экспериментальных данных рассмотрено несколько уравнений состояния, среди которых наиболее подходящим считается уравнение Редлиха —

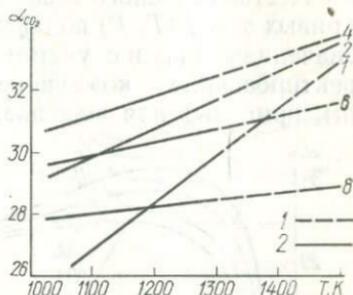


Рис. 63. Экстраполяция (1) экспериментальных и расчетных данных (2) К. И. Шмуловича и В. М. Шмонова [81] о сжимаемости  $\text{CO}_2$  на температуры более 1300 К — изобары (кбар)  $\alpha_{\text{CO}_2} = f(T)$ .

Квонга с двумя константами; выше 200°C и 300 бар расхождения составляли не более 4%. Отмечается, что по отклонению от идеальности (кривые  $Z = f(\pi)$ ) HCl занимает промежуточное положение между Ag и NH<sub>3</sub> (ближе к аммиаку) и значительно отличается от воды.

Поэтому для расчета молярных объемов HCl за пределами экспериментально изученной области целесообразно использовать в качестве базисного вещества двуокись углерода с корректировкой кривых  $\alpha = f(T, P)$  по опытным значениям  $V_{HCl}$  и с учетом корректировочных коэффициентов ( $n$ ), принятых для аммиака.

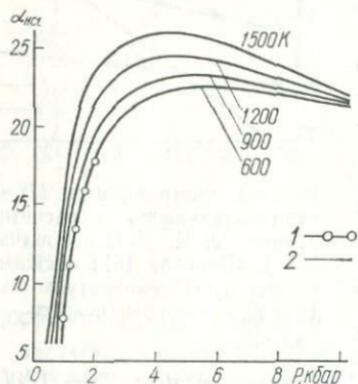


Рис. 64. Сглаженные изотермы  $\alpha_{HCl} = f(P)$  по экспериментальным (1) и скорректированным расчетным (2) данным.

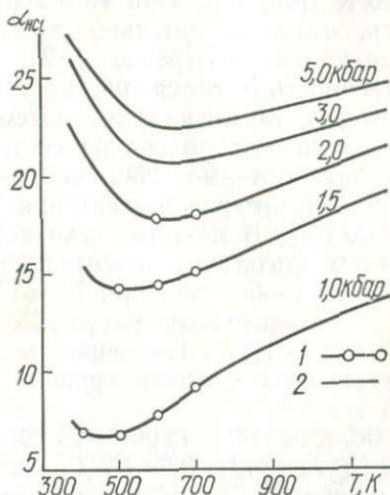


Рис. 65. Сглаженные изобары  $\alpha_{HCl} = f(T)$  при  $P = 1-5$  кбар по экспериментальным (1) и скорректированным расчетным (2) данным.

Обработка экспериментальных данных и сравнение их с расчетными показали, что расхождения наиболее велики при относительно низких давлениях. Так, в интервале 400—700 К при 1000 бар  $n \approx 0,52$  (вариации от 0,48 до 0,55), а при 2000 бар  $n \approx 0,74$ . Кроме того, корректировочный коэффициент увеличивается с понижением температуры. Однако более или менее уверенная экстраполяция зависимости  $n = f(T, P)$  возможна только в очень ограниченной области:  $P =$  до 3—4 кбар и  $T = 400-700$  К. За пределами этой области неопределенность в оценке величины  $n$  составляет  $\pm 0,05-0,10$ , а при  $T > 1000$  К и  $P > 5 \div 10$  кбар может возрасти до  $\pm 0,15 \div 0,20$ . При давлениях больше 5 кбар и  $T$  выше 700 К корректировочный коэффициент считался постоянным —  $n = 0,8$  (для сравнения у аммиака  $n = 0,7$ ).

На основании согласованных экспериментальных и скорректированных расчетных данных построены графики  $\alpha_{HCl} = f(P)$  (рис. 64) и  $\alpha_{HCl} = f(T)$  (рис. 65, 66), по которым находились значения  $\alpha_{HCl}$ , использованные для вычисления молярных объемов и коэффициентов фугитивности.

Значения коэффициентов фугитивности при 500 и 1000 бар рассчитывались по экспериментальным данным (интервал 400—700 К) или находились из графиков  $\gamma = f(\pi)$  при  $T > 700$  К (рис. 12) и согласовывались с принятыми величинами  $\alpha$  и  $V_{\text{НСI}}$ . При более высоких давлениях проводилось интегрирование функций  $\alpha_{\text{НСI}} = f(P)$  в интервале (1000— $P$ ) и суммирование

$$\ln \gamma_P = \ln \gamma_{1000} + (\ln \gamma_P - \ln \gamma_{1000}).$$

Погрешность табличных значений молярных объемов хлористого водорода при  $P \leq 3$  кбар и  $T \leq 700$  К не должна значительно превышать погрешностей имеющих экспериментальных измерений, графической интерполяции и экстраполяции — в сумме порядка 3—5%.

При более высоких параметрах погрешность может увеличиваться до 10—15%. Максимальная ожидаемая погрешность прогнозных значений коэффициентов фугитивности может достигнуть 20—25% при давлениях более 8—10 кбар.

Необходимо провести хотя бы несколько точных измерений сжимаемости НСI при 600—800 К и 5—10 кбар для уточнения корректировочных коэффициентов и повышения надежности экстраполяции.

## Вода — Н<sub>2</sub>О

Фазовая диаграмма воды изучена достаточно хорошо благодаря экспериментальным исследованиям П. Бриджмена и др., которые приводятся во многих обзорных работах [5, 82]. При давлениях до 22 кбар установлено семь стабильных модификаций льда и несколько метастабильных полиморфных модификаций. Положения тройных точек и фазовые границы показаны на  $P$ - $T$ -диаграмме (рис. 67), где видно, что жидкая вода может находиться в равновесии только с пятью модификациями льда, причем в тройных точках вода сосуществует с двумя модификациями льда. Наличие многочисленных полиморфных модификаций льда обуславливает сложный вид линии плавления. Поскольку плотность льда-I меньше плотности жидкости на кривой равновесия, то увеличение давления ведет к понижению температуры плавления — минимум установлен в тройной точке лед-I — лед-III — жидкость при  $P = 2,07$  кбар и  $T = 251$  К. Плотность всех других модификаций льда выше плотности жидкой воды, достигая 1,34 г/см<sup>3</sup> у тетрагонального льда-IV

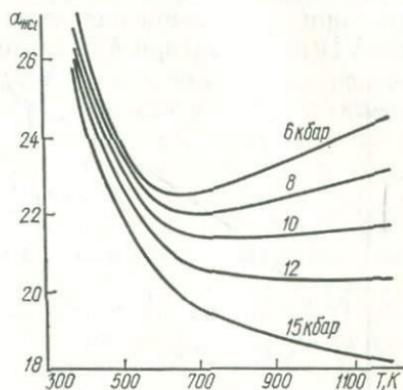


Рис. 66. Сглаженные изобары  $\alpha_{\text{НСI}} = f(T)$  при  $P = 6$ —15 кбар (скорректированные расчетные данные).

и 1,65 у кубического льда-VII (в  $P$ - $T$ -области их стабильности). В связи с этим при  $P > 2$  кбар температура плавления льда с ростом давления увеличивается. К. Писториус и др. [111] исследовали плавление льда при давлениях до 220 кбар. Новых полиморфных модификаций они не обнаружили, при указанном давлении лед-VII плавится при 715 К, что

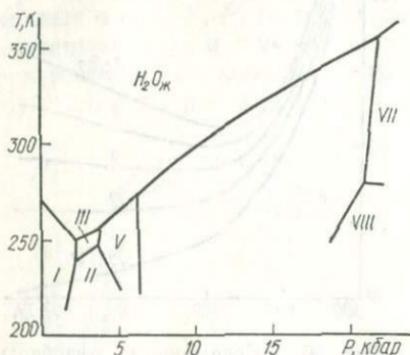


Рис. 67. Фазовая диаграмма воды по данным [82]; римскими цифрами обозначены полиморфные модификации льда; область образования метастабильного льда-IV не показана.

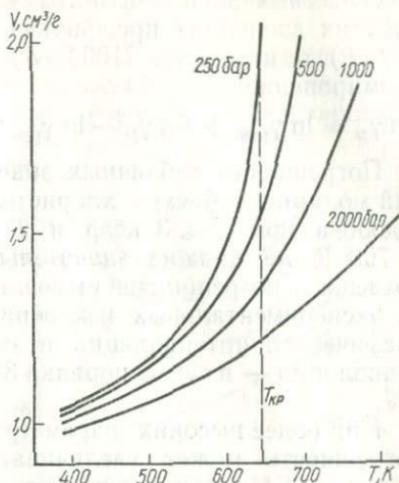


Рис. 68.  $V$ - $T$ -изобары  $H_2O$  по экспериментальным данным [25].

на 68 К выше критической точки. При критической температуре давление фазового перехода около 180 кбар, что значительно больше, чем у других газов (у  $CO_2 \sim 6$ , у  $N_2 \sim 4$  кбар).

В интересующей нас  $P$ - $T$ -области вода может находиться в двух агрегатных состояниях: жидком и газообразном. Однако скачок объема при фазовом переходе четко выражен при  $P < P_{кр}$ , тогда как в области более высоких давлений изобары  $V = f(T)$  плавно переходят через критическую температуру (рис. 68), что упрощает обработку экспериментальных данных и позволяет использовать различные варианты единого уравнения состояния.

### Экспериментальные и расчетные данные

Свойства воды при высоких температурах и давлениях считаются хорошо изученными. Ранее в петрологических исследованиях использовались в качестве базисных экспериментальные  $P$ - $V$ - $T$ -данные Дж. Кеннеди [95], полученные при давлениях до 2500 бар и температурах до 600—800°C. У. Холсер [90] путем графической обработки этих данных нашел фугитивность воды при  $t = 200$ —1000°C и  $P = 1$ —2000 бар. М. Райс и М. Уолш [113] на основании экспериментальных измерений плотности воды методом взрывной волны при сверхвысоких давлениях предложили уравнение состоя-

ния  $H_2O$  в интервале  $P = 5-250$  кбар и  $t$  до  $1000^\circ C$  и привели опорные значения удельных объемов в указанной  $P$ - $T$ -области. Эти данные, дополненные более ранними измерениями П. Бриджмена, Ф. Кейеса и других, вошли в сводку Дж. Кеннеди и У. Холсера [25], содержащую величины удельных объемов воды при  $P = 1-250\ 000$  бар и  $t = 0-1000^\circ C$ . Однако справочные таблицы при  $P > 1000$  бар содержат в основном оригинальные экспериментальные данные различных авторов, не согласованные между собой, а при  $t > 100^\circ C$  и  $P > 2500$  бар интервалы как по температуре, так и по давлению слишком велики, что затрудняет интерполяцию.

Одновременно И. Юза [92] была проведена аналитическая обработка имеющихся экспериментальных данных и предложены полуэмпирические уравнения состояния, по которым рассчитаны удельные объемы воды при  $t$  до  $1000^\circ C$  и  $P$  до 100 кбар. В этой работе результаты измерений различных авторов при умеренных давлениях (до 2500 бар) хорошо согласованы, сглажены и увязаны с измерениями при сверхвысоких давлениях методом взрывной волны [113], а приведенные таблицы имеют шаг по температуре  $50^\circ C$ , а по давлению от 50 до 500 бар (при  $P$  до 15 кбар).

Экспериментальные и расчетные значения  $V_{H_2O}$ , рекомендуемые в указанных работах, неоднократно использовались для вычисления различных термодинамических функций и приводились в обобщающих работах и справочниках. Так, Дж. Андерсон [83] рассчитал фугитивность воды до  $t = 1000^\circ C$  и  $P = 10$  кбар. Эти данные вошли в известные петрологические и термодинамические руководства [23, 42]. Однако проведенный нами анализ [38] показал, что рекомендованные величины  $\gamma$  и  $G_P - G_P^0$  недостаточно тщательно сглажены, что видно из многочисленных отклонений отдельных точек на кривых зависимостей  $\gamma$  и  $\Delta G$  от  $T$  или  $P$ . Эти недостатки были частично устранены в последующей работе Дж. Андерсона [2], где даны значения  $\gamma_{H_2O}$  при  $P = 1-10\ 000$  бар и  $t = 100-1000^\circ C$  (при 100 и  $200^\circ C$   $\gamma_{H_2O}$  рассчитаны только до 2500 бар). Из этих данных нами [38] путем графической интерполяции были найдены величины  $\gamma_{H_2O}$  при  $T = 500-1500$  К и  $P$  до 10 000 атм. В то же время данные И. Юза [92] рекомендованы И. К. Карповым, А. И. Киселевым и Ф. А. Летниковым [24] для термодинамических расчетов реакций минералообразования и обработки данных экспериментальной петрологии.

В 1969 г. опубликованы две работы, содержащие результаты экспериментальных определений плотности воды при  $P = 1000-8900$  бар и  $t = 20-900^\circ C$  [84, 85] и  $P = 5000-10\ 000$  бар и  $t = 25-600^\circ C$  [98]. Рассмотрим эти эксперименты детальнее, поскольку в последнее время наметилась тенденция к использованию в петрологии данных только одной из этих работ, а именно К. Бэрнхема, Дж. Холлоуэя и Н. Дэвиса [85]. В частности, данные этих авторов приведены в сводке И. К. Карпова и др. [24] и рекомендуются Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым [53], а также Л. Л. Перчуком [43].

Х. Костер и Е. Фрэнк [98], используя некорродирующий автоклав с наружным оборевом, измерили удельные объемы воды при 14 температурах между 25 и 600° С и давлениях до 10 кбар. Воспроизводимость экспериментальных данных оценивается в 0,3%, а максимальная относительная погрешность не превышает 1%. Новые экспериментальные данные хорошо согласуются с измерениями и расчетами других авторов в соседних областях  $P$  и  $T$ . Для интервала 5—10 кбар и температур до 600° С предложено уравнение состояния, которое отражает экспериментальные измерения со средним отклонением 0,2 при максимальном 0,6%:

$$T = A + B(P - 6),$$

где  $T$  выражено в °С,  $P$  — в кбарах, а  $A$  и  $B$  — функции удельных объемов в см<sup>3</sup>/г:

$$B = 50,732 \cdot V^{2,1735},$$

$$A = 350 + 1800(V - 1) - 20F(V),$$

$$F(V) = -0,06976x + 1,07238x^2,$$

$$x = 3,65163 \sqrt{10(V - 1) - 1,82136^2 - 1,82136}.$$

По этому уравнению авторами рассчитаны сглаженные значения удельных объемов воды в интервале 25—600° С (шаг 50° С) и 5000—10 000 бар (шаг 500 бар).

К. Бэрнхем, Дж. Холлоуэй и Н. Дэвис [84] выполнили более 1000 определений удельного объема воды в интервале 20—925° С при давлениях до 8500 бар. Эксперименты проводились на установке высокого газового давления, состоящей из двух соединенных сосудов высокого давления (бомб), один из которых был оборудован внутренним нагревателем. Давление воды в волюмометрической системе точно уравнивалось внешним давлением аргона. Авторы считают, что в такой конструкции исключались погрешности, связанные с деформацией металла при высоких негидростатических давлениях.

Для описания экспериментальных данных предложено эмпирическое уравнение состояния, представляющее полином девятой степени:

$$PV = \sum_{j=0}^9 \sum_{i=0}^{9-j} a_{ij} T^i P^j.$$

Среднее отклонение экспериментальных и расчетных данных в области 1300—8100 бар составляет 0,1%. Приведенная таблица содержит значения удельных объемов воды в интервале 20—900°С (шаг 20°С) и 1000—8900 бар (шаг 100 бар). В другой работе этих же авторов [85] приведены величины изобарного потенциала (свободной энергии Гиббса), энтропии, энтальпии, фугитивности и коэффициента фугитивности воды в интервале 20—1000°С (шаг 20°С) и 1—10 000 бар (шаг 100 бар).

## Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

При давлениях до 1500 бар и температурах до 900—1000 К экспериментальные данные К. Бэрнхема и др., Дж. Кеннеди и У. Холсера, а также расчетные данные И. Юза отличаются незначительно (табл. 20). Более заметны различия экстраполированных величин  $V_{H_2O}$  Дж. Кеннеди и У. Холсера ( $T > 600-800^\circ\text{C}$ ) от измеренных величин К. Бэрнхема и др. Характерно, что расчетные данные И. Юза очень хорошо согласуются с последующими, по крайней мере при  $T$

Таблица 20

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений  $\alpha_{H_2O}$   
при  $P = 1000-1500$  бар

T, К	1000			1500		
	1	2	3	1	2	3
400	-14,91	-14,91	-14,91	-4,27	-4,13	-4,10
500	-21,56	-21,56	-21,56	-8,38	-8,19	-8,20
600	-27,14	-27,14	-27,14	-11,77	-11,59	-11,60
700	-30,60	-30,60	-30,56	-13,95	-13,75	-13,76
800	-29,18	-29,18	-29,28	-14,53	-14,14	-14,09
900	-22,46	-22,46	-22,50	-12,69	-12,28	-12,26
1000	-14,94	-15,32	-15,37	-8,88	-9,02	-8,88
1100	-8,37	-9,84	-9,73	-4,65	-5,74	-5,53
1200	-3,30	-5,77	-4,60	-1,31	-2,78	-2,21
1300	0,73	-2,60	1,22	1,26	-0,30	0,98

Примечание. По данным: 1 — Дж. Кеннеди, У. Холсера [25]; 2 — И. Юза [92]; 3 — К. Бэрнхема и др. [84].

до 1200 К. Наиболее значительны различия при 1200 и 1300 К, где все авторы приводят только данные, полученные путем экстраполяции.

С ростом давления начинают увеличиваться и различия между данными К. Бэрнхема и др. и данными Дж. Кеннеди и У. Холсера (рис. 69). К. Бэрнхем и др. отмечали, что их результаты при высоких давлениях и низких температурах очень хорошо согласуются с работами П. Бриджмена и с табличными данными при  $P$  до 1000 бар и высоких температурах. В то же время при более высоких давлениях ранее опубликованные значения  $V_{H_2O}$  обычно меньше, чем полученные экспериментально, и это различие увеличивается с ростом давления. По мнению К. Бэрнхема и др., эксперименты их предшественников выполнены недостаточно точно вследствие деформации водосодержащих контейнеров при высоких негидростатических давлениях, особенно проявляющейся при высоких температурах.

Однако последующие эксперименты Х. Костера и Е. Фрэнка [98], лишенные отмеченных недостатков, также дали результаты, заметно отличающиеся от данных К. Бэрнхема и др. (рис. 70), особенно при  $T > 700$  К. Различия увеличиваются и с ростом давления (рис. 71).

Из приведенных графиков видно, что данные Х. Костера и Е. Фрэнка отлично согласуются с расчетами И. Юза, основанными на тех же экспериментальных данных, что и сводка Дж. Кеннеди и У. Холсера. Видимо, данные К. Бэрнхема и др. содержат систематическую погрешность, обусловленную, по нашему мнению, недостатками газовой аппаратуры с внутренним нагревателем, в частности конвекционными те-

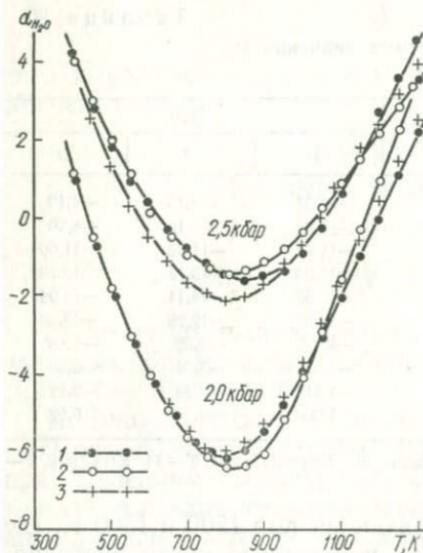


Рис. 69. Изобары  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$  при давлениях 2,0—2,5 кбар; рассчитано и построено по данным:

1 — И. Юза [92], 2 — Дж. Кеннеди, У. Холсера [25], 3 — К. Бэрнхема и др. [84].

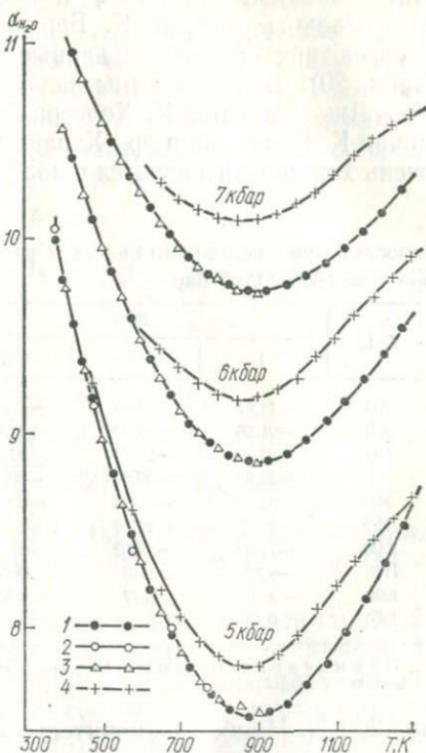


Рис. 70. Изобары  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$  при давлениях 5—7 кбар; рассчитано и построено по данным:

1 — И. Юза [92], 2 — Дж. Кеннеди, У. Холсера [25], 3 — Х. Костера, Е. Фрэнка [98], 4 — К. Бэрнхема и др. [84, 85].

чениями в плотном газе и температурными градиентами, увеличивающимися с ростом давления.

Расхождения нередко возникают и при обработке экспериментальных данных. Так, при  $P = 1000$  бар значения коэффициента фугитивности воды, приводимые различными авторами, практически совпадают, отличаясь только в области экстраполяции при  $T > > 1200$  К (рис. 72). При более высоких давлениях обнаруживаются значительные различия, носящие случайный характер: например, при  $t = 600$  °С и  $P = 8000$  бар Б. Н. Рыженко и В. П. Волков [53] приводят значение  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,927$ , а Л. Л. Перчук [43] 0,881. Различие в 5,2% совершенно непонятно, поскольку в обеих работах в качестве первоисточника указаны данные К. Бэрнхема и др.

**Термодинамические свойства  $H_2O$**   
 при  $P = 500—15\ 000$  бар и  $T = 400—1500$  К

В результате критического анализа для составления таблиц рекомендованных величин  $V$ ,  $\gamma$  и  $G_p - G_{p_0}$  воды за основу взяты расчетные данные И. Юза [92] и экспериментальные данные Дж. Кеннеди и У. Холсера [25] при  $P$  до 1000 бар и Х. Кестера и Е. Фрэнка [98] при  $P = 5000—10\ 000$  бар. Из приведенных в этих работах величин удельного объема вычислялись значения молярных объемов и  $\alpha$  воды. Путем графической интерполяции из кривых  $\alpha_{H_2O} = f(T)$  находились значения  $\alpha_{H_2O}$  при температурах, кратных 50 К, затем про-

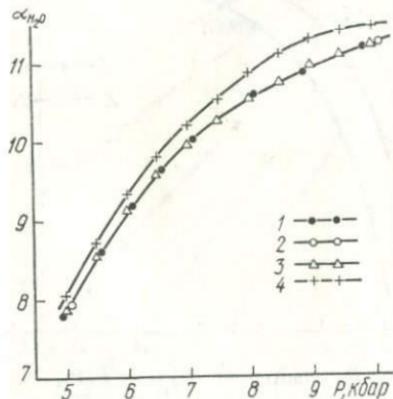


Рис. 71. Изотерма  $\alpha_{H_2O} = f(P)$  при  $T = 700$  К и  $P = 5—10$  кбар, рассчитана и построена по данным:

1 — И. Юза [92], 2 — Дж. Кеннеди, У. Холсера [25], 3 — Х. Костера, Е. Фрэнка [98], 4 — К. Бэрнхема и др. [84, 85].

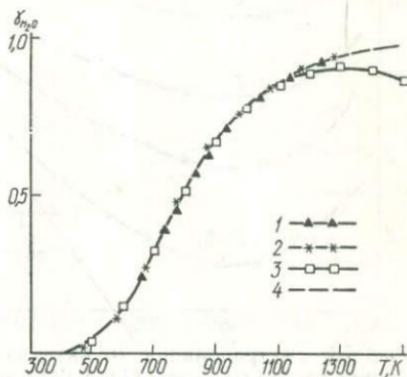


Рис. 72. Сопоставление значений  $\gamma_{H_2O}$  при  $P = 1000$  бар по табличным данным:

1 — Л. Л. Перчука [43] по К. Бэрнхему и др. [85], 2 — Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53], по К. Бэрнхему и др. [84], 3 — Ю. П. Мельника [38] по Дж. Андерсону [2], 4 — экстраполяция.

водилось некоторое (не более чем на 0,1%) сглаживание величин  $\alpha_{H_2O}$  при помощи вспомогательных графиков. Рассмотрим более детально исходные данные и ход расчета в различных  $P$ - $T$ -областях и предполагаемые погрешности рекомендуемых величин.

**Область  $P = 500—1000$  бар при  $T = 400—550$  К.** Величины  $V_{H_2O}$  при  $P = 500$  бар определены из данных Дж. Кеннеди и У. Холсера, а при  $P = 1000$  бар из таблиц И. Юза. Для расчета  $\gamma_{H_2O}$  в этой области также использованы значения  $V_{H_2O}$  из сводки Дж. Кеннеди и У. Холсера во всем интервале давлений — от 1 до 1000 бар.

**Область  $P = 500—1000$  бар при  $T = 600—1500$  К.** Значения молярных объемов воды рассчитаны из тех же данных, что и в предыдущей области. При  $T = 1300—1500$  К величины  $V_{H_2O}$  вычислены из значений  $\alpha_{H_2O}$ , полученных путем графической экстраполяции кривых  $\alpha_{H_2O} = f(T)$  при давлениях 500 и 1000 бар. Коэффициенты фугитивности не вычислялись, а были найдены из графиков  $\gamma_{H_2O} = f(T)$ , где также была выполнена экстраполяция до 1500 К

(рис. 72). Как видно из графика, согласованность данных различных авторов вполне удовлетворительная. Погрешность рекомендуемых величин при  $T$  до 1000 К находится в пределах 0,2—0,3%, а в области экстраполяции при  $T$  до 1500 К может увеличиться до 1,0—1,5%.

Области  $P = 1000—5000$  бар и  $P = 10\,000—15\,000$  бар при  $T = 400—1500$  К. В этих областях полностью использованы исходные табличные данные И. Юза, практически не нуждающиеся в кор-

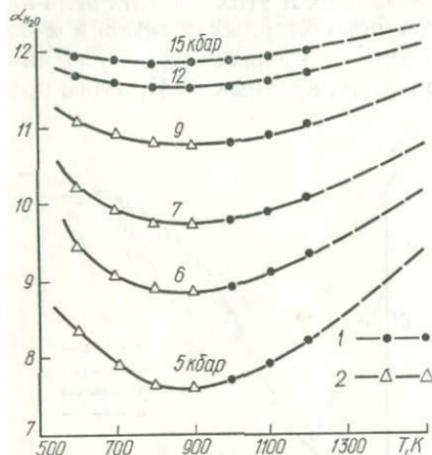


Рис. 73. Экстраполяция (пунктирная линия) изобар  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$  в область температур выше 1200 К; рекомендуемые значения рассчитаны по данным: 1 — И. Юза [92], 2 — Х. Костера, Е. Фрэнка [98].

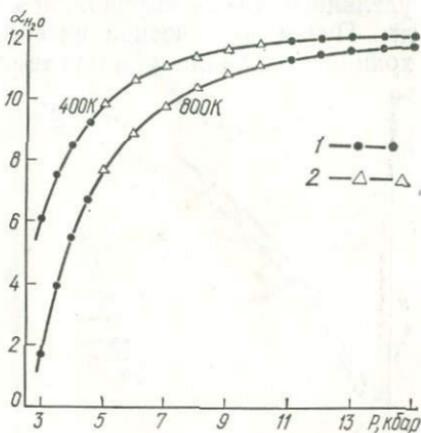


Рис. 74. Изотермы  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(P)$ , характеризующие согласованность рекомендуемых значений  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  в области высоких давлений:

1 — по расчетным данным И. Юза [92], 2 — сглаженным экспериментальным данным Х. Костера и Е. Фрэнка [98].

ректировке и сглаживании. Переход от значений  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ , кратным  $50^\circ\text{C}$ , к рекомендованным величинам, кратным 50 К, осуществлялся путем графической интерполяции из кривых  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = f(T)$ . Из этих же кривых, экстраполированных до 1500 К (рис. 73), найдены значения  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  и вычислены молярные объемы воды при 1300—1500 К. Величины  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  рассчитывались путем интегрирования — определения площадей под изотермами  $\alpha = f(P)$  с шагом 200 бар при  $P = 1—5$  кбар и 500 бар при  $P = 5—15$  кбар. Погрешность рекомендуемых величин в экспериментально изученной области не превышает 0,5, а в области экстраполяции 2—3%.

Область  $P = 5000—10\,000$  бар при  $T = 400—1500$  К. В этой  $P$ - $T$ -области использованы как экспериментальные данные Х. Костера и Е. Фрэнка (при  $T = 400—900$  К), так и расчетные данные И. Юза (при  $T = 900—1300$  К) и значения  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ , полученные путем графической экстраполяции (при  $T = 1300—1500$  К). Согласованность экспериментальных и расчетных данных в этой  $P$ - $T$ -области очень хорошая (рис. 73, 74), а возможные погрешности не больше, чем в других областях.

## Сероводород — $H_2S$

Сероводород, как и двуокись серы, относится к газам. малоизученным при высоких давлениях. Однако температуры тройной точки и нормальной точки кипения  $H_2S$  ниже, чем  $SO_2$ , поэтому, хотя экспериментальных данных об устойчивости твердого сероводорода нет, можно предположить, что при высоких давлениях (до 10—15 кбар) и  $T > 400$  К  $H_2S$  находится в состоянии сжатого сверхкритического флюида.

Свойства  $H_2S$  и  $CO_2$ , включая основные параметры характерных

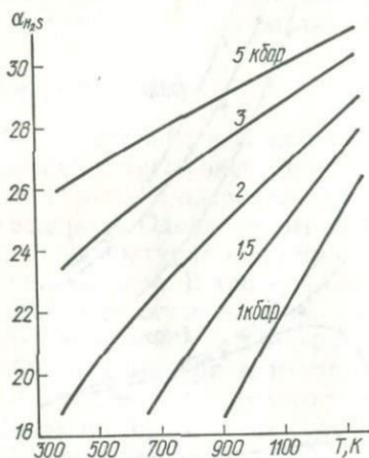


Рис. 75. Сглаженные изобары  $\alpha_{H_2S} = f(T)$  при  $P = 1-5$  кбар (расчетные данные).

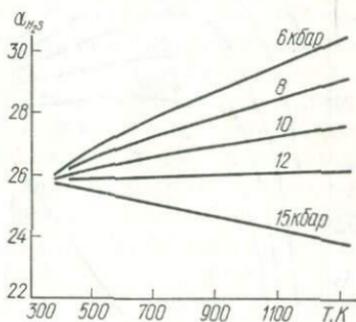


Рис. 76. Сглаженные изобары  $\alpha_{H_2S} = f(T)$  при  $P = 6-15$  кбар (расчетные данные).

точек (см. табл. 5), более близки, чем у  $SO_2$  и  $CO_2$ , что с большим основанием позволяет использовать двуокись углерода в качестве базисного вещества для прогноза  $P-V-T$ -свойств и  $\gamma$  сероводорода на основании модифицированного принципа соответственных состояний. Кроме того, имеются экспериментальные измерения молярных объемов  $H_2S$  при  $t = 100-220$  С и  $P = 90-1700$  атм, выполненные Л. Льюисом и У. Фредериксом [100], на основании которых можно провести некоторую корректировку расчетных данных в области умеренных давлений (до 2 кбар) и температур (до 500—600 К).

При 500 и 1000 бар для определения  $\gamma_{H_2S}$  использовались графики  $\gamma-\pi$  по данным Р. Ньютона, приводимые во многих работах [10, 38, 110], а значения  $\alpha_{H_2S}$  во всем интервале давлений находились из новых графиков  $\alpha-\pi$ , для построения которых в качестве базисных взяты принятые  $P-V-T$ -данные для двуокиси углерода. Затем проводилось дополнительное сглаживание изобар  $\alpha = f(T)$  отдельно для интервалов 1—5 (рис. 75) и 6—15 кбар (рис. 76), строились графики  $\alpha_{H_2S}-P$  (рис. 77), по которым рассчитывались принятые величины молярных объемов. Величины  $\alpha_{H_2S}$  при 500 бар подвергались дополнительной корректировке и согласованию с величинами

$\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$  при 1000 бар и  $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$  при 500 и 1000 бар. Кроме того, в низкотемпературной области (400—500 К) при корректировке изобар  $\alpha = f(T)$  при 500—2000 бар учитывались имеющиеся экспериментальные данные.

При 1000—2000 бар расчетные значения  $V_{\text{H}_2\text{S}}$  отличаются от экспериментальных на 2—5%; при  $T > 1000$  К расхождения могут увеличиться до 6—8%. При более высоких давлениях возмож-

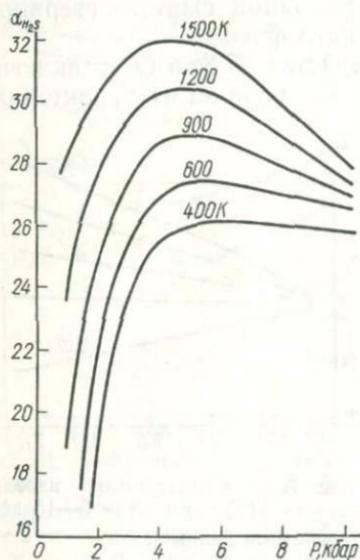


Рис. 77. Сглаженные изотермы  $\alpha_{\text{H}_2\text{S}} = f(P)$  (расчетные данные).

ные расхождения не могут быть определены. Если предположить, что неопределенность прогноза  $\alpha_{\text{H}_2\text{S}}$  при 1000—1500 К порядка  $\pm 5$ , то максимальная погрешность в определении  $V_{\text{H}_2\text{S}}$  составит от 5—10 при 1—2 кбар до 20—25% при 15 кбар. Еще большие погрешности возможны в области более низких температур (до 600—700 К) и высоких давлений (10—15 кбар).

Величины  $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$  рассчитывались так же, как и для других газов, путем интегрирования функций  $\alpha = f(P)$  при температурах, кратных 50°. Ошибки не должны превышать погрешностей в определении  $V_{\text{H}_2\text{S}}$  при высоких температурах и могут быть еще больше при  $T < 700$  К.

Таким образом, точность приведенных величин очень невелика и они могут быть использованы только для ориентировочных расчетов.

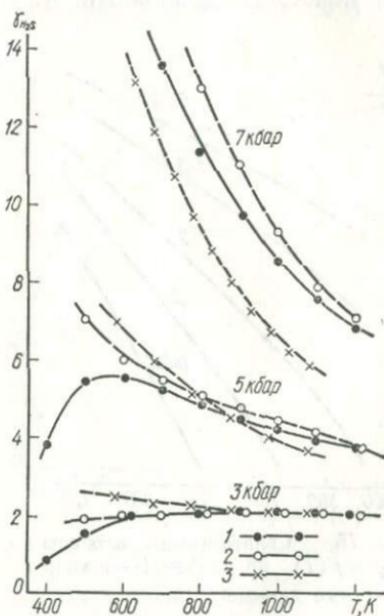


Рис. 78. Сравнение коэффициентов фугитивности  $\text{H}_2\text{S}$  при  $P = 3-7$  кбар, рассчитанных на основании принципа соответственных состояний:

1 — из графиков  $\alpha - P$ , принятых в данной работе, 2 — из графиков  $\lg \gamma - P$  (данные Ю. П. Мельника [38]), 3 — данные Б. Н. Рыженко и В. П. Волкова [53]

Сравнение с опубликованными ранее прогнозными оценками (рис. 78) показывает неплохое соответствие, особенно при высоких температурах ( $T > 700$  К) и давлениях до 5—6 кбар. Расхождения существенно увеличиваются только в низкотемпературной области при  $T = 400$ — $600$  К. Кроме того, при повышенных давлениях значения  $\gamma_{\text{NH}_3}$ , как и коэффициентов фугитивности других газов, рассчитанных Б. Н. Рыженко и В. П. Волковым [53], занижены как по сравнению с экспериментальными, так и нашими расчетными данными, полученными различными методами.

## Аммиак — $\text{NH}_3$

Изучению свойств аммиака при высоких давлениях посвящено значительное число экспериментальных исследований, связанных главным образом с разработкой проблемы синтеза  $\text{NH}_3$  из азота воздуха и водорода. Однако сведений о состоянии твердого аммиака при низких температурах мало и положение  $P$ - $T$ -кривой экспериментально не определено. В тройной точке, где равновесно существуют твердая фаза с жидкостью и газом, температура плавления аммиака  $195,4$  К, что сопоставимо с температурой сублимации  $\text{CO}_2$  —  $194,7$  К (см. табл. 5). Несмотря на то что критические температуры этих двух газов значительно отличаются ( $304,2$  К у  $\text{CO}_2$  и  $405,6$  у  $\text{NH}_3$ ), можно предположить, что при  $P$  до 15 кбар и  $T = 400$  К аммиак находится в жидком состоянии, а при  $T = 450$ — $1500$  К — в состоянии сжатого сверхкритического флюида. В экспериментах Д. С. Циклиса [64] аммиак оставался, по видимому, жидким при  $323$  К и  $P$  до 10 000 атм.

Оценивая возможности прогноза термодинамических свойств сжатого аммиака на основании принципа соответственных состояний, следует отдать предпочтение двуокиси углерода в качестве базисного вещества, поскольку основные параметры характерных точек  $\text{NH}_3$  ближе к  $\text{CO}_2$ , чем к двум другим хорошо изученным газам —  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Экспериментальные данные

Экспериментальные данные о свойствах аммиака при  $P \leq 1000$  атм и  $t$  до  $300^\circ\text{C}$  обобщены Я. С. Казарновским и М. Х. Карапетьянцом [20]. Они приводят  $P$ - $V$ - $T$ -характеристики, значения  $\alpha$ ,  $f$  и других параметров в этой области. Более поздние измерения, проведенные К. Дэйтом [86] при  $P = 500$  атм и  $t$  до  $125^\circ\text{C}$ , подтвердили достаточно высокую точность этих данных (расхождения не более 0,5, максимум до 1,55%).

И. Лихтблау и др. [101] основное внимание уделили изучению газовых смесей, главным образом  $\text{NH}_3$ - $\text{N}_2$ . Для чистого аммиака даны экспериментальные и обработанные (интерполированные) на компьютере данные в области  $P = 500$ — $2500$  атм и  $t = 300$ — $500^\circ\text{C}$ . Сравнение с данными Я. С. Казарновского при  $t = 300^\circ\text{C}$  и  $P = 500$ — $1500$  атм показало, что новые значения плотности на 1,4% больше.

Исследования аммиака при более высоких давлениях были выполнены в лаборатории Д. С. Циклиса. В 1953 г. Д. С. Циклис опубликовал первые данные о сжимаемости аммиака при  $P = 1000$ — $10\,000$  атм и  $t = 50, 100$  и  $150^\circ\text{C}$  [64]. Затем Д. С. Циклис, А. И. Семенова и С. С. Циммерман [77] вновь измерили молярные объемы аммиака при  $2000$ — $9500$  бар и  $100, 150$  и  $200^\circ\text{C}$ . Точность этих данных, полученных методом вытеснения, оценивается в  $0,5\%$ . Сравнение с более ранними измерениями Д. С. Циклиса показало среднее отклонение  $\sim 1,2$  при  $100^\circ\text{C}$  и  $\sim 0,75\%$  при  $150^\circ\text{C}$ ; новые данные авторы считают более точными. На основании полученных экспериментальных данных и работ Я. С. Казарновского, Ф. Кейса, Доджа и др., обзор которых приведен в статье, рассчитаны изменения энтропии и энтальпии и летучесть аммиака при  $2$ — $9$  кбар и  $100$ — $200^\circ\text{C}$ .

### Расчетные данные

Ранее не прогнозировались свойства аммиака за пределами экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области.

Расчет величин молярных объемов  $\text{NH}_3$  на основании принципа соответственных состояний из графиков  $\alpha$ — $\mu$  с использованием в качестве базисных веществ  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  показал, что в связи с большими различиями между свойствами этих газов нельзя получить даже грубо приближенных значений  $V_{\text{NH}_3}$  без соответствующей корректировки. Наиболее велики различия между аммиаком и азотом — экспериментальные значения  $\alpha$  отличаются почти в два раза от расчетных. Если в качестве базисного вещества использовать воду, то оказывается, что величина  $\Delta\alpha$  меняется как с изменением температуры, так и давления, что не позволяет проводить уверенную экстраполяцию. Прогноз оказался лучше, когда за базисное вещество принималась двуокись углерода — различия и здесь оказались большими, но величина  $\Delta\alpha$  —  $(\alpha_{\text{экс}} - \alpha_{\text{расч}})$  мало менялась с  $T$  и  $P$ , что позволило провести корректировку —  $\alpha_{\text{NH}_3} = n \cdot \alpha_{\text{расч}}$ , где  $n = 0,65$  при  $P = 1$ — $3$  кбар и  $n = 0,70$  при  $P > 3$  кбар.

Величины коэффициентов фугитивности, найденные из графиков  $\gamma$ — $\mu$  при  $P = 500$ — $1000$  бар, хорошо согласуются с  $\gamma_{\text{NH}_3}$ , вычисленными из экспериментальных данных (расхождение не более  $3$ — $5\%$ ), что позволяет проводить дополнительную корректировку величин  $\alpha$  и  $V$  аммиака.

### Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Экспериментальные данные различных авторов довольно близки (рис. 79), хотя наблюдается некоторый разброс отдельных измерений (рис. 80), особенно при  $P > 4$  кбар.

Расчетные значения  $\alpha_{\text{NH}_3}$ , как уже отмечалось, значительно отличаются от экспериментальных (рис. 81), однако после проведения корректировки среднее расхождение не превышает  $0,5$ , а максимальное —  $1,1\%$  (табл. 21). С увеличением температуры расхож-

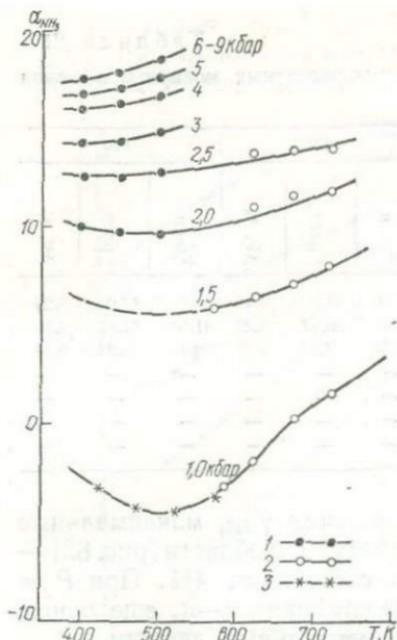


Рис. 79. Изобары  $\alpha_{\text{NH}_3} = f(T)$  по экспериментальным данным: 1 — Д. С. Циклиса и др. [77], 2 — И. Лихтблау и др. [101], 3 — Я. С. Казарновского и М. Х. Карапетянца [20].

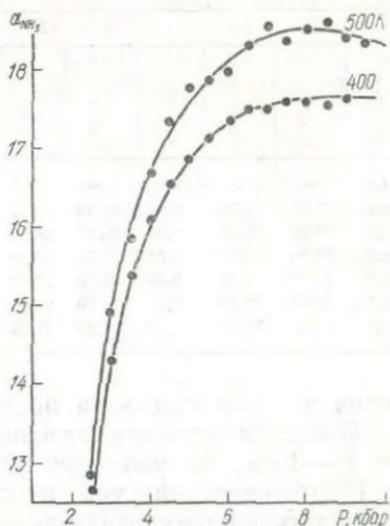


Рис. 80. Изотермы  $\alpha_{\text{NH}_3} = f(P)$  по экспериментальным данным Д. С. Циклиса и др. [77] (сглаженные кривые).

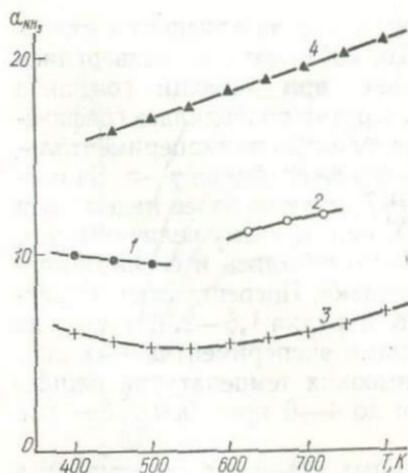


Рис. 81. Изобары  $\alpha_{\text{NH}_3} = f(T)$  при  $P = 2,0$  кбар по экспериментальным и расчетным данным:

1 — Д. С. Циклиса и др. [77], 2 — И. Лихтблау и др. [101], 3 — вычислено на основании принципа соответственных состояний (базисное вещество  $\text{H}_2\text{O}$ ), 4 — вычислено на основании принципа соответственных состояний (базисное вещество  $\text{CO}_2$ ).

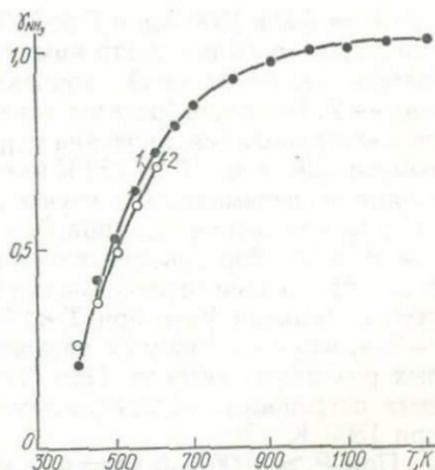


Рис. 82. Коэффициенты фугитивности  $\text{NH}_3$  при  $P = 500$  бар по расчетным (1) и экспериментальным (2) данным.

Таблица 21

Сравнение экспериментальных и скорректированных расчетных молярных объемов аммиака ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) при  $t, ^\circ\text{C}$

P, кбар	150			200			350			450		
	$V_{\text{эксп}}$	$V_{\text{расч}}$	$\Delta V, \%$									
1,5	—	—	—	—	—	—	41,09	41,28	0,46	48,21	48,07	0,29
2,0	27,50	27,28	0,81	29,40	29,71	1,04	37,08	36,97	0,30	41,94	41,81	0,31
2,5	26,70	26,62	0,03	28,48	28,57	0,39	34,56	34,37	0,55	38,10	38,24	0,36
3,0	26,05	26,24	0,72	27,75	27,86	0,39	—	—	—	—	—	—
5,0	24,00	24,14	0,56	25,30	25,42	0,47	—	—	—	—	—	—
7,0	22,55	22,80	1,10	23,70	23,77	0,29	—	—	—	—	—	—
9,0	21,55	21,68	0,60	22,45	22,55	0,44	—	—	—	—	—	—

дения не меняются. Для прогнозных величин  $\gamma_{\text{NH}_3}$  максимальные расхождения наблюдаются в низкотемпературной области (рис. 82) — до 10—15%, но уже при 600 К они составляют 4%. При  $P = 1000$  бар величины  $\gamma_{\text{NH}_3}$ , найденные из графиков  $\gamma$ — $\rho$ , еще лучше соответствуют рассчитанным по экспериментальным данным.

#### Термодинамические свойства $\text{NH}_3$ при $P = 500$ —15 000 бар и $T = 400$ —1500 К

При  $P = 500$  и 1000 бар и  $T$  до 750 К использованы экспериментальные данные о сжимаемости аммиака [20, 101], которые подверглись только незначительной корректировке при помощи графиков  $\alpha_{\text{NH}_3}$ — $T$ . В область более высоких температур проводилась графическая экстраполяция. Значения  $\gamma_{\text{NH}_3}$  вычислялись по экспериментальным данным, а при  $T > 750$  К находились из графиков  $\gamma$ — $\rho$ . За пределами экспериментально изученной  $P$ - $T$ -области более надежными считались величины  $\gamma_{\text{NH}_3}$  при  $P = 1000$  бар. поэтому величины  $\gamma_{\text{NH}_3}$  при  $P = 500$  бар дополнительно корректировались и согласовывались с принятыми значениями  $\alpha$  и  $V$  аммиака. Погрешность рекомендуемых величин  $V_{\text{NH}_3}$  при  $T < 750$  К порядка 1,5—2,0, а  $\gamma_{\text{NH}_3}$  до 3—5%, что сопоставимо с расхождениями экспериментальных данных различных авторов. При более высоких температурах ожидаемая погрешность может увеличиться до 4—6 при 1000 и 8—10% при 1500 К.

При  $P > 1000$  бар значения молярных объемов рассчитывались из величин  $\alpha_{\text{NH}_3}$ , которые в свою очередь находились из графиков  $\alpha$ — $T$  (рис. 83, 84), построенных на основании согласованных экспериментальных и расчетных данных (рис. 85). При 400—500 К и  $P$  до 10 кбар погрешность  $\sim 2$ , а при  $P > 10$  кбар до 5%. За пределами экспериментально изученной области погрешность увеличивается в связи с неопределенностью экстраполяции. Если считать, что ошибка

не превышает при 800—1000 К  $\pm 2,0$ , а при 1300—1500 К  $\pm 5,0$  см<sup>3</sup>/моль, то ожидаемая погрешность табличных значений молярных объемов составит соответственно 3—8 и 5—20%, причем максимальная погрешность — при  $P > 10$  кбар.

Коэффициенты фугитивности аммиака рассчитывались по уравнению

$$\ln \gamma_P = \ln \gamma_{1000} + \frac{\int_{1000}^P \alpha \cdot dP}{RT}$$

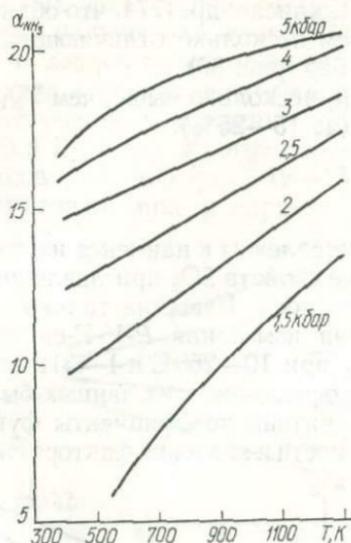


Рис. 83. Сглаженные изобары  $\alpha_{\text{NH}_3} = f(T)$  при  $P = 1,5$ —5,0 кбар (скорректированные расчетные данные).

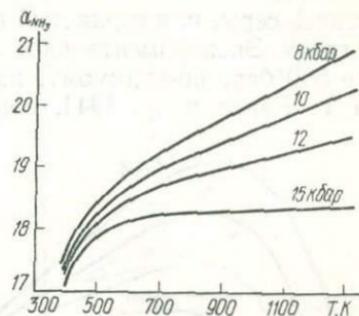


Рис. 84. Сглаженные изобары  $\alpha_{\text{NH}_3} = f(T)$  при  $P = 8$ —15 кбар (скорректированные расчетные данные).

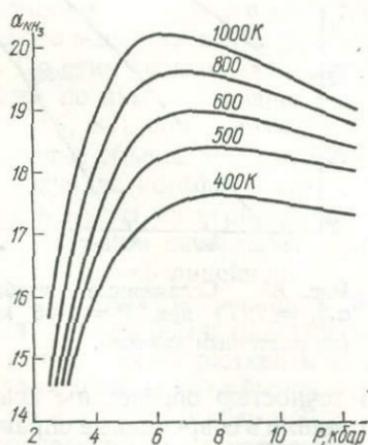


Рис. 85. Сглаженные изотермы  $\alpha_{\text{NH}_3} = f(P)$  при  $P = 2$ —12 кбар (согласованные экспериментальные и расчетные данные).

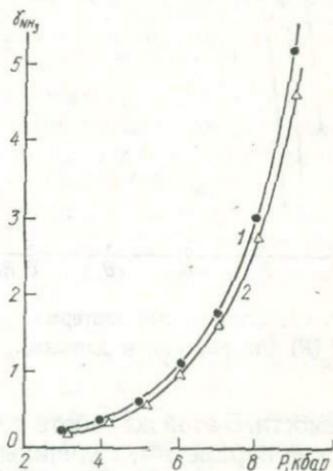


Рис. 86. Сравнение коэффициентов фугитивности аммиака при  $T = 400$  К:  
1 — данные Д. С. Циклиса и др. [177];  
2 — рекомендованные величины.

с шагом 500 бар при температурах, кратных 50 К. Для упрощения вычислений внутри каждого интервала давлений зависимость  $\alpha$  от  $P$  считалась линейной. Вычисленные таким образом значения  $\gamma_{\text{NH}_3}$  оказались меньшими, чем у Д. С. Циклиса и др. [77], что объясняется главным образом использованием несколько отличающихся исходных данных при  $P \leq 1000\text{--}1500$  бар (рис. 86).

Погрешность табличных величин  $\gamma_{\text{NH}_3}$  несколько выше, чем  $V_{\text{NH}_3}$ , особенно в области высоких давлений (до 15—25%).

## Двуокись серы — $\text{SO}_2$

Двуокись серы, или сернистый газ, принадлежит к наименее изученным газам. Экспериментальное изучение свойств  $\text{SO}_2$  при давлениях выше 500 бар, по-видимому, не проводилось. Известна только работа Т. Кэнга и др. [94], содержащая измерения  $P$ - $V$ - $T$ -свойств  $\text{SO}_2$  при 10—250 С и 1—312 атм.

На основании этих данных были рассчитаны коэффициенты фугитивности и значения фактора сжи-

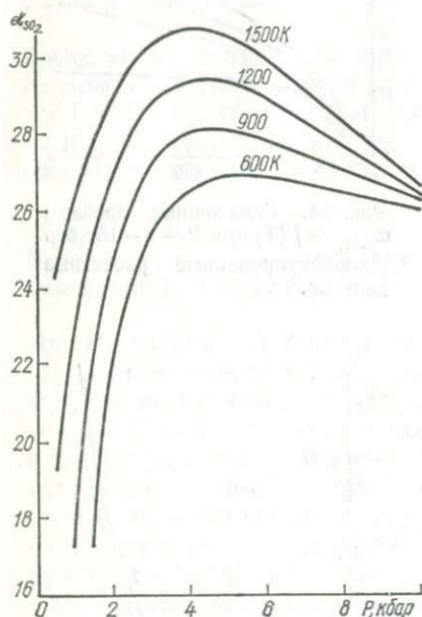


Рис. 87. Сглаженные изотермы  $\alpha_{\text{SO}_2} = f(P)$  (по расчетным данным).

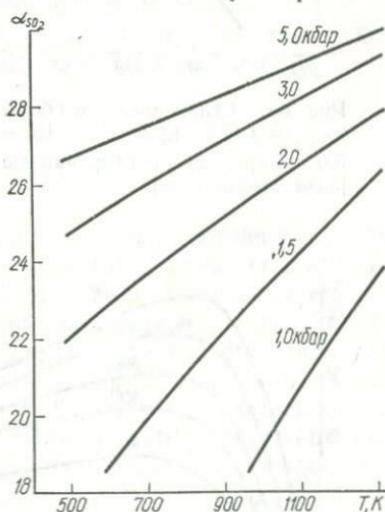


Рис. 88. Сглаженные изобары  $\alpha_{\text{SO}_2} = f(T)$  при  $P = 1\text{--}5$  кбар (по расчетным данным).

маемости. В этой же работе с большой точностью определены критические параметры, величины которых вошли в современные справочники (см. табл. 5). Однако о положении  $P$ - $T$ -кривой плавления ничего не известно, критическая температура  $\text{SO}_2$  довольно высока (430,7 К). Не исключено, что при высоких давлениях (5—10 кбар) двуокись серы остается твердой при 400—450 К, что не позволяет дать хотя бы ориентировочную оценку свойств  $\text{SO}_2$  в этой области.

Нами ранее были опубликованы приближенные значения коэффициентов фугитивности и изобарного потенциала  $\text{SO}_2$  при 500—10 000 атм и 700—1500 К [38]. После этого не появилось каких-либо данных, позволивших бы оценить надежность и определить погрешность полученных величин.

В данной работе предпринят несколько иной, комбинированный подход к определению свойств двуокиси серы при высоких  $T$  и  $P$ , сочетающий нахождение  $\gamma_{\text{SO}_2}$  при 500 и 1000 бар из известных графиков  $\gamma = f(\pi)$  (рис. 12—13), затем сглаживание и корректировку

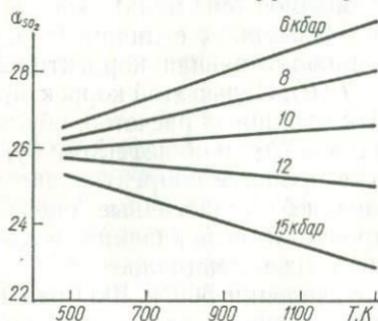


Рис. 89. Сглаженные изобары  $\alpha_{\text{SO}_2} = f(T)$  при  $P = 6$ —15 кбар (по Расчетным данным).

по графикам  $\alpha = f(\pi)$ . При  $P > 1000$  бар использовались новые графики  $\alpha = f(\pi)$ , а в качестве базисного вещества взята углекислота. По этим данным были построены изотермы  $\alpha_{\text{SO}_2} = f(P)$  (рис. 87), а уже по ним — изобары  $\alpha_{\text{SO}_2} = f(T)$  при различных давлениях (рис. 88, 89), по которым находились величины  $\alpha$  и рассчитывались молярные объемы  $\text{SO}_2$  при 500—1500 К и 500—15 000 бар.

Значения коэффициентов фугитивности при  $P > 1000$  бар находились путем интегрирования функций  $\alpha = f(P)$ , причем в каждом отдельном интервале давлений (шаг 500 бар) зависимость  $\alpha_{\text{SO}_2}$  от  $P$  считалась линейной.

Возможная погрешность полученных таким путем величин (табл. 57) при 500 и 1000 бар — порядка 10%, а при более высоких давлениях может составить несколько десятков процентов.

Необходимы хотя бы несколько измерений  $P$ - $V$ - $T$ -характеристик  $\text{SO}_2$  при  $P > 4$ —5 кбар и  $T > 500$ —600 К для оценки погрешностей и проведения соответствующей корректировки.

Новые значения  $\gamma_{\text{SO}_2}$  значительно меньше, чем полученные нами из диаграмм  $\lg \gamma - \pi$ , причем различия увеличиваются с ростом давления (рис. 90). Экспериментальные величины окажутся, возможно, промежуточными.

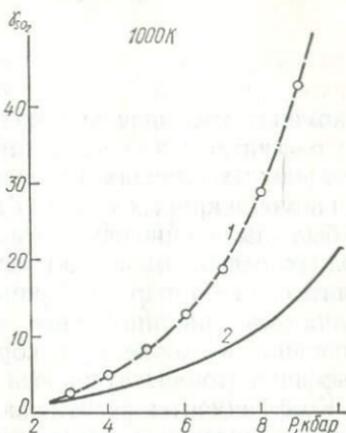


Рис. 90. Сравнение коэффициентов фугитивности  $\text{SO}_2$  при  $T = 1000$  К, рассчитанных на основании принципа соответственных состояний:

1 — из графиков  $\lg \gamma - \pi$ , данные Ю. П. Мельника [38], 2 — из графиков  $\alpha - \pi$  (базисное вещество  $\text{CO}_2$ ), принято в данной работе.

**МОЛЯРНЫЕ ОБЪЕМЫ,  
КОЭФФИЦИЕНТЫ ФУГИТИВНОСТИ  
И ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ГАЗОВ  
ПРИ  $P = 500—15\,000$  БАР  
И  $T = 400—1500$  К**

Рекомендуемые значения молярных объемов ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) сжатых газов рассчитаны из согласованных и сглаженных величин  $\alpha$ , затем в отдельных случаях проводилась дополнительная корректировка при помощи кривых  $V = f(T)$  и  $V = f(P)$ . Целью этой корректировки было выявление случайных ошибок машинных расчетов, обусловленных неверным вводом исходных данных или дефектом буквопечатающего аппарата. Кроме того, в процессе корректировки выполнялось дополнительное сглаживание. Аналогичные операции проводились также при корректировке и сглаживании величин коэффициентов фугитивности и изобарных потенциалов.

Коэффициенты фугитивности при давлении 500 и 1000 бар при наличии надежных экспериментальных данных находились путем интегрирования функций  $\alpha = f(P)$  при каждой температуре и деления на  $RT$ :

$$\ln \gamma_{500} = \frac{\int_1^{500} \alpha \cdot dP}{RT} \quad \text{и}$$

$$\ln \gamma_{1000} = \ln \gamma_{500} + \frac{\int_{500}^{1000} \alpha \cdot dP}{RT}.$$

После подстановки численного значения газовой постоянной и перехода к десятичным логарифмам уравнения приобретали вид:

$$\lg \gamma_{500} = \frac{\int_1^{500} \alpha dP}{191,48 \cdot T} \quad \text{и}$$

$$\lg \gamma_{1000} = \lg \gamma_{500} + \frac{\int_{500}^{1000} \alpha \cdot dP}{191,48 \cdot T}.$$

При отсутствии экспериментальных  $P$ - $V$ - $T$ -данных, особенно в высокотемпературной области, величины коэффициентов фугитивности находились из графиков  $\gamma = f(\pi)$ , приведенных на рис. 12—

15. Расчетные данные всегда согласовывались с экспериментальными при помощи графиков  $\gamma = f(T)$ .

В диапазоне 1000—15 000 бар значения  $\gamma$  определялись обычно из соотношения

$$\lg \gamma_p = \lg \gamma_{1000} + \frac{\int_{1000}^p \alpha \cdot dP}{191,48 \cdot T},$$

где величины  $\alpha$  согласованы с рекомендуемыми табличными значениями  $V$ . Порядок нахождения интегралов (шаг интегрирования и т. п.) приводится при рассмотрении соответствующих газов.

Изобарные потенциалы (энергии Гиббса) сжатых газов ( $G_p - G_{p_0}$  ккал/моль), где  $P_0 = 1$  бар, вычислялись по уравнению:

$$G_p - G_{p_0} = RT \cdot \ln f = 4,5758 \cdot T \lg(\gamma \cdot P).$$

В результате дополнительного сглаживания и корректировки, проводимых независимо для  $\gamma$  и  $G_p - G_{p_0}$ , возможно незначительное нарушение взаимной согласованности этих величин, практически не влияющее на их точность.

Поскольку во многих расчетах используются молярные объемы ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ) идеального газа

$$V_{\text{ид}} = \frac{RT}{P} = \frac{83,143 \cdot T}{P},$$

их значения также приведены в табл. 24.

Все вычисления табличных констант выполнены на ЭВМ «Мир-2» и «Днепр».

Молярные объемы идеального газа, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	66,51	74,83	83,14	91,46	99,77	108,08	116,40	124,71	133,03	141,34	149,66	157,97
1000	33,26	37,41	41,57	45,73	49,89	54,04	58,20	62,36	66,51	70,67	74,83	78,98
1500	22,17	24,94	27,71	30,48	33,24	36,03	38,80	41,57	44,34	47,11	49,89	52,66
2000	16,63	18,71	20,79	22,86	24,94	27,02	29,10	31,18	33,26	35,34	37,41	39,49
2500	13,30	14,96	16,63	18,29	19,94	21,62	23,28	24,94	26,61	28,27	29,93	31,59
3000	11,09	13,47	13,86	15,24	16,63	18,01	19,40	20,78	22,17	23,56	24,94	26,33
3500	9,50	10,69	11,86	13,06	14,24	15,44	16,63	17,82	19,00	20,19	21,38	22,57
4000	8,31	9,35	10,39	11,43	12,46	13,51	14,55	15,59	16,63	17,67	18,71	19,75
4500	7,39	8,31	9,24	10,16	11,08	12,01	12,93	13,86	14,78	15,70	16,63	17,55
5000	6,65	7,48	8,31	9,14	9,97	10,81	11,64	12,47	13,30	14,13	14,96	15,80
5500	6,05	6,80	7,56	8,31	9,06	9,82	10,58	11,34	12,09	12,85	13,60	14,36
6000	5,54	6,24	6,93	7,62	8,31	9,01	9,70	10,39	11,08	11,78	12,47	13,16
6500	5,12	5,76	6,40	7,04	7,67	8,31	8,95	9,59	10,23	10,87	11,51	12,15
7000	4,75	5,34	5,94	6,53	7,12	7,72	8,31	8,91	9,50	10,10	10,69	11,28
7500	4,43	4,99	5,54	6,10	6,65	7,20	7,76	8,31	8,87	9,42	9,98	10,53
8000	4,16	4,68	5,20	5,72	6,23	6,76	7,28	7,79	8,31	8,83	9,35	9,87
8500	3,91	4,40	4,89	5,38	5,86	6,36	6,85	7,34	7,82	8,31	8,80	9,29
9000	3,70	4,16	4,62	5,08	5,54	6,00	6,47	6,93	7,39	7,85	8,31	8,78
9500	3,50	3,94	4,38	4,81	5,25	5,69	6,13	6,56	7,00	7,44	7,88	8,31
10000	3,33	3,74	4,16	4,57	4,99	5,40	5,82	6,24	6,65	7,07	7,48	7,90
10500	3,17	3,56	3,96	4,36	4,75	5,15	5,54	5,94	6,33	6,73	7,13	7,52
11000	3,02	3,40	3,78	4,16	4,54	4,91	5,29	5,67	6,05	6,42	6,80	7,18
11500	2,89	3,25	3,61	3,98	4,34	4,70	5,06	5,42	5,78	6,14	6,51	6,87
12000	2,77	3,12	3,46	3,81	4,16	4,50	4,85	5,20	5,54	5,89	6,24	6,58
12500	2,66	2,99	3,32	3,66	3,99	4,32	4,66	4,99	5,32	5,65	5,99	6,32
13000	2,56	2,88	3,20	3,52	3,84	4,16	4,48	4,80	5,12	5,44	5,76	6,08
13500	2,46	2,77	3,08	3,39	3,70	4,00	4,31	4,62	4,93	5,23	5,54	5,85
14000	2,38	2,67	2,97	3,27	3,56	3,86	4,16	4,45	4,75	5,05	5,34	5,64
14500	2,29	2,58	2,87	3,15	3,44	3,73	4,01	4,30	4,59	4,87	5,16	5,45
15000	2,22	2,49	2,77	3,05	3,32	3,60	3,88	4,16	4,43	4,71	4,99	5,26

Таблица 22

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
166,29	174,60	182,92	191,23	199,54	207,85	216,20	224,47	232,79	241,11	249,43	257,75	266,07
83,14	87,30	91,46	95,61	99,77	103,93	108,09	112,24	116,40	120,55	124,71	128,87	133,03
55,43	58,20	60,97	63,74	66,51	69,28	72,06	74,83	77,60	80,37	83,14	85,91	88,68
70,57	43,65	45,73	47,81	49,89	51,96	54,04	56,12	58,20	60,28	62,36	64,44	66,52
33,26	34,92	36,58	38,24	39,91	41,57	43,23	44,90	46,56	48,22	49,89	51,55	53,22
27,71	29,10	30,49	31,87	33,26	34,64	36,03	37,41	38,80	40,18	41,57	42,95	44,34
23,76	24,94	26,13	27,32	28,51	29,69	30,88	32,07	33,26	34,44	35,63	36,81	38,00
20,79	21,83	22,86	23,90	24,94	25,98	27,02	28,06	29,10	30,14	31,18	32,22	33,26
18,48	19,40	20,32	21,25	22,17	23,09	24,01	24,94	25,86	26,79	27,71	28,63	29,55
16,63	17,46	18,29	19,12	19,95	20,78	21,61	22,45	23,28	24,11	24,94	25,77	26,60
15,12	15,87	16,63	17,38	18,14	18,89	19,65	20,41	21,16	21,92	22,68	23,44	24,20
13,86	14,55	15,24	15,94	16,63	17,32	18,01	18,71	19,40	20,09	20,79	21,48	22,17
12,79	13,43	14,07	14,71	15,35	15,98	16,62	17,24	17,91	18,55	19,19	19,83	20,47
11,88	12,47	13,06	13,66	14,25	14,84	15,44	16,03	16,63	17,22	17,82	18,41	19,00
11,08	11,64	12,19	12,75	13,30	13,85	14,41	14,96	15,52	16,07	16,63	17,18	17,74
10,39	10,91	11,43	11,95	12,46	12,99	13,51	14,03	14,55	15,07	15,59	16,11	16,63
9,78	10,27	10,76	11,25	11,74	12,22	12,71	13,20	13,69	14,18	14,67	15,16	15,65
9,24	9,70	10,16	10,62	11,09	11,54	12,00	12,47	12,93	13,39	13,86	14,32	14,78
8,75	9,19	9,63	10,06	10,50	10,93	11,37	11,81	12,25	12,69	13,13	13,57	14,01
8,31	8,73	9,15	9,56	9,98	10,39	10,81	11,22	11,64	12,06	12,47	12,89	13,31
7,92	8,31	8,71	9,11	9,50	9,89	10,29	10,69	11,08	11,48	11,88	12,28	12,68
7,56	7,94	8,31	8,69	9,07	9,44	9,82	10,20	10,58	10,96	11,34	11,72	12,10
7,23	7,59	7,95	8,31	8,68	9,03	9,39	9,76	10,12	10,48	10,84	11,20	11,56
6,93	7,28	7,62	7,97	8,31	8,66	9,00	9,35	9,70	10,05	10,39	10,74	11,08
6,65	6,98	7,32	7,65	7,98	8,31	8,64	8,98	9,31	9,64	9,98	10,31	10,64
6,40	6,72	7,04	7,35	7,67	7,99	8,31	8,63	8,95	9,27	9,59	9,91	10,23
6,16	6,47	6,77	7,08	7,39	7,69	8,00	8,31	8,62	8,93	9,24	9,55	9,86
5,94	6,24	6,53	6,83	7,13	7,42	7,72	8,02	8,31	8,61	8,91	9,21	9,51
5,73	6,02	6,31	6,59	6,88	7,16	7,45	7,74	8,03	8,31	8,60	8,89	9,18
5,54	5,82	6,10	6,37	6,65	6,92	7,20	7,48	7,76	8,04	8,31	8,59	8,87

Изобарные потенциалы идеального газа, ккал/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	4,94	5,56	6,18	6,79	7,41	8,03	8,64	9,26	9,88	10,50	11,12	11,73
1000	5,49	6,18	6,86	7,55	8,24	8,92	9,61	10,30	10,98	11,67	12,35	13,04
1500	5,81	6,54	7,27	7,99	8,72	9,45	10,17	10,90	11,63	12,35	13,08	13,81
2000	6,04	6,80	7,55	8,31	9,06	9,82	10,57	11,33	12,08	12,84	13,59	14,35
2500	6,22	7,00	7,77	8,55	9,33	10,11	10,88	11,66	12,44	13,22	13,99	14,77
3000	6,36	7,16	7,96	8,75	9,55	10,34	11,14	11,93	12,73	13,52	14,32	15,12
3500	6,49	7,30	8,11	8,92	9,73	10,54	11,35	12,16	12,97	13,78	14,60	15,41
4000	6,59	7,42	8,24	9,07	9,89	10,71	11,54	12,36	13,19	14,01	14,83	15,66
4500	6,69	7,52	8,36	9,19	10,03	10,87	11,70	12,54	13,37	14,21	15,04	15,88
5000	6,77	7,62	8,46	9,31	10,16	11,00	11,85	12,69	13,54	14,39	15,23	16,08
5500	6,85	7,70	8,56	9,41	10,27	11,12	11,98	12,84	13,69	14,55	15,40	16,26
6000	6,92	7,78	8,64	9,51	10,37	11,24	12,10	12,97	13,83	14,69	15,56	16,42
6500	6,98	7,85	8,72	9,60	10,47	11,34	12,21	13,09	13,96	14,83	15,70	16,57
7000	7,04	7,92	8,80	9,68	10,56	11,44	12,32	13,20	14,08	14,96	15,84	16,71
7500	7,09	7,98	8,86	9,75	10,64	11,53	12,42	13,30	14,18	15,07	15,96	16,84
8000	7,14	8,04	8,93	9,82	10,72	11,61	12,50	13,39	14,29	15,18	16,07	16,97
8500	7,19	8,09	8,99	9,89	10,79	11,69	12,59	13,48	14,38	15,28	16,18	17,08
9000	7,24	8,14	9,05	9,95	10,86	11,76	12,67	13,57	14,48	15,38	16,28	17,19
9500	7,28	8,19	9,10	10,01	10,92	11,83	12,74	13,65	14,56	15,47	16,38	17,29
10000	7,32	8,24	9,15	10,07	10,98	11,90	12,81	13,73	14,64	15,56	16,47	17,39
10500	7,36	8,28	9,20	10,12	11,04	11,96	12,88	13,80	14,72	15,64	16,56	17,48
11000	7,40	8,32	9,25	10,17	11,10	12,02	12,94	13,87	14,79	15,72	16,64	17,57
11500	7,43	8,36	9,29	10,22	11,15	12,08	13,01	13,94	14,86	15,79	16,72	17,65
12000	7,47	8,40	9,33	10,27	11,20	12,13	13,07	14,00	14,93	15,87	16,80	17,73
12500	7,50	8,44	9,37	10,31	11,25	12,19	13,12	14,06	15,00	15,93	16,87	17,81
13000	7,53	8,47	9,41	10,35	11,29	12,24	13,18	14,12	15,06	16,00	16,94	17,88
13500	7,56	8,50	9,45	10,39	11,34	12,28	13,23	14,17	15,12	16,06	17,01	17,95
14000	7,59	8,54	9,49	10,43	11,38	12,33	13,28	14,23	15,18	16,13	17,07	18,02
14500	7,62	8,57	9,52	10,47	11,42	12,38	13,33	14,28	15,23	16,19	17,14	18,09
15000	7,64	8,60	9,55	10,51	11,47	12,42	13,38	14,33	15,29	16,24	17,20	18,15

Молярные объемы аргона, см³/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	78,10	88,10	97,80	107,36	116,73	125,88	134,90	143,81	152,65	161,42	170,16	178,85
1000	50,77	55,51	60,17	64,77	69,35	73,95	78,54	83,13	87,71	92,27	96,79	101,25
1500	42,39	45,39	48,40	51,41	54,42	57,44	60,48	63,49	66,49	69,48	72,47	75,43
2000	38,15	40,41	42,66	44,89	47,14	49,37	51,60	53,83	56,05	58,26	60,48	62,67
2500	35,37	37,17	38,96	40,75	42,52	44,31	46,09	47,86	49,64	51,41	53,17	54,93
3000	33,34	34,83	36,30	37,82	39,32	40,81	42,30	43,79	45,26	46,75	48,22	49,70
3500	31,69	32,99	34,28	35,58	36,86	38,15	39,44	40,73	42,00	43,28	44,55	45,83
4000	30,43	31,58	32,72	33,86	35,00	36,13	37,17	38,41	39,53	40,65	41,77	42,90
4500	29,42	30,44	31,47	32,48	33,50	34,52	35,53	36,55	37,55	38,56	39,57	40,57
5000	28,52	29,45	30,38	31,32	32,25	33,17	34,12	35,01	35,93	36,85	37,77	38,68
5500	27,74	28,60	29,46	30,31	31,16	32,02	32,86	33,71	34,54	35,39	36,24	37,07
6000	27,08	27,88	28,67	29,46	30,24	31,04	31,82	32,60	33,38	34,15	34,93	35,70
6500	26,48	27,22	27,96	28,70	29,42	30,15	30,88	31,61	32,33	33,06	33,78	34,50
7000	25,95	26,64	27,33	28,02	28,72	29,40	30,07	30,76	31,44	32,12	32,79	33,46
7500	25,49	26,15	26,79	27,50	28,08	28,73	29,37	30,01	30,65	31,28	31,91	32,54
8000	25,03	25,65	26,27	26,88	27,49	28,10	28,70	29,31	29,91	30,52	31,11	31,72
8500	24,64	25,23	25,81	26,39	26,97	27,54	28,12	28,69	29,26	29,81	30,38	30,95
9000	24,27	24,83	25,38	25,93	26,48	27,02	27,58	28,11	28,65	29,19	29,73	30,27
9500	23,90	24,44	24,97	25,49	26,01	26,55	27,06	27,58	28,09	28,61	29,13	29,63
10000	23,60	24,09	24,60	25,10	25,60	26,10	26,60	27,10	27,58	28,08	28,56	29,05
10500	23,29	23,77	24,26	24,74	25,22	25,70	26,17	26,65	27,12	27,59	28,06	28,52
11000	22,99	23,46	23,93	24,40	24,86	25,32	25,77	26,24	26,70	27,14	27,60	28,05
11500	22,74	23,19	23,64	24,10	24,53	24,98	25,42	25,86	26,30	26,75	27,18	27,61
12000	22,51	22,95	23,37	23,81	24,24	24,66	25,09	25,52	25,93	26,35	26,78	27,19
12500	22,28	22,70	23,12	23,53	23,94	24,35	24,77	25,17	25,58	25,98	26,39	26,79
13000	22,06	22,47	22,88	23,28	23,68	24,08	24,48	24,88	25,27	25,66	26,06	26,44
13500	21,86	22,22	22,65	23,05	23,44	23,82	24,21	24,59	24,96	25,35	25,73	26,11
14000	21,71	22,09	22,47	22,85	23,22	23,60	23,97	24,34	24,71	25,09	25,44	25,81
14500	21,53	21,90	22,28	22,64	23,01	23,38	23,74	24,10	24,47	24,82	25,18	25,54
15000	21,40	21,75	22,12	22,47	22,83	23,18	23,54	23,90	24,24	24,59	24,94	25,28

Коэффициенты фугитивности аргона

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	
500	1,10	1,12	1,14	1,15	1,16	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14	1,14	1,14
1000	1,37	1,39	1,39	1,39	1,39	1,38	1,36	1,35	1,34	1,32	1,31	1,31
1500	1,82	1,79	1,76	1,73	1,70	1,60	1,63	1,60	1,57	1,55	1,52	1,52
2000	2,49	2,38	2,27	2,19	2,11	2,04	1,97	1,91	1,85	1,81	1,77	1,77
2500	3,45	3,19	2,97	2,79	2,64	2,51	2,40	2,30	2,21	2,13	2,07	2,07
3000	4,82	4,29	3,88	3,57	3,31	3,10	2,92	2,76	2,63	2,51	2,41	2,41
3500	6,73	5,79	5,09	4,57	4,16	3,82	3,55	3,32	3,13	2,96	2,82	2,82
4000	9,39	7,79	6,66	5,84	5,21	4,72	4,31	3,99	3,72	3,49	3,29	3,29
4500	13,08	10,48	8,70	7,47	6,53	5,81	5,24	4,79	4,41	4,10	3,84	3,84
5000	18,19	14,07	11,36	9,52	8,17	7,15	6,36	5,74	5,23	4,82	4,47	4,47
5500	25,24	18,85	14,80	12,12	10,20	8,79	7,71	6,87	6,20	5,65	5,20	5,20
6000	34,93	25,19	19,24	15,40	12,72	10,78	9,32	8,21	7,33	6,63	6,05	6,05
6500	48,21	33,60	24,96	19,53	15,84	13,21	11,27	9,81	8,66	7,76	7,02	7,02
7000	66,39	44,71	32,31	24,73	19,68	16,15	13,59	11,69	10,22	9,07	8,14	8,14
7500	91,21	59,38	41,75	31,26	24,41	19,73	16,37	13,92	12,05	10,59	9,43	9,43
8000	125,0	78,68	53,85	39,45	30,23	24,05	19,70	16,55	14,18	12,36	10,92	10,92
8500	170,9	104,0	69,31	49,68	37,37	29,28	23,66	19,66	16,67	14,40	12,69	12,69
9000	233,1	137,3	89,05	62,45	46,14	35,59	28,39	23,31	19,57	16,75	14,67	14,67
9500	317,1	180,7	114,2	78,36	56,86	43,19	34,01	27,61	22,95	19,47	16,80	16,80
10000	430,5	237,4	146,1	98,16	69,95	52,35	40,69	32,65	26,87	22,60	19,35	19,35
10500	583,2	311,3	186,7	122,8	85,94	63,35	46,95	38,57	31,43	26,21	22,26	22,26
11000	788,2	407,4	238,1	153,3	105,5	76,53	57,98	45,51	35,73	30,36	25,59	25,59
11500	1063	532,2	303,2	191,1	129,2	92,33	69,09	53,64	42,87	35,14	29,40	29,40
12000	1432	694,2	385,5	238,0	156,1	111,3	82,25	63,17	50,00	40,63	33,73	33,73
12500	1925	904,0	489,4	295,9	193,2	174,1	97,82	74,30	58,25	46,94	38,68	38,68
13000	2582	1175	620,5	367,5	235,8	161,3	116,2	87,31	67,80	54,18	44,31	44,31
13500	3459	1526	785,6	455,8	287,5	193,8	137,9	102,5	78,85	62,48	50,73	50,73
14000	4628	1978	993,7	564,9	350,2	232,7	163,7	120,3	91,65	72,02	58,03	58,03
14500	6184	2562	1256	699,4	426,3	279,2	193,9	141,0	106,4	82,96	66,36	66,36
15000	8255	3316	1585	865,1	518,5	334,8	229,6	165,2	123,7	95,51	75,84	75,84

Таблица 24

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	78,10	88,10	97,80	107,36	116,73	125,88	134,90	143,81	152,65	161,42	170,16	178,85
1000	50,77	55,51	60,17	64,77	69,35	73,95	78,54	83,13	87,71	92,27	96,79	101,25
1500	42,39	45,39	48,40	51,41	54,42	57,44	60,48	63,49	66,49	69,48	72,47	75,43
2000	38,15	40,41	42,66	44,89	47,14	49,37	51,60	53,83	56,05	58,26	60,48	62,67
2500	35,37	37,17	38,96	40,75	42,52	44,31	46,09	47,86	49,64	51,41	53,17	54,93
3000	33,34	34,83	36,30	37,82	39,32	40,81	42,30	43,79	45,26	46,75	48,22	49,70
3500	31,69	32,99	34,28	35,58	36,86	38,15	39,44	40,73	42,00	43,28	44,55	45,83
4000	30,43	31,58	32,72	33,86	35,00	36,13	37,17	38,41	39,53	40,65	41,77	42,90
4500	29,42	30,44	31,47	32,48	33,50	34,52	35,53	36,55	37,55	38,56	39,57	40,57
5000	28,52	29,45	30,38	31,32	32,25	33,17	34,12	35,01	35,93	36,85	37,77	38,68
5500	27,74	28,60	29,46	30,31	31,16	32,02	32,86	33,71	34,54	35,39	36,24	37,07
6000	27,08	27,88	28,67	29,46	30,24	31,04	31,82	32,60	33,38	34,15	34,93	35,70
6500	26,48	27,22	27,96	28,70	29,42	30,15	30,88	31,61	32,33	33,06	33,78	34,50
7000	25,95	26,64	27,33	28,02	28,72	29,40	30,07	30,76	31,44	32,12	32,79	33,46
7500	25,49	26,15	26,79	27,50	28,08	28,73	29,37	30,01	30,65	31,28	31,91	32,54
8000	25,03	25,65	26,27	26,88	27,49	28,10	28,70	29,31	29,91	30,52	31,11	31,72
8500	24,64	25,23	25,81	26,39	26,97	27,54	28,12	28,69	29,26	29,81	30,38	30,95
9000	24,27	24,83	25,38	25,93	26,48	27,02	27,58	28,11	28,65	29,19	29,73	30,27
9500	23,90	24,44	24,97	25,49	26,01	26,55	27,06	27,58	28,09	28,61	29,13	29,63
10000	23,60	24,09	24,60	25,10	25,60	26,10	26,60	27,10	27,58	28,08	28,56	29,05
10500	23,29	23,77	24,26	24,74	25,22	25,70	26,17	26,65	27,12	27,59	28,06	28,52
11000	22,99	23,46	23,93	24,40	24,86	25,32	25,77	26,24	26,70	27,14	27,60	28,05
11500	22,74	23,19	23,64	24,10	24,53	24,98	25,42	25,86	26,30	26,75	27,18	27,61
12000	22,51	22,95	23,37	23,81	24,24	24,66	25,09	25,52	25,93	26,35	26,78	27,19
12500	22,28	22,70	23,12	23,53	23,94	24,35	24,77	25,17	25,58	25,98	26,39	26,79
13000	22,06	22,47	22,88	23,28	23,68	24,08	24,48	24,88	25,27	25,66	26,06	26,44
13500	21,86	22,22	22,65	23,05	23,44	23,82	24,21	24,59	24,96	25,35	25,73	26,11
14000	21,71	22,09	22,47	22,85	23,22	23,60	23,97	24,34	24,71	25,09	25,44	25,81
14												

Изобарные потенциалы аргона, ккал/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	5,01	5,66	6,31	6,95	7,59	8,22	8,84	9,47	10,10	10,72	11,35	11,96
1000	5,74	6,47	7,19	7,91	8,62	9,33	10,04	10,74	11,44	12,14	12,84	13,53
1500	6,29	7,06	7,83	8,59	9,35	10,10	10,85	11,60	12,34	13,09	13,83	14,57
2000	6,77	7,57	8,37	9,16	9,95	10,74	11,52	12,30	13,07	13,84	14,62	15,39
2500	7,20	8,03	8,85	9,67	10,49	11,30	12,10	12,90	13,70	14,50	15,29	16,08
3000	7,61	8,46	9,30	10,14	10,98	11,80	12,63	13,45	14,26	15,08	15,90	16,71
3500	8,00	8,87	9,72	10,58	11,43	12,27	13,11	13,95	14,78	15,62	16,45	17,28
4000	8,37	9,25	10,12	10,99	11,86	12,72	13,57	14,42	15,27	16,12	16,96	17,81
4500	8,73	9,62	10,51	11,39	12,27	13,14	14,00	14,87	15,73	16,59	17,45	18,30
5000	9,08	9,98	10,88	11,77	12,66	13,54	14,42	15,30	16,17	17,04	17,91	18,78
5500	9,41	10,33	11,23	12,14	13,04	13,93	14,82	15,71	16,59	17,47	18,35	19,23
6000	9,74	10,66	11,58	12,50	13,40	14,31	15,21	16,10	17,00	17,89	18,78	19,66
6500	10,06	10,99	11,92	12,84	13,76	14,67	15,58	16,49	17,39	18,29	19,19	20,08
7000	10,37	11,32	12,25	13,18	14,11	15,03	15,95	16,86	17,77	18,68	19,58	20,49
7500	10,68	11,63	12,57	13,51	14,45	15,38	16,30	17,22	18,14	19,06	19,97	20,88
8000	10,98	11,94	12,89	13,84	14,78	15,72	16,65	17,58	18,50	19,43	20,35	21,27
8500	11,28	12,24	13,20	14,16	15,10	16,05	16,99	17,92	18,86	19,79	20,72	21,64
9000	11,57	12,54	13,51	14,47	15,42	16,37	17,32	18,26	19,20	20,14	21,08	22,01
9500	11,86	12,84	13,81	14,78	15,74	16,70	17,65	18,60	19,54	20,48	21,43	22,37
10000	12,14	13,13	14,10	15,08	16,05	17,01	17,97	18,92	19,87	20,82	21,77	22,72
10500	12,42	13,41	14,40	15,38	16,35	17,31	18,28	19,24	20,20	21,16	22,11	23,06
11000	12,70	13,70	14,68	15,67	16,65	17,62	18,59	19,56	20,52	21,48	22,44	23,40
11500	12,97	13,97	14,97	15,96	16,94	17,92	18,90	19,87	20,84	21,81	22,77	23,73
12000	13,24	14,25	15,25	16,25	17,24	18,22	19,20	20,18	21,15	22,12	23,09	24,06
12500	13,51	14,52	15,53	16,53	17,52	18,51	19,50	20,48	21,46	22,44	23,41	24,38
13000	13,77	14,79	15,80	16,81	17,81	18,80	19,79	20,78	21,76	22,74	23,72	24,70
13500	14,04	15,06	16,07	17,09	18,09	19,09	20,08	21,08	22,06	23,05	24,03	25,01
14000	14,30	15,32	16,34	17,36	18,37	19,37	20,37	21,37	22,36	23,35	24,34	25,32
14500	14,56	15,59	16,61	17,63	18,64	19,65	20,66	21,66	22,65	23,65	24,64	25,63
15000	14,81	15,85	16,88	17,90	18,92	19,93	20,94	21,94	22,94	23,94	24,94	25,93

Молярные объемы водорода, см³/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	82,66	91,07	99,45	107,84	116,19	124,53	132,87	141,17	149,49	167,79	166,10	174,38
1000	49,33	53,47	57,62	61,77	65,91	70,04	74,16	78,30	82,41	86,53	90,65	94,78
1500	37,97	40,70	43,44	46,18	48,91	51,63	54,36	57,08	59,82	62,55	65,29	68,02
2000	32,13	34,16	36,19	38,22	40,26	42,28	44,32	46,35	48,38	50,42	52,44	54,47
2500	28,48	30,11	31,72	33,33	34,94	36,56	38,17	39,79	41,41	43,02	44,63	46,24
3000	26,01	27,35	28,70	30,03	31,37	32,69	34,03	35,37	36,70	38,04	39,36	40,71
3500	24,20	25,34	26,48	27,62	28,73	29,88	31,01	32,15	33,28	34,41	35,54	36,68
4000	22,77	23,77	24,76	25,75	26,73	27,72	28,71	29,69	30,73	31,66	32,64	33,62
4500	21,65	22,53	23,41	24,28	25,15	26,01	26,88	27,75	28,61	29,47	30,35	31,21
5000	20,73	21,52	22,29	23,08	23,85	24,63	25,40	26,17	26,94	27,71	28,48	29,26
5500	19,97	20,68	21,40	22,09	22,79	23,49	24,19	24,89	25,58	26,27	26,97	27,67
6000	19,32	19,99	20,63	21,28	21,90	22,55	24,18	23,81	24,45	25,07	25,70	26,33
6500	18,80	19,40	20,00	20,60	21,17	21,75	22,33	22,91	23,49	24,06	24,63	25,21
7000	18,34	18,90	19,46	20,00	20,55	21,08	21,61	22,15	22,68	23,21	23,73	24,26
7500	17,91	18,45	18,96	19,47	19,97	20,47	20,96	21,45	21,94	22,42	22,91	23,39
8000	17,54	18,03	18,52	19,00	19,47	19,93	20,40	20,85	21,30	21,75	22,20	22,65
8500	17,21	17,68	18,14	18,58	19,03	19,46	19,89	20,32	20,75	21,15	21,57	21,99
9000	16,94	17,38	17,80	18,22	18,63	19,04	19,45	19,85	20,23	20,61	21,00	21,40
9500	16,69	17,10	17,50	17,89	18,30	18,66	19,04	19,40	19,76	20,13	20,50	20,85
10000	16,46	16,84	17,22	17,58	17,95	18,30	18,66	19,01	19,35	19,69	20,02	20,37
10500	16,25	16,61	16,97	17,32	17,65	17,99	18,32	18,65	18,96	19,28	19,61	19,92
11000	16,05	16,39	16,73	17,06	17,38	17,69	18,00	18,31	18,61	18,90	19,20	19,51
11500	15,88	16,20	16,51	16,83	17,12	17,42	17,71	17,99	18,28	18,57	18,85	19,14
12000	15,72	16,02	16,32	16,61	16,89	17,17	17,45	17,72	17,99	18,25	18,53	18,79
12500	15,56	15,85	16,13	16,40	16,67	16,93	17,20	17,45	17,71	17,96	18,22	18,47
13000	15,41	15,68	15,96	16,22	16,48	16,73	16,98	17,22	17,46	17,70	17,95	18,19
13500	15,26	15,53	15,78	16,04	16,30	16,52	16,76	16,97	17,21	17,45	17,68	17,91
14000	15,14	15,39	15,64	15,88	16,10	16,33	16,56	16,77	16,99	17,21	17,42	17,64
14500	15,02	15,26	15,50	15,71	15,94	16,16	16,36	16,57	16,78	16,99	17,20	17,41
15000	14,92	15,15	15,36	15,57	15,78	15,98	16,18	16,38	16,57	16,77	16,98	17,18

Таблица 26

P, бар	ратура, К										
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
12,59	13,22	13,83	14,46	15,09	15,70	16,32	16,95	17,56	18,18	18,81	500
14,23	14,92	15,62	16,31	17,00	17,70	18,39	19,08	19,77	20,47	21,16	1000
15,31	16,04	16,78	17,52	18,25	18,99	19,72	20,46	21,19	21,92	22,66	1500
16,15	16,92	17,69	18,46	19,22	19,99	20,75	21,52	22,28	23,04	23,80	2000
16,88	17,67	18,46	19,25	20,04	20,83	21,62	22,40	23,19	23,97	24,76	2500
17,52	18,33	19,14	19,95	20,76	21,57	22,37	23,18	23,98	24,79	25,59	3000
18,10	18,93	19,76	20,58	21,41	22,24	23,06	23,88	24,70	25,52	26,34	3500
18,65	19,49	20,33	21,17	22,01	22,85	23,69	24,52	25,35	26,19	27,02	4000
19,16	20,01	20,87	21,72	22,57	23,42	24,27	25,12	25,96	26,81	27,65	4500
19,64	20,51	21,37	22,24	23,10	23,97	24,83	25,68	26,54	27,40	28,25	5000
20,11	20,98	21,86	22,73	23,60	24,48	25,35	26,22	27,08	27,95	28,81	5500
20,55	21,44	22,32	23,20	24,08	24,97	25,85	26,73	27,60	28,48	29,35	6000
20,98	21,87	22,76	23,66	24,55	25,45	26,33	27,22	28,10	28,99	29,87	6500
21,39	22,30	23,20	24,10	24,99	25,90	26,80	27,69	28,58	29,49	30,36	7000
21,80	22,70	23,61	24,52	25,43	26,34	27,24	28,15	29,04	29,94	30,84	7500
22,19	23,10	24,02	24,93	25,85	26,77	27,68	28,59	29,49	30,40	31,30	8000
22,57	23,49	24,41	25,34	26,26	27,19	28,10	29,02	29,93	30,84	31,75	8500
22,94	23,87	24,80	25,73	26,65	27,59	28,51	29,43	30,35	31,27	32,18	9000
23,30	24,24	25,18	26,11	27,04	27,99	28,92	29,84	30,76	31,69	32,61	9500
23,66	24,60	25,54	26,48	27,42	28,37	29,31	30,24	31,17	32,10	33,02	10000
24,01	24,96	25,90	26,85	27,80	28,75	29,69	30,63	31,56	32,50	33,43	10500
24,35	25,31	26,26	27,21	28,16	29,12	30,07	31,01	31,95	32,89	33,82	11000
24,69	25,65	26,61	27,56	28,52	29,49	30,44	31,38	32,33	33,28	34,21	11500
25,02	25,99	26,95	27,91	28,87	29,84	30,80	31,75	32,70	33,65	34,59	12000
25,35	26,32	27,29	28,25	29,22	30,20	31,16	32,11	33,07	34,02	34,97	12500
25,67	26,65	27,62	28,59	29,56	30,54	31,51	32,47	33,43	34,39	35,34	13000
25,99	26,97	27,95	28,92	29,90	30,89	31,85	32,82	33,78	34,75	35,70	13500
26,31	27,29	28,27	29,25	30,23	31,22	32,20	33,17	34,13	35,10	36,06	14000
26,62	27,60	28,59	29,57	30,56	31,55	32,53	33,51	34,48	35,45	36,41	14500
26,93	27,92	28,91	29,89	30,							

Коэффициенты фугитивности водорода

P, бар	Темпера										
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
500	1,27	1,24	1,22	1,20	1,18	1,17	1,15	1,14	1,13	1,13	1,12
1000	1,62	1,54	1,48	1,43	1,39	1,36	1,33	1,30	1,28	1,26	1,25
1500	2,06	1,91	1,79	1,70	1,63	1,57	1,52	1,48	1,44	1,41	1,38
2000	2,61	2,35	2,16	2,01	1,90	1,81	1,73	1,67	1,62	1,57	1,53
2500	3,28	2,88	2,59	2,38	2,21	2,08	1,97	1,88	1,81	1,75	1,69
3000	4,12	3,52	3,11	2,80	2,57	2,39	2,24	2,12	2,02	1,94	1,86
3500	5,14	4,29	3,71	3,29	2,97	2,73	2,54	2,38	2,25	2,14	2,05
4000	6,40	5,21	4,41	3,85	3,43	3,12	2,87	2,67	2,50	2,37	2,25
4500	7,95	6,31	5,24	4,50	3,96	3,55	3,24	2,98	2,78	2,61	2,47
5000	9,83	7,62	6,20	5,24	4,55	4,04	3,64	3,33	3,08	2,88	2,70
5500	12,13	9,18	7,33	6,10	5,23	4,59	4,10	3,22	3,41	3,16	2,96
6000	14,94	11,04	8,65	7,09	5,99	5,20	4,60	4,14	3,78	3,48	3,23
6500	18,37	13,26	10,20	8,22	6,86	5,89	5,17	4,61	4,17	3,82	3,53
7000	22,55	15,90	12,00	9,53	7,85	6,67	5,79	5,13	4,61	4,19	3,85
7500	27,63	19,05	14,11	11,04	8,98	7,54	6,49	5,70	5,09	4,60	4,20
8000	33,81	22,78	16,58	12,77	10,26	8,52	7,27	6,33	5,63	5,04	4,58
8500	41,32	27,22	19,45	14,76	11,71	9,62	8,13	7,03	6,21	5,52	4,99
9000	50,45	32,49	22,80	17,04	13,35	10,86	9,10	7,80	6,81	6,04	5,43
9500	61,53	38,75	26,70	19,67	15,22	12,25	10,17	8,65	7,49	6,61	5,91
10 000	74,99	46,17	31,25	22,68	17,34	13,81	11,36	9,58	8,20	7,23	6,43
10 500	91,32	55,00	36,56	26,14	19,74	15,55	12,68	10,61	9,02	7,90	6,99
11 000	111,1	65,45	42,73	30,11	22,46	17,51	14,14	11,75	10,05	8,64	7,59
11 500	135,1	77,83	49,92	34,66	25,54	19,70	15,77	12,99	11,03	9,43	8,25
12 000	164,2	92,50	58,28	39,88	29,02	22,16	17,58	14,37	12,08	10,29	8,96
12 500	199,4	109,9	68,00	45,85	32,96	24,90	19,58	15,88	13,26	11,23	9,72
13 000	242,0	130,4	79,30	52,69	37,42	27,98	21,80	17,55	14,52	12,25	10,55
13 500	293,4	154,7	92,40	60,52	42,46	31,42	24,27	19,38	16,00	13,36	11,44
14 000	355,6	183,4	107,6	69,49	48,16	35,27	27,00	21,39	17,47	14,56	12,40
14 500	430,7	217,3	125,3	79,73	54,60	39,58	30,03	23,61	19,07	15,87	13,44
15 000	521,4	257,4	145,9	91,45	61,87	44,39	33,38	26,05	20,94	17,29	14,57

Изобарные потенциалы водорода, ккал/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	5,13	5,75	6,37	6,99	7,61	8,23	8,84	9,46	10,08	10,70	11,32	11,93
1000	5,88	6,56	7,25	7,94	8,63	9,32	10,00	10,69	11,38	12,06	12,75	13,43
1500	6,39	7,12	7,84	8,57	9,30	10,03	10,75	11,48	12,21	12,93	13,66	14,38
2000	6,80	7,56	8,32	9,07	9,83	10,58	11,34	12,09	12,85	13,60	14,36	15,11
2500	7,16	7,94	8,72	9,50	10,28	11,05	11,83	12,60	13,38	14,16	14,93	15,71
3000	7,49	8,28	9,08	9,88	10,67	11,46	12,26	13,05	13,84	14,64	15,43	16,22
3500	7,79	8,60	9,41	10,22	11,03	11,84	12,65	13,46	14,26	15,07	15,88	16,69
4000	8,07	8,89	9,72	10,54	11,36	12,18	13,00	13,82	14,64	15,46	16,28	17,10
4500	8,33	9,17	10,00	10,84	11,67	12,50	13,33	14,17	15,00	15,83	16,66	17,49
5000	8,59	9,43	10,28	11,12	11,96	12,80	13,65	14,49	15,33	16,17	17,01	17,85
5500	8,83	9,68	10,54	11,39	12,24	13,09	13,94	14,79	15,64	16,49	17,34	18,19
6000	9,06	9,93	10,79	11,65	12,51	13,37	14,22	15,08	15,94	16,80	17,66	18,52
6500	9,29	10,16	11,03	11,90	12,76	13,63	14,50	15,36	16,23	17,09	17,96	18,82
7000	9,51	10,39	11,27	12,14	13,01	13,89	14,76	15,63	16,50	17,38	18,25	19,12
7500	9,73	10,61	11,50	12,38	13,26	14,14	15,01	15,89	16,77	17,65	18,52	19,40
8000	9,94	10,83	11,72	12,61	13,49	14,38	15,26	16,14	17,02	17,91	18,80	19,68
8500	10,15	11,04	11,94	12,83	13,72	14,61	15,50	16,39	17,27	18,17	19,06	19,94
9000	10,35	11,26	12,15	13,05	13,95	14,84	15,74	16,63	17,52	18,42	19,31	20,20
9500	10,56	11,46	12,36	13,27	14,17	15,07	15,97	16,86	17,76	18,66	19,56	20,46
10 000	10,75	11,66	12,57	13,48	14,38	15,29	16,19	17,10	18,00	18,90	19,80	20,70
10 500	10,95	11,86	12,78	13,69	14,60	15,50	16,41	17,32	18,22	19,13	20,04	20,94
11 000	11,14	12,06	12,98	13,89	14,80	15,72	16,63	17,54	18,44	19,36	20,27	21,18
11 500	11,33	12,26	13,18	14,09	15,01	15,93	16,84	17,76	18,66	19,58	20,50	21,41
12 000	11,52	12,45	13,37	14,29	15,22	16,13	17,05	17,97	18,88	19,80	20,72	21,64
12 500	11,70	12,64	13,56	14,49	15,42	16,34	17,26	18,18	19,10	20,02	20,94	21,86
13 000	11,89	12,83	13,76	14,69	15,61	16,54	17,46	18,39	19,30	20,23	21,16	22,08
13 500	12,08	13,01	13,95	14,88	15,81	16,74	17,67	18,59	19,51	20,44	21,37	22,28
14 000	12,26	13,20	14,13	15,07	16,00	16,93	17,86	18,79	19,71	20,65	21,58	22,51
14 500	12,44	13,38	14,32	15,26	16,19	17,13	18,06	18,99	19,91	20,85	21,78	22,72
15 000	12,62	13,56	14,50	15,45	16,38	17,32	18,26	19,19	20,12	21,06	21,99	22,92

Таблица 28

P, бар	тура, К														
	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500			
500	1,11	1,11	1,10	1,10	1,09	1,09	1,08	1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	500	
1000	1,23	1,22	1,21	1,20	1,19	1,18	1,17	1,16	1,15	1,15	1,14	1,14	1,14	1000	
1500	1,36	1,34	1,32	1,30	1,29	1,27	1,26	1,25	1,24	1,23	1,22	1,21	1,21	1500	
2000	1,50	1,46	1,44	1,42	1,40	1,37	1,35	1,33	1,32	1,31	1,29	1,28	1,28	2000	
2500	1,64	1,60	1,56	1,53	1,51	1,47	1,45	1,43	1,41	1,39	1,37	1,35	1,35	2500	
3000	1,80	1,75	1,70	1,65	1,62	1,58	1,55	1,52	1,50	1,48	1,45	1,43	1,43	3000	
3500	1,97	1,90	1,84	1,79	1,75	1,70	1,66	1,62	1,59	1,56	1,54	1,51	1,51	3500	
4000	2,15	2,07	1,99	1,93	1,88	1,82	1,77	1,73	1,69	1,66	1,63	1,59	1,59	4000	
4500	2,35	2,24	2,15	2,08	2,01	1,94	1,89	1,84	1,80	1,76	1,72	1,68	1,68	4500	
5000	2,56	2,43	2,33	2,23	2,16	2,08	2,01	1,96	1,90	1,86	1,81	1,77	1,77	5000	
5500	2,78	2,64	2,51	2,40	2,31	2,22	2,14	2,08	2,02	1,96	1,91	1,86	1,86	5500	
6000	3,03	2,86	2,71	2,58	2,48	2,37	2,28	2,20	2,13	2,07	2,02	1,96	1,96	6000	
6500	3,29	3,09	2,92	2,77	2,65	2,52	2,43	2,34	2,26	2,19	2,12	2,06	2,06	6500	
7000	3,57	3,34	3,14	2,97	2,83	2,69	2,58	2,48	2,39	2,31	2,23	2,16	2,16	7000	
7500	3,88	3,61	3,38	3,18	3,03	2,87	2,74	2,62	2,52	2,43	2,35	2,27	2,27	7500	
8000	4,20	3,89	3,63	3,41	3,23	3,05	2,91	2,78	2,66	2,56	2,47	2,38	2,38	8000	
8500	4,56	4,20	3,90	3,65	3,45	3,25	3,08	2,94	2,81	2,70	2,60	2,50	2,50	8500	
9000	4,94	4,53	4,19	3,91	3,68	3,45	3,27	3,11	2,97	2,84	2,73	2,62	2,62	9000	
9500	5,35	4,89	4,50	4,18	3,92	3,67	3,47	3,29	3,13	2,99	2,87	2,74	2,74	9500	
10 000	5,79	5,26	4,83	4,47	4,18	3,90	3,67	3,47	3,30	3,15	3,01	2,88	2,88	10 000	
10 500	6,26	5,67	5,19	4,78	4,46	4,14	3,89	3,67	3,48	3,31	3,16	3,01	3,01	10 500	
11 000	6,77	6,11	5,56	5,11	4,74	4,40	4,12	3,88	3,67	3,48	3,32	3,16	3,16	11 000	
11 500	7,32	6,57	5,96	5,45	5,05	4,67	4,36	4,10	3,86	3,66	3,48	3,30	3,30	11 500	
12 000	7,91	7,07	6,39	5,82	5,38	4,95	4,62	4,32	4,07	3,84	3,65	3,46	3,46	12 000	
12 500	8,54	7,60	6,84	6,22	5,72	5,26	4,88	4,56	4,28	4,04	3,82	3,62	3,62	12 500	
13 000	9,23	8,18	7,33	6,63	6,09	5,57	5,16	4,81	4,51	4,24	4,01	3,79	3,79	13 000	
13 500	9,96	8,79	7,85	7,08	6,47	5,91	5,46	5,08	4,74	4,45	4,20	3,96	3,96	13 500	
14 000	10,75	9,44	8,40	7,55	6,88	6,27	5,77	5,35	4,99	4,68	4,40	4,14	4,14	14 000	
14 500	11,59	10,14	8,99	8,05	7,31	6,64	6,10	5,64	5,25	4,91	4,61	4,33	4,33	14 500	
15 000	12,50	10,89													

Молярные объемы азота, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	89.35	98.81	108.10	117.32	126.43	135.39	144.26	153.06	161.79	170.46	179.11	187.73
1000	59.57	64.32	68.99	73.63	78.20	82.74	87.20	91.68	96.08	100.49	104.86	109.23
1500	49.29	52.49	55.69	58.84	61.90	64.98	68.00	71.00	73.98	76.93	79.88	82.80
2000	43.82	46.29	48.75	51.14	53.50	55.84	58.15	60.43	62.69	64.93	67.15	69.37
2500	40.28	42.35	44.37	46.33	48.24	50.17	52.01	53.90	55.10	57.54	59.60	61.13
3000	37.82	39.57	41.29	42.97	44.61	46.23	47.81	49.39	50.93	52.47	53.99	55.51
3500	35.93	37.47	38.97	40.47	41.88	43.31	44.72	46.08	47.41	48.75	50.06	51.40
4000	34.43	35.82	37.17	38.50	39.76	41.04	42.27	43.49	44.69	45.88	47.06	48.22
4500	33.23	34.48	35.72	36.90	38.06	39.22	40.32	41.43	42.51	43.59	44.62	45.69
5000	32.19	33.36	34.49	35.60	36.65	37.71	38.73	39.74	40.72	41.70	42.66	43.62
5500	31.33	32.40	33.46	34.48	35.45	36.43	37.37	38.31	39.21	40.13	40.99	41.86
6000	30.57	31.58	32.56	33.51	34.43	35.34	36.21	37.08	37.92	38.76	39.58	40.39
6500	29.91	30.86	31.78	32.68	33.53	34.38	35.20	36.01	36.80	37.59	38.35	39.11
7000	29.31	30.22	31.09	31.93	32.73	33.54	34.31	35.09	35.82	36.56	37.28	37.99
7500	28.78	29.64	30.46	31.27	32.03	32.80	33.52	34.25	34.95	35.65	36.33	36.99
8000	28.31	29.12	29.91	30.67	31.40	32.13	32.82	33.50	34.16	34.83	35.47	36.11
8500	27.90	28.68	29.41	30.14	30.82	31.52	32.18	32.84	33.46	34.09	34.71	35.31
9000	27.52	28.24	28.95	29.63	30.30	30.94	31.59	32.21	32.82	33.42	34.01	34.59
9500	27.15	27.84	28.52	29.18	29.82	30.45	31.07	31.66	32.24	32.82	33.38	33.93
10 000	26.80	27.47	28.13	28.77	29.39	29.98	30.57	31.15	31.70	32.26	32.79	33.32
10 500	26.48	27.12	27.77	28.39	28.98	29.57	30.12	30.69	31.21	31.75	32.26	32.76
11 000	26.17	26.82	27.43	28.03	28.61	29.16	29.70	30.24	30.76	31.26	31.76	32.25
11 500	25.91	26.51	27.11	27.69	28.25	28.79	29.31	29.82	30.33	30.84	31.31	31.77
12 000	25.65	26.25	26.82	27.39	27.92	28.44	28.92	29.46	29.93	30.41	30.88	31.33
12 500	25.41	25.98	26.55	27.09	27.60	28.12	28.62	29.10	29.56	30.02	30.48	30.92
13 000	25.19	25.74	26.29	26.83	27.33	27.82	28.30	28.76	29.22	29.67	30.11	30.53
13 500	24.96	25.51	26.04	26.57	27.04	27.52	27.99	28.45	28.89	29.32	29.75	30.17
14 000	24.76	25.27	25.81	26.31	26.79	27.26	27.71	28.15	28.58	29.01	29.41	29.81
14 500	24.55	25.07	25.59	26.06	26.54	26.99	27.44	27.87	28.29	28.70	29.10	29.49
15 000	24.38	24.88	25.39	25.87	26.31	26.76	27.19	27.61	28.01	28.42	28.81	29.19

Коэффициенты фугитивности азота

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	1.28	1.28	1.27	1.26	1.25	1.24	1.23	1.22	1.21	1.20		
1000	1.86	1.80	1.74	1.69	1.65	1.60	1.57	1.53	1.50	1.48		
1500	2.78	2.59	2.43	2.30	2.19	2.10	2.01	1.94	1.88	1.82		
2000	4.18	3.75	3.41	3.14	2.92	2.74	2.59	2.46	2.34	2.25		
2500	6.27	5.41	4.78	4.27	3.87	3.57	3.30	3.10	2.91	2.77		
3000	9.41	7.79	6.64	5.79	5.15	4.64	4.24	3.91	3.63	3.40		
3500	14.03	11.16	9.24	7.83	6.80	6.02	5.40	4.91	4.50	4.17		
4000	20.83	15.93	12.74	10.54	8.96	7.77	6.86	6.15	5.56	5.10		
4500	30.46	22.64	17.40	14.15	11.78	10.01	8.70	7.68	6.87	6.21		
5000	45.30	32.05	23.97	18.92	15.38	12.86	10.98	9.56	8.44	7.56		
5500	66.37	45.21	32.79	25.23	20.07	16.47	13.84	11.88	10.36	9.18		
6000	96.87	63.53	44.70	33.53	26.10	21.04	17.41	14.74	12.69	11.12		
6500	140.9	88.99	60.74	44.44	33.87	26.81	21.83	18.23	15.52	13.45		
7000	204.1	124.3	82.31	58.74	43.83	34.08	27.32	22.51	18.93	16.23		
7500	294.8	173.0	111.2	77.44	56.59	43.22	34.13	27.74	23.05	19.55		
8000	424.4	240.2	149.9	101.9	72.91	54.71	42.54	34.12	28.01	23.52		
8500	609.6	322.5	201.6	133.7	93.72	69.11	52.92	41.90	33.99	28.25		
9000	873.3	459.4	270.3	175.1	120.2	87.14	65.72	51.36	41.19	33.87		
9500	1247	632.9	361.8	228.9	154.0	109.7	81.49	62.85	49.83	40.55		
10 000	1777	870.0	483.2	298.5	196.8	137.8	100.9	76.80	60.19	48.50		
10 500	2526	1193	647.4	388.5	251.1	172.8	124.7	93.72	72.61	57.93		
11 000	3582	1633	861.2	504.8	319.8	216.4	153.9	114.2	87.49	69.10		
11 500	5068	2231	1143	654.8	406.8	270.7	189.7	139.0	105.3	82.33		
12 000	7156	3041	1515	847.9	516.5	338.0	233.4	169.0	126.5	97.98		
12 500	10080	4139	2005	1096	668.0	421.5	286.9	205.1	151.9	116.5		
13 000	14180	5622	2649	1415	829.3	525.0	352.3	248.6	182.2	138.3		
13 500	19910	7625	3495	1824	1041	653.0	452.0	301.1	218.2	164.1		
14 000	27900	10320	4603	2349	1324	811.2	529.2	364.3	261.2	194.5		
14 500	39020	13950	6053	3020	1682	1006	647.5	440.3	312.2	230.3		
15 000	54490	18830	7950	3870	2104	1247	791.4	531.9	373.0	272.5		

Таблица 30

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	89.35	98.81	108.10	117.32	126.43	135.39	144.26	153.06	161.79	170.46	179.11	187.73
1000	59.57	64.32	68.99	73.63	78.20	82.74	87.20	91.68	96.08	100.49	104.86	109.23
1500	49.29	52.49	55.69	58.84	61.90	64.98	68.00	71.00	73.98	76.93	79.88	82.80
2000	43.82	46.29	48.75	51.14	53.50	55.84	58.15	60.43	62.69	64.93	67.15	69.37
2500	40.28	42.35	44.37	46.33	48.24	50.17	52.01	53.90	55.10	57.54	59.60	61.13
3000	37.82	39.57	41.29	42.97	44.61	46.23	47.81	49.39	50.93	52.47	53.99	55.51
3500	35.93	37.47	38.97	40.47	41.88	43.31	44.72	46.08	47.41	48.75	50.06	51.40
4000	34.43	35.82	37.17	38.50	39.76	41.04	42.27	43.49	44.69	45.88	47.06	48.22
4500	33.23	34.48	35.72	36.90	38.06	39.22	40.32	41.43	42.51	43.59	44.62	45.69
5000	32.19	33.36	34.49	35.60	36.65	37.71	38.73	39.74	40.72	41.70	42.66	43.62
5500	31.33	32.40	33.46	34.48	35.45	36.43	37.37	38.31	39.21	40.13	40.99	41.86
6000	30.57	31.58	32.56	33.51	34.43	35.34	36.21	37.08	37.92	38.76	39.58	40.39
6500	29.91	30.86	31.78	32.68	33.53	34.38	35.20	36.01	36.80	37.59	38.35	39.11
7000	29.31	30.22	31.09	31.93	32.73	33.54	34.31	35.09	35.82	36.56	37.28	37.99
7500	28.78	29.64	30.46	31.27	32.03	32.80	33.52	34.25	34.95	35.65	36.33	36.99
8000	28.31	29.12	29.91	30.67	31.40	32.13	32.82	33.50	34.16	34.83	35.47	36.11
8500	27.90	28.68	29.41	30.14	30.82	31.52	32.18	32.84	33.46	34.09	34.71	35.31
9000	27.52	28.24	28.95	29.63	30.30	30.94	31.59	32.21	32.82	33.42	34.01	34.59
9500	27.15	27.84	28.52	29.18	29.82	30.45	31.07	31.66	32.24	32.82	33.38	33.93
10 000	26.80	27.47	28.13	28.77	29.39	29.98	30.57	31.15	31.70	32.26	32.79	33.32
10 500	26.48	27.12	27.77	28.39	28.98	29.57	30.12	30.69	31.21	31.75	32.26	32.76
11 000	26.17	26.82	27.43	28.03	28.61	29.16	29.70	30.24	30.76	31.26	31.76	32.25
11 500	25.91	26.51	27.11	27.69	28.25	28.79	29.31	29.82	30.33	30.84	31.31	31.77
12 000	25.65	26.25	26.82	27.39	27.92	28.44	28.92	29.46	29.93	30.41	30.88	31.33
12 500	25.41	25.98	26.55	27.09	27.60	28.12	28.62	29.10	29.56	30.02	30.48	30.92
13 000	25.19	25.74	26.29	26.83	27.33	27.82	28.30	28.76	29.22	29.67	30.11	30.53
13 500	24.96	25.51	26.04	26.57	27.04	27.52	27.99	28.45	28.89	29.32	29.75	30.17
14 000	24.76	25.27	25.81	26.31	26.79	27.26	27.71	28.15	28.58	29.01	29.41	29.81
14 500	24.55	25.07	25.59	26.06	26.54	26.99	27.44	27.87	28.29	28.70	29.10	29.49
15 000	24.38	24.88	25.39	25.87	26.31	26.76	27.19	27.61	28.01	28.42	28.81	29.19

Изобарные потенциалы азота, ккал/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	5.13	5.77	6.41	7.04	7.67	8.30	8.93	9.55	10.18	10.80	11.42	12.05
1000	5.98	6.70	7.42	8.12	8.83	9.53	10.23	10.93	11.63	12.33	13.02	13.71
1500	6.63	7.39	8.15	8.90	9.66	10.40	11.15	11.89	12.63	13.37	14.10	14.84
2000	7.18	7.98	8.77	9.56	10.34	11.12	11.89	12.67	13.44	14.21	14.98	15.74
2500	7.68	8.51	9.32	10.14	10.94	11.75	12.55	13.35	14.14	14.94	15.72	16.52
3000	8.15	9.00	9.84	10.67	11.50	12.32	13.15	13.96	14.78	15.59	16.40	17.21
3500	8.58	9.45	10.32	11.17	12.01	12.86	13.69	14.53	15.36	16.20	17.02	17.85
4000	9.01	9.89	10.77	11.64	12.50	13.36	14.22	15.07	15.91	16.76	17.60	18.44
4500	9.41	10.31	11.20	12.09	12.96	13.84	14.71	15.57	16.44	17.29	18.14	19.00
5000	9.80	10.72	11.62	12.52	13.41	14.30	15.18	16.06	16.93	17.80	18.67	19.54
5500	10.18	11.11	12.03	12.94	13.84	14.74	15.64	16.53	17.41	18.29	19.17	20.05
6000	10.55	11.49	12.42	13.35	14.26	15.17	16.08	16.98	17.87	18.76	19.65	20.54
6500	10.91	11.87	12.80	13.74	14.67	15.59	16.50	17.41	18.32	19.22	20.12	21.01
7000	11.27	12.23	13.18	14.13	15.06	15.99	16.92	17.84	18.75	19.66	20.57	21.48
7500	11.61	12.59	13.55	14.51	15.45	16.39	17.32	18.25	19.17	20.09	21.01	21.92
8000	12.00	12.94	13.91	14.88	15.83	16.78	17.72	18.66	19.59	20.51	21.44	22.36
8500	12.37	13.28	14.26	15.24	16.20	17.16	18.11	19.05	19.99	20.93	21.86	22.79
9000	12.74	13.62	14.61	15.60	16.57	17.53	18.49	19.44	20.39	21.33	22.27	23.20
9500	13.11	13.96	14.95	15.95	16.93	17.90	18.86	19.82	20.77	21.73	22.67	23.61
10 000	13.45	14.29	15.29	16.30	17.28	18.26	19.23	20.20	21.16	22.11	23.07	24.02
10 500	13.77	14.62	15.63	16.64	17.63	18.62	19.59	20.57	21.53	22.50	23.46	24.41
11 000	14.08	14.94	15.97	16.97	17.97	18.97	19.95	20.93	21.90	22.87	23.84	24.80
11 500	14.40	15.26	16.29	17.31	18.31	19.31	20.30	21.29	22.27	23.24	24.21	25.18
12 000	14.71	15.57	16.60	17.64	18.65	19.65	20.65	21.64	22.63	23.61	24.59	25.56
12 500	15.01	15.88	16.92	17.96	18.99	19.99	21.00	21.99	22.98	23.97	24.95	25.93
13 000	15.33	16.19	17.24	18.28	19.31	20.33	21.34	22.34	23.33	24.33	25.31	26.30
13 500	15.63	16.50	17.55	18.60	19.63	20.66	21.67	22.68	23.68	24.68	25.67	26.66
14 000	15.91	16.80	17.87	18.92	19.95	20.98	22.00	23.03	24.02	25.03	26.03	27.02
14 500	16.19	17.10	18.19	19.23	20.28	21.31	22.33	23.35	24.36	25.37	26.38	27.37
15 000	16.48	17.40	18.52	19.54	20.59	21.63	22.66	23.69	24.70	25.71	26.72	27.72

Молярные объемы кислорода, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	83,36	93,53	103,39	123,11	122,62	131,93	141,10	150,21	159,26	168,24	177,11	185,92
1000	51,78	56,57	61,33	66,05	70,69	75,36	79,96	84,48	88,95	93,39	97,81	102,22
1500	42,47	45,69	48,88	52,05	55,17	58,26	61,30	64,30	67,29	70,27	73,23	76,17
2000	37,42	39,92	42,35	44,78	47,14	49,46	51,79	54,07	56,35	58,58	60,84	63,08
2500	34,37	36,43	38,42	40,39	42,27	44,13	46,01	47,87	49,70	51,52	53,33	55,15
3000	32,21	33,98	35,70	37,45	38,92	40,49	42,07	43,64	45,19	46,71	48,24	49,76
3500	30,54	32,10	33,62	35,07	36,45	37,81	39,19	40,54	41,88	43,22	44,53	45,85
4000	29,24	30,63	31,99	33,27	34,51	35,75	36,98	38,17	39,36	40,53	41,70	42,87
4500	28,21	29,46	30,69	31,84	32,97	34,10	35,20	36,27	37,34	38,39	39,44	40,48
5000	27,35	28,48	29,59	30,65	31,70	32,73	33,74	34,70	35,67	36,64	37,59	38,54
5500	26,62	27,66	28,67	29,65	30,61	31,57	32,49	33,38	34,28	35,15	36,04	36,90
6000	25,99	26,95	27,87	28,79	29,69	30,57	31,42	32,25	33,09	33,90	34,71	35,52
6500	25,44	26,31	27,18	28,04	28,87	29,70	30,50	31,28	32,05	32,81	33,56	34,32
7000	24,92	25,75	26,57	27,38	28,16	28,94	29,69	30,43	31,15	31,86	32,57	33,28
7500	24,47	25,25	26,02	26,79	27,52	28,26	28,97	29,67	30,36	31,02	31,70	32,36
8000	24,04	24,80	25,54	26,26	26,96	27,65	28,33	28,99	29,64	30,28	30,91	31,55
8500	23,67	24,38	25,09	25,78	26,44	27,10	27,75	28,39	29,01	29,62	30,22	30,81
9000	23,31	24,01	24,68	25,34	25,98	26,61	27,23	27,85	28,43	29,01	29,59	30,15
9500	22,99	23,66	24,31	24,95	25,56	26,16	26,76	27,35	27,91	28,46	29,01	29,55
10 000	22,69	23,33	23,96	24,57	25,17	25,75	26,32	26,88	27,42	27,96	28,48	28,99
10 500	22,41	23,03	23,64	24,23	24,81	25,36	25,90	26,45	26,97	27,48	27,99	28,48
11 000	22,14	22,75	23,33	23,91	24,46	24,99	25,52	26,04	26,55	27,04	27,54	28,02
11 500	21,90	22,48	23,05	23,61	24,14	24,65	25,16	25,67	26,16	26,63	27,11	27,57
12 000	21,68	22,23	22,78	23,32	23,84	24,34	24,83	25,32	25,80	26,26	26,72	27,16
12 500	21,47	22,00	22,53	23,06	23,56	24,04	24,52	24,99	25,46	25,90	26,35	26,77
13 000	21,27	21,78	22,29	22,81	23,29	23,77	24,23	24,68	25,15	25,57	26,00	26,42
13 500	21,10	21,59	22,08	22,57	23,05	23,51	23,96	24,40	24,85	25,27	25,69	26,08
14 000	20,92	21,40	21,88	22,35	22,83	23,27	23,72	24,14	24,58	24,98	25,38	25,77
14 500	20,77	21,23	21,70	22,16	22,62	23,06	23,49	23,90	24,32	24,71	25,10	25,49
15 000	20,62	21,09	21,54	21,98	22,43	22,86	23,28	23,68	24,09	24,47	24,85	25,23

Таблица 32

P, бар	Темпе										
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
12,67	13,29	13,91	14,53	15,15	15,77	16,39	17,01	17,62	18,24	18,86	500
14,41	15,10	15,79	16,48	17,17	17,86	18,55	19,24	19,93	20,62	21,30	1000
15,57	16,31	17,04	17,77	18,50	19,24	19,97	20,70	21,43	22,16	22,89	1500
16,51	17,27	18,03	18,80	19,56	20,32	21,08	21,84	22,60	23,35	24,11	2000
17,30	18,09	18,88	19,67	20,44	21,23	22,01	22,80	23,57	24,36	25,14	2500
18,02	18,83	19,63	20,44	21,24	22,04	22,85	23,65	24,45	25,25	26,05	3000
18,67	19,50	20,31	21,14	21,96	22,78	23,60	24,42	25,22	26,02	26,87	3500
19,28	20,12	20,96	21,79	22,63	23,46	24,29	25,13	25,96	26,78	27,61	4000
19,86	20,71	21,55	22,41	23,25	24,10	24,94	25,79	26,62	27,47	28,32	4500
20,40	21,26	22,13	22,99	23,84	24,70	25,56	26,41	27,27	28,12	28,97	5000
20,92	21,80	22,67	23,54	24,41	25,28	26,14	27,01	27,87	28,73	29,60	5500
21,42	22,31	23,19	24,07	24,95	25,83	26,70	27,58	28,45	29,32	30,19	6000
21,91	22,80	23,69	24,58	25,47	26,35	27,24	28,12	29,01	29,89	30,77	6500
22,38	23,28	24,18	25,08	25,97	26,89	27,76	28,65	29,54	30,43	31,32	7000
22,83	23,74	24,65	25,56	26,46	27,35	28,26	29,16	30,06	30,96	31,85	7500
23,28	24,20	25,11	26,02	26,93	27,83	28,75	29,66	30,56	31,47	32,37	8000
23,71	24,64	25,56	26,48	27,40	28,31	29,23	30,14	31,05	31,97	32,88	8500
24,14	25,07	26,00	26,92	27,85	28,77	29,69	30,61	31,53	32,45	33,37	9000
24,55	25,49	26,43	27,36	28,29	29,21	30,15	31,07	32,00	32,92	33,84	9500
24,96	25,91	26,85	27,79	28,72	29,64	30,59	31,53	32,46	33,38	34,31	10 000
25,36	26,31	27,26	28,20	29,15	30,08	31,03	31,97	32,90	33,84	34,77	10 500
25,76	26,71	27,67	28,62	29,56	30,50	31,46	32,40	33,34	34,28	35,22	11 000
26,15	27,11	28,07	29,02	29,97	30,92	31,88	32,83	33,77	34,72	35,66	11 500
26,53	27,49	28,46	29,42	30,38	31,34	32,29	33,25	34,20	35,15	36,10	12 000
26,91	27,88	28,85	29,81	30,78	31,74	32,70	33,66	34,61	35,57	36,52	12 500
27,28	28,25	29,23	30,20	31,17	32,13	33,10	34,06	35,03	35,99	36,94	13 000
27,65	28,63	29,61	30,58	31,56	32,52	33,50	34,47	35,43	36,40	37,36	13 500
28,01	28,99	29,98	30,96	31,94	32,91	33,89	34,86	35,83	36,80	37,77	14 000
28,37	29,36	30,35	31,33	32,31	33,29	34,28	35,25	36,23	37,20	38,17	14 500
28,72	29,72	3									

Коэффициенты фугитивности кислорода

P, бар	Темпе										
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
500	1,12	1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14	1,14	1,14	1,13
1000	1,46	1,45	1,44	1,43	1,41	1,40	1,38	1,37	1,35	1,34	1,32
1500	1,95	1,90	1,84	1,80	1,75	1,71	1,67	1,64	1,60	1,57	1,54
2000	2,66	2,51	2,38	2,28	2,18	2,10	2,03	1,97	1,91	1,85	1,80
2500	3,64	3,34	3,09	2,90	2,73	2,59	2,47	2,36	2,27	2,18	2,11
3000	5,00	4,45	4,02	3,69	3,41	3,19	3,00	2,84	2,70	2,57	2,47
3500	6,87	5,92	5,22	4,69	4,26	3,92	3,64	3,41	3,20	3,03	2,88
4000	9,42	7,88	6,78	5,97	5,32	4,82	4,42	4,08	3,80	3,56	3,36
4500	12,89	10,46	8,78	7,57	6,63	5,92	5,36	4,89	4,51	4,19	3,92
5000	17,61	13,86	11,35	9,58	8,25	7,26	6,48	5,85	5,34	4,91	4,56
5500	24,02	18,33	14,65	12,11	10,25	8,88	7,83	6,99	6,31	5,76	5,30
6000	32,09	24,19	18,86	15,28	12,71	10,85	9,44	8,33	7,45	6,73	6,15
6500	44,41	31,87	24,24	19,24	15,73	13,24	11,37	9,92	8,78	7,87	7,13
7000	60,20	41,90	31,10	24,19	19,44	16,12	13,67	11,80	10,34	9,19	8,26
7500	81,44	54,98	39,82	30,35	23,98	19,60	16,41	14,01	12,16	10,71	9,55
8000	110,0	72,01	50,89	38,02	29,53	23,79	19,68	16,61	14,28	12,47	11,04
8500	148,1	94,12	64,94	47,56	36,32	28,85	23,57	19,68	16,76	14,51	12,74
9000	199,1	122,8	82,73	59,40	44,61	34,93	28,19	19,64	16,86	14,69	12,92
9500	267,2	160,0	105,2	74,07	54,71	42,24	33,67	27,52	22,99	19,57	16,93
10 000	357,7	208,0	133,6	92,24	67,01	51,01	40,18	32,49	26,89	22,70	19,49
10 500	478,1	270,0	169,4	114,7	81,98	61,54	47,88	38,32	31,42	26,30	22,41
11 000	637,9	350,0	214,5	142,5	100,2	74,15	57,00	45,15	36,67	30,44	25,76
11 500	849,6	452,8	271,2	176,7	122,2	89,23	67,79	53,13	42,76	35,20	29,57
12 000	1130	585,0	342,3	218,8	149,0	107,3	80,52	62,46	49,82	40,68	33,92
12 500	1500	754,7	432,6	270,7	181,8	128,8	95,55	73,36	57,98	46,96	38,88
13 000	1988	972,2	534,3	334,4	220,5	154,5	113,3	86,08	67,43	54,17	44,52
13 500	2633	1251	683,1	412,7	267,8	185,1	134,2	100,9	78,36	62,44	50,95
14 000	3481	1607	858,0	508,7	325,0	221,6	158,8	118,2	90,98	71,92	58,27
14 500	4598	2063	1076	626,5	394,0	265,1	187,7	138,4	105,6	82,78	66,60
15 000	6066	2646	1350	770,9	477,3	316,9	221,8	161,9	122,4	95,23	76,07

Изобарные потенциалы кислорода, ккал/моль

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	5,03	5,67	6,31	6,59	7,58	8,21	8,84	9,46	10,09	10,72	11,33	11,96
1000	5,79	6,51	7,23	7,94	8,65	9,36	10,06	10,76	11,46	12,16	12,85	13,55
1500	6,34	7,11	7,87	8,63	9,39	10,14	10,89	11,63	12,38	13,12	13,86	14,59
2000	6,82	7,62	8,41	9,21	9,99	10,78	11,56	12,34	13,11	13,88	14,65	15,42
2500	7,25	8,07	8,90	9,71	10,52	11,34	12,14	12,94	13,74	14,54	15,33	16,12
3000	7,64	8,49	9,34	10,18	11,01	11,84	12,66	13,49	14,30	15,12	15,93	16,75
3500	8,02	8,89	9,75	10,61	11,46	12,31	13,15	13,98	14,82	15,66	16,49	17,32
4000	8,38	9,26	10,14	11,02	11,88	12,74	13,60	14,46	15,31	16,16	17,00	17,85
4500	8,72	9,62	10,52	11,41	12,28	13,16	14,04	14,90	15,77	16,63	17,48	18,34
5000	9,05	9,97	10,88	11,78	12,67	13,56	14,45	15,33	16,20	17,08	17,94	18,82
5500	9,37	10,30	11,22	12,14	13,04	13,94	14,84	15,73	16,62	17,50	18,38	19,27
6000	9,69	10,63	11,56	12,49	13,40	14,32	15,22	16,12	17,02	17,92	18,81	19,70
6500	9,99	10,95	11,89	12,83	13,75	14,68	15,59	16,50	17,41	18,32	19,22	20,12
7000	10,30	11,26	12,21	13,16	14,09	15,03	15,95	16,87	17,79	18,70	19,61	20,52
7500	10,59	11,56	12,53	13,48	14,43	15,37	16,30	17,23	18,16	19,08	19,99	20,91
8000	10,88	11,86	12,83	13,80	14,75	15,70	16,65	17,58	18,52	19,44	20,37	21,29
8500	11,16	12,16	13,14	14,11	15,07	16,03	16,98	17,93	18,86	19,80	20,73	21,66
9000	11,44	12,44	13,43	14,42	15,38	16,35	17,31	18,26	19,21	20,15	21,09	22,03
9500	11,72	12,73	13,73	14,72	15,69	16,67	17,63	18,59	19,54	20,49	21,44	22,39
10 000	12,00	13,01	14,02	15,01	16,00	16,98	17,95	18,92	19,88	20,83	21,78	22,74
10 500	12,26	13,29	14,30	15,30	16,29	17,28	18,26	19,23	20,20	21,16	22,12	23,08
11 000	12,53	13,56	14,58	15,59	16,59	17,58	18,57	19,55	20,52	21,49	22,45	23,42
11 500	12,79	13,83	14,86	15,87	16,88	17,88	18,87	19,86	20,84	21,81	22,78	23,75
12 000	13,05	14,10	15,13	16,16	17,16	18,17	19,17	20,16	21,14	22,12	23,10	24,08
12 500	13,31	14,36	15,40	16,43	17,45	18,46	19,46	20,46	21,45	22,44	23,42	24,40
13 000	13,57	14,62	15,67	16,71	17,73	18,75	19,76	20,76	21,75	22,74	23,73	24,72
13 500	13,82	14,88	15,93	16,98	18,00	19,03	20,04	21,05	22,05	23,05	24,04	25,03
14 000	14,07	15,14	16,20	17,24	18,28	19,31	20,33	21,34	22,35	23,35	24,34	25,34
14 500	14,32	15,39	16,46	17,51	18,55	19,58	20,61	21,63	22,64	23,64	24,65	25,64
15 000	14,57	15,65	16,72	17,78	18,82	19,86	20,89	21,91	22,93	23,94	24,94	25,95

Таблица 34

P, бар	Темпе										
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
500	1,12	1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14	1,14	1,14	1,13
1000	1,46	1,45	1,44	1,43	1,41	1,40	1,38	1,37	1,35	1,34	1,32
1500	1,95	1,90	1,84	1,80	1,75	1,71	1,67	1,64	1,60	1,57	1,54
2000	2,66	2,51	2,38	2,28	2,18	2,10	2,03	1,97	1,91	1,85	1,80
2500	3,64	3,34	3,09	2,90	2,73	2,59	2,47	2,36	2,27	2,18	2,11
3000	5,00	4,45	4,02	3,69	3,41	3,19	3,00	2,84	2,70	2,57	2,47
3500	6,87	5,92	5,22	4,69	4,26	3,92	3,64	3,41	3,20	3,03	2,88
4000	9,42	7,88	6,78	5,97	5,32	4,82	4,42	4,08	3,80	3,56	3,36
4500	12,89	10,46	8,78	7,57	6,63	5,92	5,36	4,89	4,51	4,19	3,92
5000	17,61	13,86	11,35	9,58	8,25	7,26	6,48	5,85	5,34	4,91	4,56
5500	24,02	18,33	14,65	12,11	10,25	8,88	7,83	6,99	6,31	5,76	5,30
6000	32,09	24,19	18,86	15,28	12,71	10,85	9,44	8,33	7,45	6,73	6,15
6500	44,41	31,87	24,24	19,24	15,73	13,24	11,37	9,92	8,78	7,87	7,13
7000	60,20	41,90	31,10	24,19	19,44	16,12	13,67	11,80	10,34	9,19	8,26
7500	81,44	54,98	39,82	30,35	23,98	19,60	16,41	14,01	12,16	10,71	9,55
8000	110,0	72,01	50,89	38,02	29,53	23,79	19,68	16,61	14,28	12,47	11,04
8500	148,1	94,12	64,94	47,56	36,32	28,85	23,57	19,68	16,76	14,51	12,74
9000	199,1	122,8	82,73	59,40	44,61	34,93	28,19	19,64	16,86	14,69	12,92
9500	267,2	160,0	105,2	74,07	54,71	42,24	33,67	27,52	22,99	19,57	16,93
10 000	357,7	208,0	133,6	92,24	67,01	51,01	40,18	32,49	26,89	22,70	19,49
10 500	478,1	270,0	169,4	114,7	81,98	61,54	47,88	38,32	31,42	26,30	22,41
11 000	637,9	350,0	214,5	142,5	100,2	74,15	57,00	45,15	36,67	30,44	25,76
11 500	849,6	452,8	271,2	176,7	122,2	89,23	67,79	53,13	42,76	35,20	29,57
12 000	1130	585,0	342,3	218,8	149,0	107,3	80,52	62,46	49,82	40,68	33,92
12 500	1500	754,7	432,6	270,7	181,8	128,8	95,55	73,36	57,98	46,96	38,88
13 000	1988	972,2	534,3	334,4	220,5	154,5	113,3	86,08	67,43	54,17	44,52
13 500	2633	1251	683,1	412,7	267,8	185,1	134,2	100,9	78,36	62,44	50,95
14 000	3481	1607	858,0	508,7	325,0	221,6	158,8	118,2	90,98	71,92	58,27
14 500	4598	2063	1076	626,5	394,0	265,1	187,7	138,4	105,6	82,78	66,60
15 000	6066	2646	1350	770,9	477,3	316,9	221,8	161,9	122,4	95,23	76,07

Таблица 35

P, бар	Темпе											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	
500	5,03	5,67	6,31	6,59	7,58	8,21	8,84	9,46	10,09	10,72	11,33	11,96
1000	5,79	6,51	7,23	7,94	8,65	9,36	10,06	10,76	11,46	12,16	12,85	13,55
1500	6											

Молярные объемы метана, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Темпе												ратура, К										P, бар	
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450		1500
500	78,60	89,00	99,70	110,10	120,20	129,63	138,94	148,26	157,18	166,21	175,21	184,08	192,91	201,68	210,42	219,07	227,70	236,30	244,94	253,48	262,06	270,66	279,23	500
1000	55,90	60,52	65,30	70,23	74,99	79,64	84,30	88,94	93,41	97,97	102,50	107,00	111,41	115,84	120,22	124,61	128,97	133,33	137,71	142,04	146,35	150,66	154,96	1000
1500	47,26	50,73	53,93	57,11	60,25	63,37	66,46	69,52	72,55	75,57	78,59	81,58	84,53	87,46	90,33	93,20	96,07	98,95	101,83	104,70	107,58	110,45	113,33	1500
2000	43,63	45,97	48,30	50,61	52,92	55,22	57,50	59,78	62,04	64,30	66,54	68,77	70,97	73,15	75,32	77,46	79,60	81,74	83,88	86,02	88,17	90,31	92,46	2000
2500	41,17	43,04	44,89	46,74	48,58	50,42	52,24	54,05	55,86	57,63	59,38	61,12	62,86	64,59	66,30	68,00	69,71	71,41	73,11	74,82	76,53	78,22	79,94	2500
3000	39,23	40,79	42,35	44,04	45,45	46,98	48,51	50,04	51,54	53,04	54,51	55,97	57,41	58,85	60,26	61,66	63,07	64,46	65,86	67,25	68,65	70,05	71,43	3000
3500	37,67	39,02	40,37	41,72	43,05	44,38	45,74	47,06	48,36	49,66	50,94	52,19	53,43	54,64	55,84	57,03	58,22	59,40	60,59	61,78	62,96	64,13	65,32	3500
4000	36,38	37,58	38,77	39,97	41,17	42,36	43,55	44,72	45,88	47,02	48,15	49,26	50,34	51,41	52,46	53,50	54,54	55,57	56,61	57,64	58,66	59,68	60,68	4000
4500	35,33	36,39	37,48	38,56	39,64	40,71	41,78	42,83	43,87	44,88	45,90	46,88	47,84	48,80	49,72	50,66	51,58	52,51	53,42	54,33	55,24	56,13	57,00	4500
5000	34,44	35,42	36,40	37,39	38,36	39,34	40,30	41,26	42,20	43,14	44,05	44,94	45,81	46,66	47,51	48,34	49,20	50,02	50,88	51,67	52,47	53,25	54,02	5000
5500	33,67	34,56	35,46	36,35	37,24	38,14	39,03	39,90	40,76	41,61	42,45	43,26	44,07	44,85	45,63	46,39	47,16	47,92	48,65	49,39	50,12	50,85	51,58	5500
6000	32,98	33,81	34,63	35,45	36,27	37,09	37,91	38,72	39,52	40,31	41,07	41,81	42,56	43,27	43,98	44,71	45,40	46,09	46,77	47,46	48,12	48,79	49,44	6000
6500	32,37	33,13	33,89	34,65	35,40	36,16	36,91	37,66	38,40	39,14	39,85	40,55	41,24	41,92	42,59	43,24	43,88	44,52	45,14	45,77	46,38	46,99	47,59	6500
7000	31,78	32,49	33,21	33,91	34,63	35,34	36,05	36,75	37,44	38,13	38,79	39,45	40,10	40,72	41,35	41,95	42,54	43,15	43,73	44,29	44,86	45,42	45,98	7000
7500	31,24	31,91	32,58	33,25	33,92	34,61	35,25	35,91	36,57	37,20	37,84	38,46	39,06	39,64	40,21	40,79	41,34	41,90	42,43	42,97	43,50	44,01	44,54	7500
8000	30,76	31,40	32,01	32,67	33,28	33,94	34,54	35,17	35,79	36,40	37,00	37,59	38,15	38,70	39,24	39,77	40,29	40,79	41,31	41,80	42,29	42,77	43,26	8000
8500	30,33	30,93	31,52	32,14	32,73	33,35	33,94	34,54	35,13	35,69	36,26	36,81	37,34	37,85	38,36	38,85	39,36	39,84	40,32	40,78	41,25	41,70	42,16	8500
9000	29,94	30,52	31,08	31,66	32,24	32,81	33,39	33,96	34,51	35,05	35,58	36,10	36,61	37,10	37,58	38,04	38,51	38,97	39,42	39,86	40,29	40,72	41,15	9000
9500	29,57	30,12	30,68	31,21	31,77	32,32	32,87	33,39	33,92	34,44	34,95	35,44	35,92	36,39	36,87	37,31	37,75	38,19	38,62	39,04	39,43	39,84	40,25	9500
10 000	29,22	29,75	30,28	30,80	31,33	31,86	32,38	32,90	33,40	33,90	34,37	34,84	35,30	35,75	36,19	36,61	37,03	37,47	37,87	38,26	38,65	39,04	39,41	10 000
10 500	28,88	29,40	29,91	30,42	30,93	31,44	31,94	32,43	32,91	33,40	33,86	34,31	34,75	35,17	35,59	36,00	36,40	36,80	37,17	37,55	37,92	38,28	38,64	10 500
11 000	28,58	29,07	29,56	30,05	30,54	31,02	31,50	31,98	32,45	32,90	33,35	33,78	34,20	34,61	35,01	35,41	35,79	36,16	36,53	36,87	37,22	37,56	37,90	11 000
11 500	28,29	28,76	29,23	29,71	30,18	30,66	31,10	31,58	32,01	32,46	32,89	33,31	33,71	34,10	34,48	34,87	35,23	35,60	35,95	36,28	36,62	36,94	37,26	11 500
12 000	28,03	28,48	28,93	29,39	29,84	30,29	30,74	31,19	31,62	32,05	32,46	32,85	33,27	33,62	33,98	34,37	34,71	35,05	35,39	35,71	36,03	36,35	36,65	12 000
12 500	27,79	28,22	28,66	29,10	29,54	29,98	30,42	30,85	31,27	31,69	32,09	32,47	32,83	33,20	33,56	33,91	34,23	34,57	34,89	35,20	35,50	35,80	36,10	12 500
13 000	27,57	27,99	28,42	28,84	29,26	29,69	30,12	30,52	30,94	31,33	31,71	32,09	32,45	32,80	33,16	33,48	33,81	34,13	34,43	34,73	35,01	35,29	35,59	13 000
13 500	27,34	27,75	28,17	28,58	28,99	29,39	29,80	30,20	30,60	30,98	31,36	31,73	32,09	32,43	32,75	33,08	33,39	33,68	34,00	34,27	34,54	34,82	35,09	13 500
14 000	27,13	27,52	27,93	28,33	28,72	29,12	29,52	29,92	30,31	30,69	31,04	31,39	31,72	32,06	32,37	32,67	32,98	33,26	33,55	33,83	34,09	34,35	34,61	14 000
14 500	26,93	27,32	27,71	28,09	28,48	28,87	29,25	29,64	30,01	30,37	30,73	31,07	31,40	31,71	32,03	32,31	32,61	32,89	33,17	33,42	33,69	33,93	34,18	14 500
15 000	26,74	27,11	27,49	27,87	28,25	28,62	28,99	29,38	29,74	30,10	30,45	30,78	31,08	31,39	31,68	31,97	32,27	32,53	32,79	33,04	33,29	33,53	33,76	15 000

Таблица 36

Коэффициенты фугитивности метана

P, бар	Темпе												ратура, К										P, бар		
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450		1500	
500	0,98	1,06	1,11	1,14	1,16	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,19	1,19	1,19	1,18	1,18	1,17	1,17	1,16	1,16	1,15	1,15	1,14	1,14	500	
1000	1,29	1,37	1,42	1,45	1,47	1,48	1,48	1,47	1,46	1,44	1,43	1,41	1,40	1,39	1,37	1,36	1,35	1,34	1,32	1,31	1,30	1,29	1,28	1000	
1500	1,85	1,90	1,92	1,91	1,91	1,89	1,86	1,83	1,79	1,75	1,72	1,69	1,66	1,64	1,61	1,59	1,56	1,54	1,52	1,50	1,48	1,46	1,45	1500	
2000	2,74	2,71	2,65	2,58	2,51	2,44	2,37	2,29	2,22	2,15	2,09	2,03	1,98	1,94	1,89	1,85	1,81	1,78	1,74	1,71	1,68	1,66	1,63	2000	
2500	4,14	3,92	3,71	3,51	3,34	3,18	3,03	2,89	2,76	2,64	2,54	2,45	2,37	2,29	2,22	2,16	2,10	2,05	2,00	1,96	1,92	1,88	1,84	2500	
3000	6,30	5,72	5,22	4,80	4,45	4,15	3,89	3,65	3,44	3,25	3,09	2,95	2,83	2,72	2,62	2,52	2,44	2,37	2,30	2,23	2,18	2,12	2,08	3000	
3500	9,63	8,35	7,35	6,57	5,94	5,41	4,99	4,61	4,29	4,01	3,77	3,56	3,38	3,22	3,08	2,95	2,84	2,73	2,64	2,55	2,47	2,40	2,34	3500	
4000	14,69	12,18	10,35	8,98	7,92	7,05	6,40	5,82	5,35	4,93	4,59	4,30	4,04	3,82	3,62	3,44	3,29	3,15	3,02	2,91	2,81	2,72	2,63	4000	
4500	22,38	17,74	14,54	12,26	10,55	9,20	8,21	7,35	6,66	6,07	5,59	5,18	4,82	4,52	4,25	4,02	3,81	3,63	3,47	3,32	3,19	3,07	2,96	4500	
5000	34,02	25,79	20,41	16,70	14,04	11,98	10,51	9,27	8,28	7,46	6,79	6,23	5,75	5,35	4,99	4,68	4,42	4,18	3,97	3,78	3,62	3,47	3,33	5000	
5500	51,59	37,42	28,58	22,72	18,63	15,59	13,43	11,66	10,28	9,15	8,24	7,48	6,85	6,31	5,85	5,46	5,11	4,81	4,54	4,31	4,10	3,91	3,74	5500	
6000	78,04	54,15	39,92	30,84	24,69	20,23	17,13	14,66	12,74	11,20	9,98	8,98	8,15	7,45	6,85	6,34	5,91	5,53	5,19	4,90	4,64	4,41	4,20	6000	
6500	117,7	78,17	56,63	43,70	35,39	29,72	25,81	21,87	18,37	15,75	13,69	12,07	10,76	9,68	8,77	8,01	7,37	6,82	6,34	5,92	5,56	5,24	4,96	4,71	6500
7000	177,0	112,5	77,32	56,39	43,03	33,87	27,70	22,98	19,45	16,71	14,58	12,86	11,47	10,32	9,36	8,55	7,86	7,27	6,76	6,31	5,92	5,58	5,27	7000	
7500	265,3	161,5	107,2	75,97	56,62	43,68	35,12	28,70	23,98	20,36	17,57	15,36	13,58	12,13	10,92	9,91	9,05	8,32	7,70	7,16	6,68	6,27	5,90	7500	
8000	396,3	231,1	148,2	102,1	74,33	56,23	44,42	35,78	29,50	24,76	21,15	18,32	16,06	14,23	12,72	11,46	10,42	9,52	8,76	8,10	7,53	7,03	6,59	8000	
8500	590,4	329,8	204,3	137,0	97,38	72,23	56,10	44,52	36,24	30,07	25,43	21,82	18,97	16,67	14,80	13,25	11,97	10,88							

Изобарные потенциалы метана, ккал/моль

P, бар	Темпера												тура, К										P, бар	
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450		1500
500	4,92	5,61	6,28	6,94	7,59	8,25	8,90	9,53	10,17	10,80	11,43	12,06	12,70	13,31	13,95	14,56	15,19	15,81	16,44	17,05	17,68	18,29	18,89	500
1000	5,70	6,46	7,21	7,96	8,70	9,43	10,15	10,87	11,58	12,28	12,99	13,69	14,40	15,09	15,79	16,49	17,18	17,88	18,57	19,26	19,95	20,64	21,33	1000
1500	6,30	7,11	7,92	8,70	9,49	10,27	11,04	11,80	12,55	13,30	14,05	14,80	15,54	16,29	17,03	17,77	18,50	19,24	19,97	20,70	21,44	22,17	22,90	1500
2000	6,84	7,69	8,52	9,34	10,16	10,97	11,77	12,56	13,35	14,13	14,91	15,69	16,46	17,24	18,01	18,78	19,54	20,31	21,07	21,83	22,60	23,36	24,12	2000
2500	7,35	8,22	9,08	9,92	10,76	11,60	12,42	13,24	14,05	14,86	15,66	16,46	17,26	18,06	18,85	19,64	20,43	21,22	22,00	22,79	23,58	24,36	25,14	2500
3000	7,83	8,72	9,60	10,46	11,33	12,18	13,02	13,86	14,69	15,52	16,34	17,16	17,98	18,79	19,60	20,41	21,22	22,03	22,83	23,64	24,44	25,24	26,04	3000
3500	8,29	9,20	10,09	10,98	11,85	12,72	13,59	14,44	15,29	16,13	16,97	17,80	18,64	19,47	20,30	21,12	21,94	22,77	23,59	24,40	25,22	26,04	26,86	3500
4000	8,73	9,65	10,56	11,46	12,36	13,24	14,12	14,99	15,85	16,71	17,56	18,41	19,26	20,10	20,94	21,78	22,62	23,45	24,28	25,12	25,95	26,78	27,61	4000
4500	9,16	10,09	11,02	11,93	12,84	13,73	14,63	15,51	16,39	17,25	18,12	18,98	19,84	20,70	21,55	22,40	23,25	24,10	24,94	25,79	26,63	27,47	28,31	4500
5000	9,57	10,52	11,46	12,39	13,30	14,21	15,12	16,01	16,90	17,78	18,66	19,53	20,40	21,27	22,13	22,99	23,85	24,71	25,56	26,42	27,27	28,12	28,97	5000
5500	9,98	10,94	11,89	12,83	13,76	14,67	15,59	16,50	17,40	18,29	19,18	20,06	20,94	21,82	22,69	23,56	24,43	25,29	26,16	27,02	27,88	28,74	29,60	5500
6000	10,38	11,35	12,31	13,25	14,20	15,12	16,05	16,98	17,88	18,77	19,67	20,57	21,46	22,34	23,22	24,10	24,98	25,86	26,73	27,60	28,47	29,34	30,21	6000
6500	10,77	11,75	12,72	13,67	14,62	15,56	16,50	17,42	18,34	19,25	20,16	21,06	21,96	22,85	23,74	24,63	25,52	26,40	27,28	28,16	29,04	29,91	30,79	6500
7000	11,15	12,14	13,12	14,08	15,04	15,99	16,94	17,87	18,79	19,71	20,63	21,54	22,44	23,34	24,24	25,14	26,03	26,92	27,81	28,70	29,58	30,46	31,35	7000
7500	11,53	12,52	13,51	14,48	15,45	16,40	17,36	18,30	19,24	20,16	21,08	22,00	22,92	23,82	24,73	25,63	26,53	27,43	28,32	29,22	30,11	31,00	31,89	7500
8000	11,90	12,90	13,90	14,88	15,85	16,81	17,78	18,73	19,66	20,60	21,53	22,46	23,38	24,29	25,20	26,11	27,02	27,92	28,82	29,72	30,62	31,52	32,41	8000
8500	12,26	13,28	14,28	15,27	16,25	17,22	18,19	19,14	20,09	21,03	21,97	22,90	23,83	24,75	25,67	26,58	27,50	28,40	29,31	30,22	31,12	32,02	32,92	8500
9000	12,62	13,64	14,65	15,65	16,64	17,61	18,59	19,55	20,51	21,45	22,40	23,34	24,27	25,20	26,12	27,04	27,96	28,87	29,79	30,70	31,61	32,51	33,42	9000
9500	12,98	14,00	15,02	16,02	17,02	18,00	18,99	19,95	20,92	21,87	22,82	23,76	24,70	25,64	26,57	27,49	28,42	29,34	30,25	31,17	32,08	33,00	33,91	9500
10000	13,33	14,36	15,38	16,39	17,39	18,38	19,38	20,35	21,32	22,28	23,23	24,18	25,13	26,05	27,00	27,93	28,86	29,79	30,71	31,63	32,55	33,47	34,38	10000
10500	13,68	14,72	15,74	16,76	17,77	18,76	19,76	20,74	21,72	22,68	23,64	24,60	25,55	26,49	27,43	28,37	29,30	30,23	31,16	32,08	33,01	33,93	34,85	10500
11000	14,02	15,07	16,10	17,12	18,13	19,13	20,14	21,12	22,10	23,08	24,04	25,00	25,96	26,91	27,85	28,79	29,73	30,67	31,60	32,53	33,46	34,38	35,30	11000
11500	14,36	15,41	16,45	17,48	18,50	19,50	20,51	21,50	22,49	23,47	24,44	25,40	26,36	27,32	28,27	29,21	30,16	31,10	32,03	32,96	33,90	34,83	35,75	11500
12000	14,70	15,75	16,80	17,83	18,86	19,87	20,88	21,88	22,87	23,85	24,83	25,80	26,76	27,72	28,68	29,63	30,57	31,52	32,46	33,40	34,33	35,26	36,20	12000
12500	15,03	16,09	17,14	18,18	19,21	20,23	21,25	22,25	23,25	24,23	25,21	26,19	27,16	28,12	29,08	30,04	30,99	31,93	32,88	33,82	34,76	35,70	36,63	12500
13000	15,36	16,43	17,48	18,52	19,56	20,58	21,61	22,62	23,62	24,61	25,60	26,58	27,55	28,52	29,48	30,44	31,39	32,34	33,29	34,24	35,18	36,12	37,06	13000
13500	15,69	16,76	17,82	18,87	19,91	20,94	21,97	22,98	23,98	24,98	25,97	26,96	27,94	28,91	29,87	30,84	31,79	32,75	33,70	34,65	35,60	36,54	37,48	13500
14000	16,02	17,09	18,15	19,21	20,25	21,29	22,32	23,34	24,35	25,35	26,34	27,33	28,32	29,29	30,26	31,23	32,19	33,15	34,10	35,06	36,01	36,95	37,90	14000
14500	16,34	17,42	18,49	19,54	20,60	21,63	22,67	23,70	24,71	25,72	26,71	27,71	28,69	29,67	30,65	31,62	32,58	33,54	34,50	35,46	36,41	37,36	38,31	14500
15000	16,66	17,74	18,82	19,88	20,93	21,98	23,02	24,05	25,07	26,08	27,08	28,08	29,07	30,05	31,03	32,00	32,97	33,94	34,90	35,86	36,81	37,76	38,71	15000

Таблица 38

Молярные объемы окиси углерода, см³/моль

P, бар	Темпера												тура, К										P, бар	
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450		1500
500	87,91	97,53	107,14	116,46	125,78	134,28	144,05	152,95	161,77	170,50	179,17	187,82	196,39	204,90	213,41	221,87	230,33	238,74	247,19	255,56	263,99	272,37	280,74	500
1000	58,89	63,62	68,34	73,03	77,64	82,25	86,78	91,31	95,73	100,19	104,59	108,99	113,34	117,68	122,00	126,29	130,59	134,85	139,11	143,35	147,58	151,82	156,05	1000
1500	48,97	52,24	55,42	58,61	61,74	64,77	67,80	70,79	73,79	76,76	79,68	82,65	85,56	88,46	91,37	94,26	97,14	99,99	102,85	105,69	108,54	111,40	114,25	1500
2000	43,88	46,41	48,80	51,12	53,49	55,77	58,04	60,58	62,56	64,80	67,01	69,24	71,47	73,67	75,86	78,05	80,23	82,38	84,53	86,67	88,81	90,96	93,12	2000
2500	40,66	42,58	44,46	46,34	48,19	50,05	51,90	53,67	55,57	57,38	59,19	60,99	62,79	64,58	66,37	68,14	69,89	71,65	73,39	75,14	76,88	78,58	80,28	2500
3000	38,25	39,87	41,47	43,04	44,62	46,17	47,73	49,29	50,82	52,36	53,88	55,41	56,90	58,40	59,90	61,39	62,87	64,34	65,82	67,28	68,76	70,22	71,67	3000
3500	36,44	37,86	39,24	40,62	41,96	43,34	44,69	46,04	47,38	48,70	50,02	51,32	52,62	53,90	55,19	56,48	57,75	59,02	60,28	61,55	62,82	64,06	65,32	3500
4000	34,99	36,23	37,45	38,67	39,88	41,08	42,27	43,47	44,65	45,82	46,99	48,16	49,31	50,46	51,59	52,72	53,84	54,96	56,08	57,18	58,29	59,40	60,49	4000
4500	33,81	34,93	36,04	37,13	38,23	39,31	40,37	41,46	42,51	43,56	44,61	45,66	46,70	47,74	48,74	49,76	50,77	51,77	52,76	53,75	54,74	55,73	56,70	4500
5000	32,83	33,85	34,85	35,86	36,85	37,83	38,80	39,78	40,76	41,70	42,66	43,61	44,54	45,49	46,42	47,34	48,25	49,17	50,07	50,97	51,86	52,75	53,64	5000
5500	31,96	32,90	33,83	34,74	35,66	36,57	37,46	38,36	39,24	40,12	41,00	41,87	42,74	43,59	44,45	45,29	46,14	46,97	47,80	48,63	49,44	50,26	51,08	5500
6000	31,20	32,08	32,93	33,79	34,64	35,48	36,30	37,13	37,95	38,77	39,57	40,38	41,18	41,98	42,76	43,56	44,33	45,10	45,87	46,65	47,40	48,15	48,91	6000
6500	30,54	31,35	32,15	32,95	33,73	34,51	35,28	36,06	36,82	37,58	38,33	39,09	39,83	40,57	41,30	42,04	42,76	43,48	44,20	44,93	45,63	46,33	47,03	6500
7000	29,92	30,69	31,44	32,19	32,93	33,66	34,39	35,12	35,83	36,55	37,25	37,95	38,65	39,35	40,04	40,72	41,40	42,08	42,75	43,42	44,09	44,74	45,40	7000
7500	29,35	30,08	30,79	31,50	32,20	32,90	33,58	34,26	34,94	35,61	36,28	36,94	37,60	38,26	38,90	39,55	40,19	40,83	41,47	42,10	42,73	43,34	43,97	7500
8000	28,84	29,53	30,21	30,88	31,55	32,21	32,86	33,50	34,14	34,79	35,42	36,04	36,67	37,29	37,91	38,52	39,13	39,73	40,34	40,93	41,53	42,12	42,	

Коэффициенты фугитивности окиси углерода

P, бар	Темпера									
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850
500	1,29	1,29	1,28	1,28	1,27	1,25	1,24	1,23	1,21	1,21
1000	1,84	1,79	1,74	1,70	1,66	1,61	1,57	1,54	1,51	1,48
1500	2,73	2,56	2,41	2,30	2,19	2,10	2,01	1,95	1,88	1,83
2000	4,10	3,69	3,37	3,13	2,92	2,74	2,58	2,46	2,35	2,25
2500	6,17	5,35	4,71	4,25	3,88	3,57	3,31	3,11	2,92	2,77
3000	9,30	7,72	6,58	5,77	5,14	4,64	4,23	3,91	3,63	3,40
3500	13,97	11,12	9,16	7,81	6,80	6,01	5,38	4,91	4,49	4,16
4000	20,90	15,95	12,70	10,54	8,96	7,77	6,84	6,14	5,56	5,09
4500	31,15	22,81	17,56	14,18	11,78	10,01	8,67	7,67	6,85	6,20
5000	46,25	32,49	24,19	19,01	15,44	12,87	10,96	9,56	8,42	7,54
5500	68,42	46,13	33,24	25,42	20,18	16,50	13,82	11,89	10,33	9,16
6000	100,8	65,27	45,51	33,89	26,31	21,10	17,39	14,75	12,66	11,09
6500	148,0	92,03	62,12	45,05	34,20	26,93	21,83	18,25	15,47	13,41
7000	216,5	129,3	84,54	59,71	44,35	34,27	27,34	22,54	18,88	16,19
7500	315,4	181,2	114,7	78,94	57,37	43,51	34,17	27,78	22,98	19,50
8000	457,9	252,9	155,2	104,1	74,02	55,12	42,61	34,18	27,93	23,45
8500	662,4	352,0	209,3	136,8	95,28	69,68	53,03	41,96	33,89	28,16
9000	955,5	488,2	281,6	179,5	122,4	87,91	65,88	51,43	41,05	33,76
9500	1374	675,4	377,9	234,9	156,8	110,7	81,69	62,94	49,66	40,41
10 000	1968	931,9	505,9	306,8	200,6	139,1	101,1	76,91	59,98	48,32
10 500	2811	1282	675,7	399,8	256,1	174,6	125,0	93,83	72,34	57,70
11 000	4004	1761	900,6	520,0	326,5	218,7	154,3	114,3	87,13	68,80
11 500	5690	2412	1198	675,1	415,4	273,5	190,1	139,1	104,8	81,95
12 000	8064	3296	1590	875,0	527,7	341,5	234,0	169,0	126,0	97,50
12 500	11 400	4495	2107	1132	669,2	425,9	287,6	205,1	151,2	115,2
13 000	16 090	6118	2786	1462	847,5	530,4	353,0	248,6	181,2	137,6
13 500	22 650	8312	3678	1886	1072	659,7	432,7	301,0	215,3	163,1
14 000	31 820	11 270	4848	2428	1354	819,3	529,9	364,0	258,7	193,3
14 500	44 630	15 260	6381	3123	1707	1017	648,2	439,8	309,3	228,8
15 000	62 480	20 630	8388	4011	2151	1260	792,1	530,9	372,7	270,6

Таблица 40

P, бар	тура, К														
	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500		
500	1,20	1,19	1,18	1,17	1,17	1,16	1,15	1,15	1,14	1,13	1,13	1,13	1,13	500	
1000	1,46	1,43	1,41	1,40	1,38	1,36	1,35	1,33	1,32	1,31	1,30	1,29	1,28	1000	
1500	1,78	1,73	1,70	1,66	1,63	1,60	1,57	1,55	1,52	1,50	1,48	1,46	1,45	1500	
2000	2,17	2,10	2,03	1,97	1,92	1,87	1,83	1,79	1,76	1,72	1,69	1,66	1,64	2000	
2500	2,64	2,53	2,43	2,34	2,26	2,19	2,13	2,07	2,02	1,97	1,93	1,89	1,85	2500	
3000	3,20	3,04	2,90	2,77	2,66	2,56	2,47	2,39	2,32	2,25	2,19	2,14	2,09	3000	
3500	3,88	3,65	3,45	3,27	3,12	2,98	2,87	2,76	2,65	2,57	2,49	2,42	2,36	3500	
4000	4,70	4,38	4,10	3,86	3,67	3,47	3,31	3,17	3,05	2,93	2,83	2,74	2,65	4000	
4500	5,67	5,23	4,86	4,54	4,30	4,03	3,83	3,64	3,48	3,34	3,21	3,09	2,98	4500	
5000	6,83	6,25	5,76	5,34	5,01	4,68	4,41	4,18	3,97	3,79	3,63	3,48	3,35	5000	
5500	8,21	7,44	6,81	6,27	5,84	5,42	5,08	4,79	4,53	4,30	4,10	3,92	3,75	5500	
6000	9,84	8,85	8,03	7,34	6,80	6,26	5,84	5,48	5,16	4,87	4,62	4,40	4,20	6000	
6500	11,79	10,50	9,45	8,58	7,89	7,23	6,71	6,25	5,86	5,52	5,21	4,94	4,70	6500	
7000	14,09	12,44	11,11	10,01	9,15	8,33	7,69	7,13	6,66	6,23	5,87	5,54	5,25	7000	
7500	16,81	14,72	13,04	11,67	10,60	9,60	8,81	8,13	7,54	7,04	6,60	6,21	5,86	7500	
8000	20,02	17,39	15,29	13,58	12,26	11,03	10,07	9,25	8,55	7,94	7,41	6,95	6,54	8000	
8500	23,81	20,50	17,89	15,79	14,16	12,67	11,51	10,51	9,67	8,95	8,32	7,77	7,29	8500	
9000	28,28	24,15	20,92	18,33	16,34	14,53	13,13	11,94	10,94	10,07	9,33	8,68	8,11	9000	
9500	33,55	28,41	24,42	21,26	18,83	16,66	14,97	13,54	12,35	11,33	10,45	9,69	9,03	9500	
10 000	39,74	33,38	28,48	24,63	21,68	19,07	17,05	15,35	13,94	12,73	11,70	10,81	10,03	10 000	
10 500	47,02	39,18	33,18	28,50	24,94	21,81	19,40	17,39	15,72	14,29	13,09	12,05	11,15	10 500	
11 000	55,57	45,93	38,62	32,95	28,66	24,92	22,05	19,67	17,71	16,04	14,63	13,42	12,37	11 000	
11 500	65,60	53,78	44,90	38,06	32,90	28,45	25,05	22,24	19,93	17,98	16,34	14,94	13,73	11 500	
12 000	77,36	62,92	52,15	43,92	37,74	32,46	28,43	25,13	22,42	20,15	18,24	16,61	15,22	12 000	
12 500	91,12	73,54	60,52	50,64	43,25	37,00	32,25	28,37	25,20	22,55	20,34	18,46	16,86	12 500	
13 000	107,2	85,87	70,16	58,33	49,53	42,14	36,54	32,00	28,31	25,23	22,67	20,51	18,67	13 000	
13 500	126,1	100,2	81,28	67,14	56,68	47,96	41,38	36,07	31,78	28,21	25,26	22,77	20,66	13 500	
14 000	148,1	116,8	94,08	77,22	64,81	54,55	46,84	40,64	35,65	31,53	28,12	25,26	22,84	14 000	
14 500	173,8	136,0	108,8	88,75	74,05	62,00	52,97	45,75	39,96	35,21	31,29	28,02	25,25	14 500	
15 000	203,9	158,3	125,8	101,9	84,56	70,42	59,87	51,48	44,78	39,29	34,80	31,05	27,90	15 000	

Изобарные потенциалы окиси углерода, ккал/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	5,14	5,78	6,42	7,06	7,70	8,32	8,94	9,57	10,18	10,82	11,44	12,06
1000	5,98	6,70	7,41	8,13	8,84	9,54	10,24	10,94	11,64	12,33	13,03	13,72
1500	6,61	7,38	8,14	8,90	9,66	10,40	11,15	11,89	12,63	13,37	14,11	14,85
2000	7,16	7,96	8,76	9,55	10,34	11,12	11,89	12,67	13,44	14,21	14,98	15,75
2500	7,67	8,50	9,31	10,13	10,94	11,75	12,55	13,35	14,14	14,94	15,73	16,52
3000	8,14	8,99	9,83	10,67	11,50	12,32	13,14	13,96	14,78	15,59	16,40	17,21
3500	8,58	9,45	10,31	11,17	12,02	12,86	13,69	14,53	15,36	16,19	17,02	17,85
4000	9,01	9,89	10,77	11,64	12,50	13,36	14,21	15,07	15,91	16,76	17,60	18,44
4500	9,42	10,32	11,20	12,09	12,97	13,84	14,70	15,57	16,43	17,29	18,15	19,00
5000	9,82	10,73	11,63	12,53	13,42	14,30	15,18	16,06	16,93	17,80	18,67	19,54
5500	10,20	11,13	12,04	12,95	13,85	14,75	15,63	16,52	17,40	18,29	19,17	20,05
6000	10,58	11,52	12,44	13,36	14,27	15,18	16,07	16,98	17,86	18,76	19,65	20,54
6500	10,95	11,90	12,83	13,76	14,68	15,59	16,50	17,41	18,31	19,22	20,11	21,01
7000	11,31	12,26	13,21	14,15	15,08	16,00	16,92	17,84	18,75	19,66	20,56	21,47
7500	11,67	12,63	13,58	14,53	15,47	16,40	17,32	18,25	19,17	20,09	21,00	21,92
8000	12,01	12,98	13,94	14,90	15,85	16,79	17,72	18,66	19,58	20,51	21,43	22,36
8500	12,36	13,31	14,30	15,26	16,22	17,17	18,11	19,05	19,98	20,92	21,85	22,78
9000	12,69	13,68	14,65	15,62	16,59	17,54	18,49	19,44	20,38	21,32	22,26	23,20
9500	13,02	14,02	15,00	15,98	16,95	17,91	18,86	19,82	20,77	21,72	22,66	23,61
10 000	13,35	14,35	15,34	16,32	17,30	18,27	19,23	20,20	21,15	22,11	23,06	24,01
10 500	13,67	14,68	15,67	16,67	17,65	18,63	19,60	20,57	21,53	22,49	23,45	24,40
11 000	13,99	15,00	16,00	17,01	18,00	18,98	19,95	20,93	21,90	22,86	23,83	24,79
11 500	14,30	15,32	16,33	17,34	18,34	19,32	20,31	21,29	22,26	23,24	24,20	25,18
12 000	14,62	15,64	16,66	17,67	18,67	19,67	20,65	21,64	22,62	23,60	24,58	25,55
12 500	14,92	15,96	16,98	18,00	19,00	20,00	21,00	21,99	22,98	23,96	24,94	25,92
13 000	15,23	16,27	17,29	18,32	19,33	20,34	21,34	22,34	23,32	24,32	25,30	26,29
13 500	15,53	16,58	17,61	18,64	19,66	20,67	21,67	22,68	23,66	24,67	25,66	26,65
14 000	15,83	16,88	17,92	18,95	19,98	21,00	22,01	23,02	24,01	25,02	26,01	27,01
14 500	16,13	17,18	18,23	19,27	20,30	21,32	22,34	23,35	24,35	25,36	26,36	27,36
15 000	16,42	17,48	18,53	19,58	20,61							



Изобарные потенциалы двуокиси углерода, ккал/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	4,46	5,21	5,97	6,68	7,36	8,01	8,70	9,35	10,00	10,64	11,29	11,91
1000	5,08	5,91	6,76	7,56	8,34	9,10	9,85	10,59	11,32	12,06	12,78	13,49
1500	5,63	6,48	7,38	8,23	9,06	9,87	10,67	11,46	12,25	13,03	13,80	14,57
2000	6,12	7,00	7,94	8,82	9,69	10,53	11,38	12,20	13,02	13,83	14,65	15,45
2500	6,58	7,50	8,46	9,37	10,26	11,14	12,01	12,86	13,71	14,55	15,39	16,22
3000	7,03	7,98	8,95	9,89	10,80	11,70	12,59	13,47	14,34	15,20	16,06	16,92
3500	7,42	8,43	9,43	10,38	11,32	12,24	13,15	14,04	14,93	15,81	16,69	17,57
4000	7,89	8,87	9,89	10,86	11,81	12,75	13,67	14,58	15,49	16,39	17,29	18,18
4500	8,30	9,30	10,33	11,32	12,28	13,23	14,18	15,10	16,03	16,94	17,85	18,76
5000	8,70	9,72	10,76	11,76	12,74	13,71	14,66	15,61	16,54	17,47	18,40	19,32
5500	9,10	10,13	11,18	12,20	13,19	14,17	15,13	16,09	17,04	17,98	18,92	19,85
6000	9,49	10,53	11,60	12,62	13,63	14,62	15,59	16,56	17,52	18,47	19,42	20,37
6500	9,87	10,92	12,00	13,04	14,05	15,05	16,04	17,02	17,99	18,95	19,91	20,86
7000	10,25	11,31	12,40	13,44	14,47	15,48	16,47	17,46	18,44	19,41	20,38	21,35
7500	10,62	11,69	12,79	13,84	14,87	15,89	16,90	17,89	18,88	19,87	20,84	21,81
8000	10,99	12,07	13,17	14,23	15,27	16,30	17,31	18,32	19,31	20,30	21,29	22,27
8500	11,35	12,44	13,55	14,62	15,66	16,69	17,72	18,73	19,73	20,73	21,72	22,71
9000	11,71	12,80	13,92	14,99	16,05	17,09	18,12	19,14	20,15	21,15	22,15	23,14
9500	12,07	13,16	14,28	15,37	16,42	17,47	18,51	19,53	20,55	21,56	22,56	23,56
10 000	12,42	13,52	14,65	15,73	16,80	17,85	18,89	19,92	20,94	21,96	22,97	23,97
10 500	12,77	13,87	15,03	16,10	17,17	18,22	19,27	20,30	21,33	22,35	23,36	24,37
11 000	13,11	14,22	15,36	16,45	17,53	18,59	19,64	20,68	21,71	22,73	23,75	24,77
11 500	13,45	14,57	15,71	16,81	17,92	18,95	20,00	21,04	22,08	23,11	24,13	25,15
12 000	13,79	14,91	16,05	17,16	18,24	19,31	20,36	21,41	22,45	23,48	24,50	25,52
12 500	14,13	15,24	16,39	17,50	18,59	19,66	20,71	21,76	22,80	23,84	24,86	25,89
13 000	14,46	15,58	16,73	17,84	18,93	20,00	21,06	22,11	23,16	24,19	25,22	26,25
13 500	14,79	15,91	17,07	18,18	19,27	20,34	21,40	22,46	23,50	24,54	25,57	26,60
14 000	15,12	16,26	17,40	18,51	19,60	20,68	21,74	22,72	23,84	24,88	25,91	26,94
14 500	15,45	16,57	17,73	18,84	19,93	21,01	22,07	23,16	24,17	25,21	26,25	27,28
15 000	15,77	16,90	18,05	19,17	20,26	21,33	22,40	23,45	24,50	25,54	26,58	27,61

Молярные объемы хлористого водорода, см³/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	46,68	57,99	67,76	77,74	88,40	99,54	111,74	122,91	132,85	142,34	151,30	160,38
1000	40,04	44,03	48,27	52,93	57,72	62,52	67,50	72,31	77,01	81,77	86,38	90,98
1500	37,67	39,69	42,01	44,79	47,66	50,68	53,76	56,97	60,29	63,51	66,74	69,96
2000	38,33	38,66	39,55	40,93	42,84	44,93	47,20	49,54	51,97	54,45	56,89	59,29
2500	36,95	37,12	37,58	38,45	39,65	41,22	42,98	44,84	46,81	48,77	50,73	52,69
3000	36,14	35,73	35,86	36,44	37,53	38,84	40,30	41,81	43,42	45,06	46,74	48,39
3500	35,20	34,65	34,68	35,05	35,75	36,94	38,21	39,52	40,94	42,39	43,83	45,27
4000	34,58	33,89	33,69	33,87	34,47	35,41	36,55	37,79	39,06	40,35	41,61	42,90
4500	33,89	33,13	32,89	32,96	33,44	34,35	35,34	36,46	37,58	38,76	39,91	41,05
5000	33,35	32,52	32,21	32,20	32,63	33,37	34,24	35,27	36,35	37,40	38,47	39,50
5500	33,00	31,98	31,56	31,47	31,68	32,34	33,19	34,10	35,08	36,03	36,99	37,96
6000	32,39	31,36	30,87	30,68	30,85	31,45	32,20	33,03	33,90	34,80	35,68	36,56
6500	31,88	30,82	30,28	30,04	30,14	30,66	31,35	32,08	32,88	33,69	34,51	35,31
7000	31,42	30,34	29,77	29,47	29,51	29,92	30,55	31,25	31,99	32,75	33,49	34,23
7500	30,99	29,93	29,32	28,99	28,97	29,36	29,99	30,50	31,18	31,87	32,56	33,24
8000	30,63	29,56	28,94	28,56	28,49	28,82	29,29	29,85	30,45	31,08	31,71	32,35
8500	30,29	29,22	28,56	28,16	28,05	28,27	28,67	29,16	29,73	30,31	30,90	31,49
9000	29,98	28,92	28,23	27,81	27,62	27,79	28,12	28,58	29,10	29,64	30,17	30,73
9500	29,70	28,60	27,88	27,41	27,25	27,34	27,63	28,01	28,50	29,00	29,49	29,99
10 000	29,41	28,30	27,56	27,05	26,79	26,87	27,15	27,53	27,95	28,41	28,87	29,32
10 500	29,13	27,99	27,24	26,70	26,40	26,51	26,73	27,04	27,40	27,83	28,25	28,67
11 000	28,86	27,71	26,94	26,36	26,02	26,06	26,29	26,56	26,90	27,28	27,66	28,06
11 500	28,62	27,42	26,62	26,03	25,69	25,74	25,87	26,16	26,41	26,78	27,14	27,50
12 000	28,37	27,16	26,32	25,71	25,38	25,35	25,42	25,67	25,94	26,27	26,60	26,92
12 500	28,14	26,90	26,03	25,40	25,02	24,99	25,08	25,27	25,52	25,80	26,10	26,40
13 000	27,92	26,66	25,74	25,10	24,74	24,68	24,73	24,86	25,08	25,33	25,60	25,86
13 500	27,70	26,39	25,39	24,81	24,45	24,35	24,38	24,50	24,69	24,93	25,14	25,39
14 000	27,50	26,19	25,17	24,53	24,16	24,04	24,02	24,11	24,26	24,47	24,67	24,88
14 500	27,29	25,89	24,93	24,27	23,84	23,73	23,68	23,75	23,88	24,04	24,21	24,40
15 000	27,10	25,63	24,65	24,03	23,65	23,44	23,42	23,46	23,56	23,70	23,84	23,99

Таблица 44

тура, К	P, бар											
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	
12,56	13,19	13,81	14,44	15,07	15,70	16,32	16,95	17,58	18,21	18,84	19,47	20,10
14,22	14,93	15,64	16,35	17,06	17,75	18,46	19,17	19,86	20,59	21,28	21,97	22,66
15,34	16,11	16,86	17,62	18,37	19,12	19,87	20,62	21,38	22,14	22,89	23,64	24,39
16,25	17,05	17,84	18,64	19,42	20,21	20,99	21,78	22,57	23,36	24,15	24,94	25,73
17,04	17,87	18,69	19,51	20,32	21,13	21,95	22,77	23,58	24,39	25,22	26,03	26,84
17,76	18,61	19,45	20,30	21,14	21,97	22,80	23,64	24,48	25,33	26,16	27,00	27,83
18,43	19,30	20,17	21,03	21,88	22,74	23,59	24,45	25,31	26,17	27,03	27,88	28,73
19,07	19,95	20,83	21,70	22,58	23,45	24,32	25,20	26,08	26,96	27,83	28,70	29,57
19,66	20,56	21,46	22,35	23,24	24,13	25,01	25,91	26,80	27,69	28,58	29,47	30,36
20,23	21,15	22,06	22,96	23,87	24,77	25,67	26,58	27,48	28,39	29,29	30,19	31,09
20,78	21,71	22,63	23,55	24,47	25,38	26,29	27,21	28,13	29,05	29,96	30,87	31,78
21,31	22,24	23,18	24,11	25,04	25,96	26,89	27,82	28,75	29,67	30,60	31,52	32,44
21,82	22,76	23,71	24,65	25,59	26,52	27,46	28,40	29,34	30,27	31,21	32,14	33,07
22,31	23,26	24,22	25,17	26,12	27,06	28,00	28,95	29,90	30,85	31,81	32,76	33,71
22,78	23,75	24,71	25,67	26,63	27,58	28,53	29,49	30,45	31,41	32,37	33,33	34,29
23,25	24,22	25,19	26,16	27,12	28,08	29,04	30,01	30,98	31,94	32,91	33,87	34,84
23,70	24,68	25,65	26,63	27,60	28,57	29,54	30,51	31,48	32,45	33,43	34,40	35,37
24,13	25,12	26,10	27,09	28,06	29,04	30,02	31,00	31,97	32,95	33,94	34,92	35,90
24,56	25,55	26,54	27,53	28,52	29,50	30,48	31,46	32,45	33,44	34,42	35,41	36,39
24,98	25,97	26,97	27,96	28,95	29,94	30,93	31,92	32,91	33,90	34,89	35,88	36,87
25,38	26,38	27,38	28,38	29,38	30,37	31,36	32,35	33,35	34,34	35,33	36,33	37,32
25,78	26,78	27,79	28,79	29,79	30,79	31,78	32,78	33,78	34,78	35,78	36,78	37,78
26,16	27,18	28,18	29,19	30,19	31,19	32,19	33,19	34,19	35,20	36,21	37,21	38,21
26,54	27,56	28,57	29,58	30,58	31,59	32,59	33,59	34,60	35,60	36,62	37,62	38,62
26,91	27,91	28,94	29,95	30,96	31,97	32,97	33,98	34,99	35,99	37,01	38,01	39,01
27,27	28,29	29,31	30,32	31,33	32,34	33,35	34,36	35,37	36,38	37,39	38,40	39,41
27,62	28,65	29,66	30,68	31,69	32,70	33,71	34,72	35,73	36,74	37,75	38,7	

Коэффициенты фугитивности хлористого водорода

P, бар	Темпера										
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
500	0,47	0,60	0,70	0,79	0,86	0,91	0,96	1,00	1,03	1,05	1,06
1000	0,43	0,56	0,66	0,76	0,85	0,91	0,98	1,03	1,07	1,09	1,11
1500	0,51	0,64	0,75	0,85	0,95	1,02	1,09	1,14	1,18	1,21	1,22
2000	0,67	0,81	0,92	1,02	1,12	1,18	1,26	1,31	1,35	1,37	1,38
2500	0,95	1,07	1,17	1,27	1,35	1,41	1,48	1,52	1,56	1,57	1,58
3000	1,37	1,45	1,51	1,58	1,65	1,70	1,76	1,80	1,82	1,83	1,82
3500	2,00	1,99	1,98	2,00	2,04	2,06	2,11	2,13	2,14	2,13	2,11
4000	2,96	2,75	2,61	2,55	2,54	2,52	2,54	2,54	2,53	2,50	2,46
4500	4,39	3,83	3,46	3,26	3,17	3,10	3,08	3,04	3,00	2,94	2,87
5000	6,55	5,34	4,61	4,19	3,97	3,81	3,74	3,65	3,57	3,46	3,35
5500	9,81	7,47	6,15	5,39	4,98	4,69	4,54	4,38	4,24	4,08	3,92
6000	14,70	10,46	8,20	6,94	6,25	5,78	5,51	5,25	5,03	4,80	4,58
6500	21,99	14,62	10,93	8,93	7,83	7,10	6,68	6,29	5,97	5,64	5,35
7000	32,86	20,43	14,57	11,48	9,80	8,73	8,09	7,53	7,08	6,63	6,23
7500	49,02	28,52	19,39	14,75	12,26	10,72	9,78	9,00	8,37	7,78	7,25
8000	73,03	39,78	25,81	18,94	15,33	13,16	11,83	10,75	9,90	9,11	8,42
8500	108,6	55,45	34,32	24,30	19,15	16,12	14,28	12,68	11,68	10,65	9,77
9000	161,4	77,22	45,60	31,16	23,91	19,73	17,21	15,26	13,76	12,44	11,32
9500	239,5	107,4	60,54	39,92	29,82	24,12	20,71	18,13	16,10	14,50	13,09
10000	354,7	149,3	80,26	51,08	37,13	29,45	24,89	21,52	19,01	16,87	15,11
10500	524,5	207,0	106,3	65,24	46,16	35,90	29,88	25,51	22,29	19,60	17,41
11000	774,1	286,7	140,5	83,24	57,30	43,70	35,81	30,18	26,09	22,74	20,03
11500	1141	396,4	185,4	105,0	71,02	53,12	42,86	35,66	30,49	26,33	23,01
12000	1677	547,0	244,3	134,8	87,90	64,47	51,19	42,07	35,57	30,44	26,39
12500	2462	753,6	321,3	171,1	108,6	78,12	61,05	49,53	41,44	35,13	30,21
13000	3608	1036	421,8	216,8	134,0	94,52	72,70	58,22	48,19	40,48	34,52
13500	5278	1422	552,3	274,3	165,1	114,2	86,44	68,33	55,95	46,56	39,38
14000	7706	1949	721,8	346,4	203,1	137,7	102,6	80,07	64,84	53,47	44,85
14500	11231	2665	941,9	436,7	249,5	165,8	121,6	93,66	75,02	61,29	50,98
15000	16339	3635	1227	549,7	305,9	199,4	143,9	109,4	86,67	70,14	57,86

Изобарные потенциалы хлористого водорода, ккал/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	4,34	5,10	5,82	6,54	7,23	7,91	8,59	9,26	9,93	10,58	11,22	11,86
1000	4,82	5,65	6,46	7,25	8,04	8,81	9,58	10,34	11,09	11,82	12,55	13,26
1500	5,28	6,14	6,98	7,82	8,66	9,47	10,29	11,10	11,89	12,67	13,44	14,20
2000	5,73	6,61	7,47	8,39	9,19	10,04	10,89	11,73	12,56	13,37	14,17	14,97
2500	6,18	7,06	7,93	8,80	9,68	10,55	11,43	12,29	13,14	13,97	14,81	15,64
3000	6,61	7,49	8,36	9,25	10,14	11,02	11,92	12,80	13,68	14,54	15,39	16,24
3500	7,04	7,91	8,79	9,68	10,58	11,48	12,39	13,29	14,18	15,06	15,93	16,80
4000	7,45	8,32	9,19	10,09	11,00	11,91	12,84	13,75	14,66	15,56	16,44	17,32
4500	7,86	8,72	9,59	10,48	11,40	12,32	13,26	14,19	15,12	16,03	16,93	17,80
5000	8,26	9,12	9,98	10,87	11,80	12,73	13,68	14,62	15,56	16,48	17,40	18,30
5500	8,66	9,50	10,36	11,26	12,18	13,12	14,08	15,04	15,99	16,92	17,85	18,77
6000	9,05	9,88	10,73	11,63	12,56	13,50	14,47	15,44	16,40	17,34	18,28	19,21
6500	9,44	10,25	11,10	11,99	12,92	13,87	14,85	15,83	16,80	17,75	18,70	19,64
7000	9,81	10,62	11,46	12,34	13,28	14,24	15,22	16,20	17,19	18,15	19,11	20,06
7500	10,19	10,98	11,81	12,69	13,63	14,59	15,58	16,57	17,56	18,54	19,50	20,46
8000	10,55	11,33	12,16	13,04	13,97	14,94	15,94	16,93	17,93	18,91	19,88	20,85
8500	10,92	11,68	12,50	13,38	14,31	15,28	16,28	17,29	18,29	19,28	20,26	21,23
9000	11,28	12,03	12,84	13,71	14,64	15,61	16,64	17,63	18,64	19,64	20,62	21,60
9500	11,64	12,37	13,17	14,04	14,97	15,94	16,94	17,97	18,99	19,99	20,98	21,97
10000	11,99	12,71	13,51	14,36	15,29	16,27	17,28	18,30	19,32	20,33	21,33	22,32
10500	12,34	13,05	13,84	14,69	15,61	16,58	17,60	18,63	19,65	20,67	21,67	22,67
11000	12,68	13,38	14,16	15,00	15,92	16,90	17,92	18,95	19,98	21,00	22,00	23,01
11500	13,03	13,71	14,48	15,32	16,25	17,21	18,23	19,26	20,30	21,32	22,33	23,34
12000	13,37	14,04	14,80	15,62	16,54	17,51	18,54	19,57	20,61	21,64	22,65	23,66
12500	13,70	14,36	15,11	15,93	16,84	17,81	18,84	19,88	20,92	21,95	22,97	23,98
13000	14,04	14,68	15,42	16,23	17,13	18,11	19,14	20,18	21,22	22,25	23,28	24,29
13500	14,37	15,00	15,72	16,53	17,43	18,40	19,43	20,47	21,52	22,55	23,58	24,60
14000	14,70	15,31	16,02	16,82	17,72	18,69	19,72	20,76	21,81	22,85	23,88	24,90
14500	15,03	15,62	16,32	17,12	18,00	18,98	20,01	21,05	22,10	23,14	24,17	25,19
15000	15,36	15,93	16,62	17,40	18,29	19,24	20,29	21,33	22,38	23,42	24,46	25,48

Таблица 46

P, бар	Темпера												
	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	
1,07	1,08	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,09	1,09	500
1,13	1,14	1,14	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,15	1,14	1,14	1000
1,23	1,24	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,24	1,23	1500
1,39	1,39	1,40	1,39	1,39	1,39	1,38	1,38	1,37	1,36	1,35	1,34	2000	
1,58	1,58	1,57	1,57	1,56	1,55	1,54	1,53	1,52	1,51	1,49	1,48	2500	
1,81	1,80	1,79	1,77	1,76	1,74	1,73	1,71	1,69	1,67	1,65	1,63	3000	
2,09	2,06	2,04	2,01	1,99	1,96	1,94	1,91	1,88	1,86	1,83	1,80	3500	
2,41	2,37	2,33	2,29	2,25	2,21	2,18	2,14	2,11	2,07	2,04	2,00	4000	
2,80	2,73	2,67	2,61	2,56	2,50	2,45	2,40	2,35	2,31	2,26	2,22	4500	
3,25	3,15	3,07	2,98	2,90	2,83	2,77	2,70	2,64	2,58	2,52	2,47	5000	
3,77	3,64	3,52	3,41	3,30	3,21	3,12	3,03	2,95	2,88	2,81	2,74	5500	
4,38	4,20	4,04	3,89	3,75	3,63	3,51	3,40	3,30	3,21	3,12	3,03	6000	
5,07	4,84	4,62	4,43	4,25	4,09	3,95	3,81	3,69	3,57	3,46	3,36	6500	
5,87	5,56	5,28	5,04	4,81	4,61	4,43	4,27	4,11	3,97	3,84	3,71	7000	
6,78	6,38	6,03	5,72	5,44	5,19	4,97	4,76	4,58	4,40	4,24	4,09	7500	
7,82	7,32	6,87	6,48	6,13	5,83	5,56	5,31	5,08	4,88	4,68	4,50	8000	
9,01	8,38	7,82	7,34	6,91	6,54	6,21	5,91	5,64	5,39	5,16	4,95	8500	
10,37	9,57	8,88	8,29	7,77	7,32	6,92	6,56	6,24	5,95	5,68	5,43	9000	
11,90	10,92	10,07	9,35	8,72	8,18	7,71	7,28	6,90	6,55	6,24	5,95	9500	
13,64	12,43	11,41	10,53	9,78	9,13	8,56	8,05	7,61	7,20	6,83	6,50	10000	
15,61	14,13	12,89	11,84	10,94	10,17	9,50	8,90	8,38	7,90	7,48	7,09	10500	
17,83	16,04	14,54	13,29	12,21	11,30	10,52	9,82	9,21	8,66	8,17	7,72	11000	
20,33	18,17	16,38	14,89	13,62	12,55	11,62	10,81	10,10	9,47	8,91	8,40	11500	
23,14	20,56	18,42	16,65	15,15	13,90	12,82	11,88	11,06	10,34	9,69	9,11	12000	
26,30	23,21	20,67	18,58	16,83	15,37	14,12	13,03	12,09	11,26	10,53	9,87	12500	
29,84	26,16	23,16	20,71	18,66	16,96	15,52	14,27	13,19	12,25	11,41	10,67	13000	
33,79	29,43	25,90	23,03	20,65	18,69	17,03	15,59	14,37	13,29	12,35	11,51	13500	
38,20	33,05	28,91	25,57	22,82	20,55	18,65	17,01	15,62	14,40	13,34	12,40	14000	
43,11	37,04	32,22	28,34	25,16	22,56	20,38	18,52	16,94	15,57	14,38	13,33	14500	
48,57	41,45	35,83	31,34	27,69	24,72	22,24	20,13	18,34	16,80	15,46	14,29	15000	

Таблица 47

P, бар	Темпера										
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
12,50	13,15	13,79	14,42	15,05	15,67	16,30	16,93	17			

Молярные объемы воды, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Темпера												тура, К										P, бар	
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450		1500
500	18,74	19,60	20,74	22,25	24,67	28,48	36,80	57,71	82,01	101,51	117,91	132,41	141,61	158,01	169,81	181,21	192,31	203,11	213,71	224,11	234,41	244,51	254,51	500
1000	18,37	19,13	20,01	21,23	22,75	24,79	27,62	31,65	37,33	44,57	52,38	60,32	67,81	74,94	81,60	87,91	94,00	99,83	105,50	111,17	116,85	122,51	128,14	1000
1500	18,03	18,69	19,52	20,46	21,68	23,18	25,04	27,38	30,20	33,63	37,61	41,90	46,40	50,82	55,23	59,56	63,73	67,78	71,75	75,72	79,68	83,65	87,60	1500
2000	17,63	18,41	19,00	19,85	20,87	22,11	23,50	25,17	27,13	29,40	31,90	34,68	37,61	40,65	43,72	46,79	49,84	52,83	55,79	58,76	61,73	64,71	67,68	2000
2500	17,45	18,01	18,64	19,38	20,22	21,22	22,36	23,70	25,22	26,91	28,77	30,76	32,91	35,15	38,45	39,79	42,12	44,46	46,78	49,11	51,45	53,78	56,12	2500
3000	17,23	17,75	18,33	18,97	19,75	20,62	21,60	22,71	23,93	25,30	26,77	28,36	30,03	31,78	33,59	35,42	37,29	39,16	41,02	42,88	44,78	46,67	48,57	3000
3500	16,99	17,49	18,02	18,63	19,31	20,09	20,95	21,90	22,97	24,07	25,30	26,62	28,00	29,43	30,91	32,43	33,99	35,53	37,08	38,64	40,20	41,75	43,31	3500
4000	16,78	17,25	17,74	18,29	18,91	19,60	20,39	21,22	22,13	23,12	24,19	25,29	26,47	27,70	28,94	30,22	31,53	32,87	34,19	35,53	36,85	38,18	39,47	4000
4500	16,60	17,02	17,50	18,03	18,61	19,23	19,92	20,68	21,49	22,35	23,27	24,26	25,28	26,33	27,41	28,53	29,67	30,83	31,99	33,11	34,27	35,42	36,58	4500
5000	16,48	16,87	17,30	17,79	18,32	18,89	19,52	20,20	20,94	21,71	22,55	23,42	24,33	25,26	26,22	27,18	28,16	29,16	30,18	31,20	32,23	33,28	34,33	5000
5500	16,29	16,66	17,08	17,53	18,03	18,57	19,13	19,75	20,41	21,12	21,88	22,68	23,52	24,36	25,23	26,10	26,99	27,89	28,79	29,71	30,63	31,56	32,48	5500
6000	16,13	16,49	16,89	17,32	17,77	18,27	18,80	19,37	20,01	20,66	21,33	22,06	22,82	23,59	24,37	25,17	25,97	26,78	27,59	28,42	29,25	30,08	30,93	6000
6500	15,98	16,33	16,72	17,13	17,55	18,02	18,51	19,04	19,60	20,23	20,85	21,51	22,19	22,89	23,60	24,33	25,07	25,81	26,57	27,33	28,09	28,87	29,65	6500
7000	15,82	16,16	16,54	16,93	17,35	17,78	18,24	18,76	19,26	19,84	20,43	21,04	21,68	22,32	22,98	23,65	24,33	25,02	25,71	26,41	27,13	27,84	28,56	7000
7500	15,67	16,03	16,38	16,77	17,16	17,58	18,01	18,47	18,97	19,50	20,06	20,65	21,21	21,81	22,42	23,05	23,68	24,33	24,98	25,64	26,30	26,96	27,63	7500
8000	15,55	15,89	16,24	16,61	16,99	17,39	17,80	18,23	18,70	19,19	19,71	20,24	20,79	21,35	21,92	22,51	23,11	23,71	24,32	24,93	25,55	26,18	26,79	8000
8500	15,43	15,76	16,10	16,45	16,81	17,19	17,59	18,01	18,45	18,91	19,40	19,90	20,42	20,96	21,50	22,05	22,60	23,16	23,72	24,30	24,87	25,45	26,03	8500
9000	15,34	15,65	15,97	16,30	16,64	17,00	17,39	17,80	18,22	18,65	19,09	19,58	20,06	20,56	21,07	21,58	22,12	22,65	23,17	23,72	24,26	24,82	25,37	9000
9500	15,22	15,53	15,85	16,16	16,49	16,84	17,21	17,59	18,00	18,42	18,85	19,28	19,75	20,23	20,71	21,19	21,68	22,19	22,70	23,21	23,72	24,25	24,77	9500
10 000	15,16	15,44	15,73	16,03	16,36	16,70	17,05	17,42	17,79	18,19	18,59	19,02	19,45	19,90	20,35	20,82	21,30	21,77	22,26	22,74	23,24	23,73	24,23	10 000
10 500	15,06	15,34	15,62	15,92	16,23	16,55	16,89	17,24	17,60	17,98	18,37	18,77	19,19	19,61	20,05	20,50	20,94	21,40	21,86	22,32	22,79	23,26	23,74	10 500
11 000	14,96	15,23	15,51	15,81	16,11	16,41	16,73	17,07	17,43	17,78	18,15	18,54	18,94	19,34	19,76	20,18	20,61	21,05	21,49	21,93	22,37	22,82	23,28	11 000
11 500	14,87	15,13	15,40	15,69	15,98	16,28	16,59	16,97	17,24	17,60	17,96	18,33	18,71	19,09	19,49	19,90	20,31	20,73	21,14	21,56	21,99	22,42	22,85	11 500
12 000	14,79	15,05	15,31	15,58	15,87	16,15	16,46	16,77	17,09	17,43	17,78	18,12	18,49	18,86	19,24	19,63	20,02	20,42	20,83	21,23	21,64	22,05	22,46	12 000
12 500	14,72	14,96	15,23	15,49	15,75	16,03	16,33	16,63	16,94	17,26	17,60	17,94	18,28	18,64	19,01	19,38	19,76	20,14	20,53	20,92	21,31	21,70	22,10	12 500
13 000	14,65	14,89	15,14	15,39	15,65	15,92	16,21	16,50	16,80	17,12	17,44	17,76	18,10	18,45	18,80	19,16	19,51	19,88	20,25	20,63	21,00	21,38	21,76	13 000
13 500	14,57	14,81	15,05	15,30	15,55	15,81	16,08	16,37	16,66	16,96	17,27	17,58	17,92	18,26	18,59	18,93	19,29	19,64	20,00	20,35	20,71	21,08	21,45	13 500
14 000	14,51	14,73	14,97	15,21	15,45	15,71	15,97	16,24	16,53	16,83	17,12	17,43	17,75	18,07	18,39	18,73	19,07	19,40	19,75	20,10	20,44	20,80	21,16	14 000
14 500	14,43	14,66	14,89	15,12	15,36	15,61	15,86	16,13	16,41	16,69	16,98	17,29	17,58	17,90	18,22	18,53	18,86	19,20	19,52	19,86	20,20	20,54	20,88	14 500
15 000	14,36	14,58	14,81	15,04	15,28	15,51	15,76	16,02	16,28	16,56	16,85	17,14	17,43	17,74	18,05	18,35	18,67	18,99	19,31	19,63	19,96	20,30	20,63	15 000

Таблица 48

Коэффициенты фугитивности воды

P, бар	Темпера												тура, К										P, бар	
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450		1500
500	0,007	0,047	0,071	0,133	0,240	0,365	0,503	0,619	0,702	0,762	0,808	0,844	0,875	0,895	0,916	0,931	0,944	0,955	0,966	0,976	0,985	0,993	1,000	500
1000	0,004	0,030	0,046	0,084	0,150	0,231	0,326	0,430	0,531	0,619	0,692	0,753	0,800	0,839	0,868	0,894	0,915	0,932	0,947	0,960	0,972	0,984	0,994	1000
1500	0,004	0,026	0,039	0,070	0,125	0,192	0,272	0,363	0,454	0,540	0,618	0,687	0,744	0,793	0,833	0,867	0,896	0,921	0,941	0,960	0,978	0,995	1,010	1500
2000	0,004	0,025	0,036	0,066	0,116	0,178	0,252	0,336	0,422	0,505	0,583	0,654	0,716	0,770	0,819	0,855	0,889	0,920	0,944	0,967	0,989	1,011	1,030	2000
2500	0,004	0,025	0,037	0,065	0,114	0,174	0,245	0,326	0,411	0,493	0,570	0,643	0,707	0,764	0,821	0,856	0,894	0,928	0,956	0,982	1,008	1,032	1,054	2500
3000	0,004	0,027	0,038	0,067	0,116	0,176	0,247	0,328	0,412	0,494	0,572	0,646	0,711	0,771	0,832	0,868	0,909	0,945	0,975	1,004	1,031	1,058	1,083	3000
3500	0,005	0,029	0,041	0,071	0,121	0,182	0,254	0,336	0,421	0,504	0,583	0,659	0,726	0,787	0,850	0,888	0,930	0,969	1,000	1,031	1,061	1,090	1,116	3500
4000	0,005	0,032	0,044	0,076	0,128	0,191	0,265	0,349	0,436	0,521	0,602	0,679	0,748	0,811	0,876	0,915	0,959	0,999	1,032	1,064	1,095	1,126	1,153	4000
4500	0,006	0,036	0,048	0,082	0,138	0,203	0,280	0,367	0,457	0,544	0,627	0,706	0,776	0,841	0,908	0,948	0,994	1,035	1,069	1,102	1,134	1,166	1,194	4500
5000	0,007	0,041	0,054	0,090	0,149	0,218	0,299	0,389	0,482	0,572	0,658	0,739	0,811	0,878	0,946	0,987	1,034	1,076	1,110	1,145	1,178	1,210	1,240	5000
5500	0,008	0,046	0,060	0,099	0,163	0,236	0,321	0,415	0,512	0,605	0,694	0,777	0,851	0,920	0,990	1,031	1,079	1,122	1,157	1,192	1,225	1,258	1,288	5500
6000	0,010	0,053	0,067	0,110	0,178	0,256	0,346	0,445	0,546	0,643	0,734	0,820	0,897	0,967	1,039	1,081	1,129	1,173	1,208	1,243	1,277	1,311	1,341	6000
6500	0,011	0,061	0,076	0,122	0,196	0,280	0,375	0,479	0,584	0,686	0,780	0,869	0,948	1,019	1,093	1,135	1,184	1,228	1,264	1,299	1,333	1,367	1,397	6500
7000	0,013	0,070	0,086	0,137	0,217	0,307	0,407	0,518	0,628	0,734	0,832	0,923	1,004	1,077	1,153	1,195	1,244	1,289	1,324	1,360	1,394	1,428	1,458	7000
7500	0,016	0,081	0,098	0,153	0,241	0,337	0,444	0,561	0,677	0,787	0,889	0,983	1,066	1,141	1,218	1,260	1,310	1,354	1,390	1,425	1,459	1,493	1,523	7500
8000	0,019	0,094	0,112	0,173	0,268	0,371	0,486	0,609	0,731	0,846	0,951	1,049	1,134	1,210	1,289	1,331	1,381	1,425	1,460					

Изобарные потенциалы воды, ккал/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	0,99	2,82	3,55	4,59	5,71	6,73	7,69	8,55	9,32	10,04	10,73	11,41
1000	1,19	3,05	3,79	4,84	5,98	7,03	8,05	9,04	9,98	10,86	11,70	12,51
1500	1,41	3,27	4,03	5,09	6,24	7,32	8,36	9,39	10,37	11,31	12,22	13,10
2000	1,62	3,49	4,26	5,33	6,50	7,59	8,65	9,70	10,71	11,69	12,63	13,55
2500	1,83	3,71	4,49	5,57	6,74	7,85	8,93	9,99	11,02	12,02	12,99	13,94
3000	2,04	3,92	4,71	5,80	6,98	8,10	9,19	10,27	11,32	12,33	13,32	14,29
3500	2,24	4,12	4,92	6,02	7,21	8,34	9,44	10,54	11,60	12,63	13,63	14,62
4000	2,44	4,34	5,14	6,24	7,44	8,58	9,69	10,79	11,87	12,91	13,93	14,93
4500	2,64	4,55	5,35	6,46	7,67	8,81	9,93	11,04	12,13	13,18	14,21	15,22
5000	2,84	4,75	5,56	6,67	7,89	9,04	10,17	11,29	12,38	13,44	14,48	15,51
5500	3,04	4,95	5,76	6,89	8,10	9,26	10,40	11,53	12,63	13,70	14,75	15,78
6000	3,23	5,15	5,96	7,09	8,32	9,48	10,62	11,76	12,87	13,95	15,01	16,05
6500	3,42	5,34	6,16	7,30	8,53	9,70	10,85	11,99	13,10	14,19	15,26	16,31
7000	3,61	5,54	6,36	7,50	8,74	9,91	11,07	12,21	13,34	14,43	15,51	16,56
7500	3,80	5,73	6,56	7,70	8,94	10,12	11,28	12,44	13,57	14,67	15,75	16,81
8000	3,98	5,92	6,75	7,90	9,15	10,33	11,50	12,66	13,79	14,90	15,98	17,06
8500	4,17	6,11	6,95	8,10	9,35	10,54	11,71	12,87	14,01	15,13	16,22	17,30
9000	4,35	6,30	7,14	8,30	9,55	10,74	11,92	13,09	14,23	15,35	16,45	17,53
9500	4,54	6,48	7,33	8,49	9,75	10,94	12,12	13,30	14,45	15,57	16,68	17,77
10000	4,72	6,67	7,52	8,68	9,94	11,14	12,33	13,51	14,66	15,79	16,90	17,99
10500	4,90	6,85	7,71	8,87	10,14	11,34	12,53	13,71	14,87	16,01	17,12	18,22
11000	5,08	7,04	7,89	9,06	10,33	11,54	12,73	13,92	15,08	16,22	17,34	18,44
11500	5,26	7,22	8,08	9,25	10,52	11,73	12,93	14,12	15,29	16,43	17,55	18,66
12000	5,43	7,40	8,26	9,44	10,71	11,93	13,13	14,32	15,49	16,64	17,77	18,88
12500	5,61	7,58	8,44	9,62	10,90	12,12	13,33	14,52	15,70	16,85	17,98	19,10
13000	5,78	7,75	8,62	9,81	11,09	12,31	13,52	14,72	15,90	17,05	18,19	19,31
13500	5,96	7,93	8,80	9,99	11,28	12,50	13,71	14,92	16,10	17,26	18,39	19,52
14000	6,13	8,11	8,98	10,17	11,46	12,69	13,90	15,11	16,30	17,46	18,60	19,73
14500	6,31	8,28	9,16	10,35	11,64	12,88	14,09	15,33	16,49	17,66	18,80	19,94
15000	6,48	8,46	9,34	10,53	11,83	12,06	14,28	15,50	16,69	17,86	19,01	20,14

Молярные объемы сероводорода, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	50,51	65,33	77,94	87,36	97,67	107,88	118,60	127,81	137,63	147,49	157,36	167,17
1000	39,06	45,41	51,07	56,73	62,19	67,54	72,80	78,06	83,36	88,38	93,42	98,48
1500	36,70	40,44	44,11	47,75	51,33	54,84	58,30	61,76	65,24	68,71	72,18	75,60
2000	35,72	38,52	41,28	43,99	46,68	49,32	51,95	54,54	57,15	59,73	62,27	64,81
2500	35,39	37,57	39,74	41,89	44,02	46,12	48,20	50,24	52,31	54,35	56,37	58,39
3000	34,77	36,62	38,44	40,24	42,02	43,77	45,52	47,24	48,96	50,67	52,38	54,11
3500	34,18	35,79	37,37	38,93	40,49	42,02	43,53	45,03	46,54	48,03	49,53	51,01
4000	33,73	35,20	36,59	37,99	39,36	40,71	42,05	43,36	44,68	46,01	47,31	48,64
4500	33,38	34,66	35,92	37,15	38,38	39,58	40,76	41,95	43,13	44,30	45,48	46,67
5000	32,90	34,04	35,17	36,31	37,42	38,50	39,59	40,67	41,75	42,84	43,95	45,04
5500	32,30	33,41	34,46	35,46	36,50	37,49	38,48	39,48	40,47	41,46	42,47	43,46
6000	31,76	32,76	33,73	34,67	35,61	36,53	37,21	38,38	39,31	40,23	41,14	42,06
6500	31,28	32,25	33,14	34,03	34,88	35,73	36,59	37,44	38,29	39,16	40,01	40,85
7000	30,85	32,65	33,43	34,26	35,06	35,85	36,62	37,40	38,20	38,99	39,78	40,57
7500	30,51	32,16	32,95	33,72	34,46	35,19	35,91	36,64	37,36	38,08	38,88	39,67
8000	30,20	30,99	31,77	32,50	33,22	33,89	34,57	35,22	35,91	36,57	37,25	37,92
8500	29,93	30,67	31,39	32,07	32,73	33,36	33,99	34,60	35,23	35,85	36,47	37,09
9000	29,70	30,38	31,02	31,68	32,28	32,85	33,45	34,02	34,59	35,16	35,75	36,33
9500	29,46	30,09	30,71	31,28	31,85	32,39	32,93	33,46	34,00	34,54	35,08	35,61
10000	29,27	29,83	30,40	30,92	31,47	31,95	32,47	32,96	33,45	33,96	34,46	34,95
10500	29,08	29,61	30,12	30,62	31,11	31,57	32,04	32,44	32,95	33,47	33,88	34,32
11000	28,92	29,42	29,89	30,36	30,78	31,20	31,63	32,05	32,47	32,89	33,32	33,74
11500	28,75	29,20	29,62	30,05	30,45	30,85	31,25	31,63	32,04	32,43	32,81	33,21
12000	28,62	29,01	29,38	29,75	30,11	30,48	30,85	31,20	31,56	31,94	32,29	32,65
12500	28,49	28,82	29,14	29,48	29,81	30,14	30,48	30,81	31,14	31,48	31,81	32,14
13000	28,36	28,66	28,96	29,27	29,56	29,86	30,17	30,45	30,76	31,04	31,35	31,63
13500	28,24	28,51	28,78	29,04	29,30	29,56	29,83	30,11	30,38	30,63	30,89	31,16
14000	28,13	28,36	28,60	28,83	29,04	29,31	29,55	29,78	30,01	30,25	30,49	30,73
14500	28,00	28,23	28,43	28,64	28,84	29,05	29,25	29,46	29,68	29,87	30,09	30,30
15000	27,92	28,09	28,27	28,45	28,63	28,80	28,98	29,15	29,33	29,51	29,69	29,87

Таблица 50

тура, К	P, бар										
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
12,09	12,74	13,39	14,04	14,68	15,32	15,96	16,61	17,25	17,89	18,53	500
13,28	14,04	14,79	15,53	16,26	16,98	17,70	18,42	19,14	19,86	20,57	1000
13,94	14,78	15,59	16,39	17,18	17,96	18,74	19,51	20,28	21,06	21,83	1500
14,44	15,31	16,18	17,01	17,85	18,67	19,49	20,30	21,12	21,93	22,75	2000
14,86	15,77	16,67	17,53	18,39	19,25	20,10	20,94	21,79	22,64	23,48	2500
15,23	16,16	17,10	17,97	18,86	19,75	20,62	21,49	22,36	23,23	24,10	3000
15,58	16,53	17,48	18,38	19,29	20,19	21,08	21,92	22,87	23,76	24,65	3500
15,90	16,87	17,84	18,75	19,68	20,60	21,51	22,42	23,33	24,24	25,15	4000
16,21	17,19	18,18	19,10	20,04	20,98	21,90	22,83	23,75	24,68	25,60	4500
16,51	17,50	18,50	19,44	20,39	21,34	22,27	23,21	24,15	25,09	26,03	5000
16,80	17,80	18,80	19,75	20,72	21,68	22,63	23,58	24,53	25,48	26,43	5500
17,07	18,08	19,10	20,06	21,03	22,01	22,96	23,92	24,88	25,85	26,81	6000
17,34	18,36	19,39	20,35	21,34	22,32	23,30	24,26	25,23	26,20	27,17	6500
17,60	18,63	19,66	20,64	21,63	22,62	23,60	24,58	25,56	26,54	27,52	7000
17,86	18,89	19,94	20,92	21,92	22,92	23,90	24,89	25,88	26,86	27,85	7500
18,11	19,15	20,20	21,19	22,20	23,20	24,20	25,19	26,18	27,18	28,18	8000
18,36	19,40	20,46	21,46	22,47	23,48	24,48	25,48	26,49	27,49	28,49	8500
18,60	19,65	20,71	21,72	22,74	23,76	24,76	25,77	26,78	27,79	28,80	9000
18,84	19,90	20,96	21,97	23,00	24,03	25,04	26,05	27,07	28,08	29,10	9500
19,07	20,14	21,21	22,23	23,26	24,29	25,31	26,33	27,35	28,37	29,39	10000
19,30	20,37	21,45	22,47	23,51	24,55	25,57	26,59	27,62	28,65	29,68	10500
19,53	20,60	21,69	22,72	23,76	24,80	25,83	26,86	27,89	28,93	29,96	11000
19,75	20,83	21,92	22,95	24,00	25,05	26,08	27,12	28,16	29,20	30,23	11500
19,98	21,06	22,15	23,19	24,25	25,30	26,33	27,37	28,42	29,46	30,50	12000
20,20	21,28	22,38	23,42	24,48	25,54	26,58	27,63	28,67	29,72	30,77	12500
20,41	21,51	22,61	23,65	24,72	25,78	26,82	27,87	28,93	29,98	31,03	13000
20,63	21,72	22,83	23,88	24,95	26,01	27,06	28,12	29,18	30,24	31,29	13500
20,84	21,94	23,05	24,11	25,18	26,25	27,30	28,36	29,42	30,49	31,55	14000
21,05	22,16	23,27	24,33	25,40	26,48	27,54	28,60	29,66	30,73	31,80	14500
21,26	22,37	23,49	24,55	25,63	26,70	27,77	28,84	29,90	30,98	32,04	15000

Коэффициенты фугитивности сероводорода

P, бар	Темпера									
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850
500	0,31	0,46	0,60	0,71	0,78	0,85	0,90	0,94	0,97	0,99
1000	0,29	0,46	0,62	0,74	0,82	0,91	0,97	1,01	1,05	1,08
1500	0,34	0,54	0,72	0,86	0,96	1,05	1,12	1,17	1,21	1,24
2000	0,44	0,68	0,90	1,06	1,17	1,27	1,34	1,39	1,43	1,46
2500	0,59	0,91	1,17	1,36	1,47	1,58	1,65	1,69	1,72	1,74
3000	0,84	1,24	1,55	1,77	1,89	1,99	2,05	2,08	2,10	2,11
3500	1,20	1,72	2,10	2,34	2,45	2,54	2,58	2,58	2,56	2,56
4000	1,75	2,42	2,87	3,12	3,19	3,26	3,25	3,21	3,17	3,12
4500	2,58	3,43	3,94	4,18	4,19	4,13	4,02	3,92	3,81	3,72
5000	3,82	4,88	5,43	5,62	5,51	5,42	5,24	5,04	4,86	4,67
5500	5,67	6,96	7,51	7,56	7,25	7,00	6,67	6,32	6,01	5,72
6000	8,41	9,93	10,4	10,2	9,54	9,03	8,46	7,91	7,44	7,00
6500	12,5	14,2	14,3	13,7	12,5	11,6	10,7	9,89	9,19	8,56
7000	18,5	20,3	19,7	18,4	16,5	15,0	13,6	12,4	11,3	10,7
7500	27,3	29,0	27,2	24,6	21,6	19,3	17,2	15,4	14,0	12,7
8000	40,4	41,2	37,4	33,0	28,2	24,8	21,8	19,2	17,2	15,5
8500	59,8	58,6	51,5	44,2	36,9	31,9	27,5	24,0	21,2	18,9
9000	88,4	83,2	70,8	59,1	48,2	40,9	34,7	29,8	26,0	22,9
9500	131	118	97,2	79,0	63,0	52,4	43,7	37,0	31,9	27,8
10000	193	167	133	106	82,2	67,4	55,0	45,9	39,0	33,6
10500	285	237	183	141	107	85,7	69,1	56,8	47,7	40,6
11000	421	236	250	187	139	109	86,6	70,2	58,2	49,0
11500	620	475	342	249	181	139	109	86,6	70,9	59,1
12000	915	672	466	331	235	177	136	107	86,3	71,1
12500	1350	949	632	440	305	225	170	131	105	85,4
13000	1990	1340	857	583	395	286	212	162	127	102
13500	2930	1890	1160	772	510	362	264	198	154	123
14000	4320	2670	1590	1020	659	459	328	243	187	147
14500	6360	3760	2160	1350	851	580	408	298	225	175
15000	9350	5290	2930	1780	1100	733	506	364	272	209

Изобарные потенциалы сероводорода, ккал/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	4,01	4,86	5,67	6,42	7,11	7,82	8,50	9,17	9,83	10,84	11,13	11,79
1000	4,51	5,48	6,38	7,22	8,01	8,79	9,56	10,31	11,06	11,80	12,54	13,27
1500	4,95	5,99	6,94	7,83	8,67	9,51	10,33	11,13	11,93	12,72	13,50	14,28
2000	5,38	6,46	7,44	8,38	9,25	10,13	10,98	11,82	12,62	13,48	14,30	15,12
2500	5,80	6,91	7,93	8,89	9,79	10,70	11,58	12,44	13,30	14,16	15,01	15,85
3000	6,22	7,35	8,39	9,38	10,30	11,23	12,14	13,02	13,91	14,78	15,66	16,52
3500	6,63	7,78	8,84	9,85	10,80	11,74	12,67	13,57	14,48	15,37	16,26	17,15
4000	7,04	8,21	9,29	10,31	11,27	12,24	13,18	14,10	15,02	15,93	16,84	17,74
4500	7,44	8,62	9,70	10,76	11,74	12,72	13,67	14,61	15,55	16,47	17,40	18,31
5000	7,84	9,03	10,14	11,20	12,19	13,18	14,15	15,10	16,05	16,99	17,93	18,86
5500	8,22	9,44	10,56	11,62	12,63	13,64	14,62	15,58	16,54	17,49	18,44	19,39
6000	8,61	9,83	10,97	12,04	13,06	14,08	15,07	16,05	17,02	17,98	18,94	19,90
6500	8,98	10,22	11,37	12,45	13,48	14,51	15,51	16,50	17,48	18,46	19,43	20,39
7000	9,36	10,61	11,76	12,86	13,90	14,93	15,94	16,94	17,94	18,92	19,90	20,87
7500	9,72	10,99	12,15	13,25	14,30	15,35	16,37	17,38	18,38	19,37	20,36	21,34
8000	10,08	11,36	12,53	13,64	14,70	15,76	16,79	17,80	18,81	19,81	20,81	21,80
8500	10,44	11,73	12,91	14,03	15,09	16,16	17,20	18,22	19,24	20,24	21,25	22,25
9000	10,80	12,10	13,28	14,42	15,48	16,55	17,60	18,63	19,65	20,67	21,68	22,69
9500	11,15	12,46	13,65	14,79	15,86	16,94	17,99	19,03	20,06	21,08	22,11	23,12
10000	11,50	12,82	14,01	15,16	16,24	17,33	18,38	19,43	20,47	21,49	22,52	23,54
10500	11,85	13,17	14,37	15,53	16,61	17,71	18,77	19,82	20,86	21,90	22,93	23,95
11000	12,20	13,52	14,73	15,89	16,98	18,08	19,15	20,20	21,25	22,29	23,33	24,36
11500	12,54	13,87	15,09	16,25	17,35	18,45	19,53	20,58	21,64	22,68	23,73	24,76
12000	12,89	14,22	15,44	16,61	17,71	18,82	19,90	20,96	22,02	23,07	24,12	25,15
12500	13,23	14,57	15,78	16,96	18,07	19,18	20,26	21,33	22,39	23,45	24,50	25,54
13000	13,57	14,91	16,12	17,31	18,42	19,54	20,63	21,70	22,76	23,82	24,88	25,92
13500	13,90	15,25	16,46	17,66	18,77	19,90	20,98	22,06	23,13	24,19	25,25	26,30
14000	14,24	15,59	16,81	18,01	19,12	20,25	21,34	22,42	23,49	24,55	25,61	26,67
14500	14,59	15,93	17,15	18,35	19,47	20,60	21,69	22,77	23,85	24,91	25,98	27,03
15000	14,91	16,26	17,49	18,69	19,81	20,94	22,04	23,12	24,20	25,27	26,33	27,39

Таблица 52

тура К	P, бар														
	900	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1500	1500
1,01	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,08	1,09	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	500
1,11	1,13	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20	1,21	1,22	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23	1000
1,27	1,29	1,31	1,32	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,37	1,38	1,38	1,38	1,38	1,38	1500
1,49	1,50	1,52	1,53	1,53	1,54	1,55	1,55	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	1,56	2000
1,76	1,77	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,78	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	2500
2,11	2,10	2,10	2,09	2,08	2,07	2,06	2,05	2,04	2,03	2,02	2,00	1,99	1,99	1,99	3000
2,54	2,51	2,49	2,47	2,44	2,42	2,39	2,37	2,35	2,32	2,30	2,28	2,26	2,26	2,26	3500
3,07	3,01	2,96	2,92	2,86	2,83	2,78	2,74	2,71	2,67	2,63	2,60	2,57	2,57	2,57	4000
3,72	3,62	3,54	3,45	3,37	3,31	3,24	3,18	3,12	3,07	3,02	2,97	2,92	2,92	2,92	4500
4,51	4,36	4,22	4,09	3,97	3,87	3,77	3,68	3,60	3,52	3,45	3,38	3,32	3,32	3,32	5000
5,48	5,24	5,04	4,85	4,68	4,53	4,40	4,27	4,16	4,05	3,95	3,86	3,77	3,77	3,77	5500
6,64	6,30	6,00	5,74	5,50	5,30	5,11	4,94	4,79	4,65	4,52	4,39	4,28	4,28	4,28	6000
8,03	7,56	7,15	6,79	6,46	6,19	5,94	5,71	5,51	5,32	5,15	5,00	4,85	4,85	4,85	6500
9,71	9,05	8,50	8,02	7,58	7,22	6,89	6,60	6,33	6,09	5,87	5,67	5,49	5,49	5,49	7000
11,7	10,8	10,1	9,45	8,88	8,41	7,98	7,60	7,26	6,96	6,68	6,43	6,20	6,20	6,20	7500
14,1	12,9	12,0	11,1	10,4	9,78	9,23	8,75	8,32	7,93	7,59	7,28	6,99	6,99	6,99	8000
17,0	15,5	14,2	13,1	12,1	11,4	10,7	10,0	9,51	9,03	8,61	8,22	7,87	7,87	7,87	8500
20,5	18,4	16,8	15,4	14,1	13,2	12,3	11,5	10,9	10,3	9,74	9,27	8,84	8,84	8,84	9000
24,6	21,9	19,8	18,0	16,5	15,2	14,1	13,2	12,4	11,6	11,0	10,4	9,92	9,92	9,92	9500
29,4	26,0	23,3	21,0	19,1	17,6	16,2	15,1	14,1	13,2	12,4	11,7	11,1	11,1	11,1	10000
35,2	30,9	27,4	24,6	22,2	20,3	18,6	17,2	16,0	14,9	14,0	13,1	12,4	12,4	12,4	10500
42,1	36,5	32,2	28,6	25,7	23,3	21,3	19,6	18,1	16,8	15,7	14,7	13,8	13,8	13,8	11000
50,2	43,2	37,7	33,3	29,7	26,8	24,3	22,3	20,5	19,0	17,6	16,5	15,4	15,4	15,4	11500
59,8	51,0	44,2	38,7	34,3	30,8	27,8	25,3	23,1	21,3	19,7	18,4	17,2	17,2	17,2	12000
71,1	60,1	51,4	45,0	39,5	35,2	31,6	28,6	26,1	23,9	22,1	20,4	19,0	19,0	19,0	12500
84,4	70,7	60,3	52,1	45,5	40,3	36,0	32,4	29,4	26,8	24,6	22,7	21,1	21,1	21,1	13000
100	83,0	70,2	60,2	52,2	46,0	40,8	36,6	33,0	30,0	27,5	25,2	23,3	23,3	23,3	13500
118	97,4	81,7	69,5	59,9	52,4	46,3	41,2	37,0	33,5	30,5	28,0	25,7	25,7	25,7	14000
140	114	94,9	80,1	68,6	59,6	52,3	46,4	41,5	37,4	33,9	30,9	28,4	28,4	28,4	14500
165	133	110	92,2	78,4	67,7	59,1	52,1	46,3	41,6	37,6	34,1	31,2	31,2	31,2	15000

Таблица 53

тура К	P, бар														
--------	--------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Молярные объемы аммиака, см<sup>3</sup>/моль

P, бар	Температура, К											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	33,61	40,28	49,44	62,06	77,77	92,48	106,20	118,71	130,03	140,44	150,26	159,57
1000	30,66	33,51	36,97	41,33	46,99	53,24	59,20	65,01	70,61	75,92	81,03	86,04
1500	27,55	30,12	32,73	36,25	39,70	43,14	46,53	49,88	53,20	56,49	59,79	63,08
2000	26,47	28,59	31,02	33,44	35,85	38,28	40,70	43,13	45,56	47,99	50,41	52,87
2500	25,75	27,68	29,63	31,52	33,49	35,43	37,37	39,30	41,24	43,17	45,11	47,05
3000	25,29	27,02	28,60	30,26	31,98	33,58	35,21	36,83	38,44	40,06	41,68	43,31
3500	24,80	26,39	27,79	29,20	30,60	32,01	33,42	34,82	36,23	37,63	39,04	40,46
4000	24,34	25,72	27,06	28,37	29,68	30,96	32,24	33,49	34,73	35,97	37,21	38,45
4500	23,89	25,21	26,50	27,77	29,00	30,18	31,30	32,41	33,52	34,64	35,76	36,87
5000	23,53	24,83	26,07	27,29	28,37	29,45	30,45	31,45	32,48	33,48	34,53	35,56
5500	23,18	24,39	25,58	26,69	27,75	28,73	29,66	30,59	31,52	32,45	33,39	34,32
6000	22,89	24,04	25,16	26,18	27,12	28,02	28,88	29,74	30,61	31,47	32,33	33,19
6500	22,58	23,70	24,76	25,72	26,61	27,44	28,24	29,03	29,83	30,62	31,42	32,22
7000	22,31	23,38	24,36	25,26	26,08	26,86	27,61	28,36	29,10	29,85	30,59	31,33
7500	22,05	23,08	24,01	24,86	25,63	26,37	27,07	27,76	28,47	29,15	29,85	30,54
8000	21,80	22,78	23,65	24,42	25,14	25,84	26,50	27,16	27,82	28,47	29,13	29,78
8500	21,51	22,46	23,29	24,04	24,73	25,40	26,04	26,66	27,28	27,89	28,50	29,12
9000	21,26	22,17	22,98	23,70	24,36	24,99	25,61	26,20	26,78	27,36	27,94	28,53
9500	21,04	21,92	22,70	23,39	24,03	24,63	25,21	25,75	26,30	26,86	27,41	27,95
10000	20,85	21,68	22,44	23,10	23,70	24,26	24,81	25,34	25,85	26,37	26,88	27,41
10500	20,65	21,45	22,18	22,82	23,39	23,93	24,44	24,95	25,43	25,92	26,41	26,90
11000	20,45	21,24	21,94	22,54	23,08	23,60	24,09	24,58	25,06	25,51	25,98	26,44
11500	20,29	21,06	21,73	22,32	22,83	23,32	23,79	24,25	24,69	25,14	25,57	26,01
12000	20,13	20,90	21,54	22,10	22,60	23,06	23,51	23,95	24,37	24,78	25,20	25,60
12500	19,98	20,73	21,37	21,90	22,37	22,82	23,25	23,65	24,05	24,43	24,83	25,22
13000	19,84	20,58	21,20	21,72	22,18	22,60	23,00	23,39	23,76	24,12	24,49	24,86
13500	19,70	20,45	21,06	21,55	21,99	22,39	22,77	23,13	23,48	23,81	24,16	24,51
14000	19,58	20,32	20,92	21,40	21,80	22,18	22,54	22,87	23,21	23,53	23,85	24,18
14500	19,44	20,20	20,77	21,24	21,64	21,99	22,32	22,64	22,95	23,24	23,55	23,86
15000	19,32	20,07	20,63	21,10	21,49	21,81	22,12	22,41	22,69	22,97	23,26	23,55

Коэффициенты фугитивности аммиака

P, бар	Температура, К											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	
500	0,26	0,37	0,50	0,62	0,72	0,78	0,83	0,87	0,90	0,93	0,95	
1000	0,14	0,27	0,39	0,50	0,60	0,70	0,78	0,84	0,89	0,94	0,97	
1500	0,14	0,27	0,39	0,50	0,61	0,72	0,81	0,88	0,94	0,99	1,02	
2000	0,15	0,30	0,43	0,55	0,67	0,78	0,87	0,95	1,02	1,07	1,11	
2500	0,18	0,35	0,49	0,62	0,75	0,88	0,98	1,06	1,12	1,17	1,21	
3000	0,22	0,42	0,58	0,73	0,87	1,01	1,11	1,19	1,26	1,31	1,35	
3500	0,27	0,51	0,70	0,86	1,02	1,17	1,28	1,36	1,43	1,48	1,52	
4000	0,34	0,63	0,86	1,03	1,21	1,37	1,48	1,57	1,63	1,68	1,71	
4500	0,44	0,79	1,05	1,25	1,44	1,61	1,73	1,81	1,88	1,92	1,94	
5000	0,56	0,99	1,30	1,52	1,73	1,91	2,03	2,11	2,17	2,19	2,21	
5500	0,73	1,25	1,61	1,86	2,08	2,27	2,39	2,46	2,50	2,52	2,52	
6000	0,94	1,58	2,00	2,27	2,51	2,71	2,82	2,87	2,90	2,89	2,88	
6500	1,22	2,01	2,49	2,78	3,04	3,23	3,32	3,35	3,36	3,33	3,28	
7000	1,59	2,56	3,11	3,41	3,67	3,85	3,92	3,89	3,83	3,75		
7500	2,07	3,25	3,88	4,19	4,44	4,60	4,63	4,58	4,51	4,40	4,28	
8000	2,70	4,14	4,84	5,14	5,37	5,49	5,46	5,35	5,22	5,06	4,89	
8500	3,52	5,27	6,04	6,31	6,49	6,55	6,44	6,25	6,05	5,81	5,58	
9000	4,59	6,71	7,54	7,73	7,84	7,81	7,60	7,29	7,00	6,67	6,36	
9500	5,98	8,54	9,40	9,48	9,46	9,31	8,95	8,51	8,09	7,66	7,25	
10000	7,78	10,85	11,71	11,61	11,42	11,09	10,54	9,92	9,35	8,78	8,26	
10500	10,12	13,79	14,58	14,21	13,77	13,20	12,40	11,55	10,80	10,06	9,40	
11000	13,15	17,50	18,15	17,38	16,58	15,69	14,58	13,45	12,46	11,52	10,69	
11500	17,09	22,21	22,57	21,24	19,97	18,65	17,13	15,65	14,37	13,18	12,14	
12000	22,19	28,17	28,06	25,95	24,03	22,15	20,12	18,19	16,56	15,07	13,79	
12500	28,80	35,72	34,87	31,69	28,89	26,29	23,61	21,13	19,07	17,22	15,64	
13000	37,36	45,26	43,30	38,67	34,73	31,19	27,69	24,54	21,95	19,66	17,74	
13500	48,42	57,33	53,76	47,17	41,73	36,98	32,45	28,47	25,24	22,43	20,09	
14000	62,73	72,59	66,73	57,52	50,11	43,82	38,02	33,02	29,01	25,57	22,75	
14500	81,20	91,87	82,78	70,12	60,15	51,90	44,51	38,26	33,31	29,13	25,73	
15000	105,0	116,2	102,6	85,43	72,17	61,43	52,07	44,30	38,23	33,16	29,08	

Таблица 54

P, бар	Температура, К											
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	
168,69	177,75	186,62	195,43	204,14	212,75	221,60	230,17	238,79	247,41	256,03	500	
90,89	95,70	100,46	105,21	109,92	114,53	119,09	123,69	128,25	132,81	137,31	1000	
66,34	69,58	72,79	75,99	79,17	82,34	85,48	88,60	91,70	94,75	97,76	1500	
55,30	57,73	60,13	62,56	64,97	67,36	69,79	72,20	74,60	77,04	79,46	2000	
48,99	50,92	52,86	54,80	56,74	58,67	60,61	62,55	64,49	66,42	68,38	2500	
44,91	46,55	48,16	49,77	51,41	53,02	54,64	56,25	57,88	59,50	61,12	3000	
41,86	43,27	44,68	46,08	47,49	48,89	50,30	51,71	53,11	54,52	55,93	3500	
39,69	40,92	42,16	43,40	44,64	45,88	47,13	48,37	49,61	50,85	52,08	4000	
37,99	39,10	40,22	41,34	42,45	43,55	44,69	45,90	47,13	48,37	49,61	4500	
36,66	37,68	38,68	39,71	40,72	41,75	42,76	43,77	44,79	45,80	46,81	5000	
35,26	36,19	37,12	38,05	38,99	39,93	40,86	41,80	42,73	43,66	44,59	5500	
34,06	34,93	35,79	36,66	37,52	38,38	39,24	40,10	40,97	41,83	42,69	6000	
33,02	33,82	34,62	35,41	36,21	37,00	37,80	38,60	39,40	40,20	41,00	6500	
32,08	32,82	33,57	34,31	35,06	35,81	36,55	37,29	38,04	38,79	39,53	7000	
31,24	31,94	32,63	33,33	34,02	34,73	35,42	36,12	36,81	37,51	38,21	7500	
30,44	31,10	31,76	32,41	33,07	33,72	34,38	35,03	35,69	36,34	37,00	8000	
29,74	30,36	30,98	31,60	32,21	32,83	33,44	34,06	34,67	35,29	35,91	8500	
29,11	29,68	30,26	30,84	31,43	32,01	32,59	33,17	33,75	34,34	34,92	9000	
28,50	29,05	29,60	30,14	30,69	31,24	31,79	32,34	32,88	33,43	33,98	9500	
27,92	28,45	28,97	29,49	30,01	30,52	31,05	31,56	32,09	32,61	33,12	10000	
27,39	27,87	28,37	28,86	29,35	29,84	30,32	30,82	31,31	31,80	32,29	10500	
26,90	27,37	27,82	28,29	28,75	29,21	29,68	30,13	30,59	31,06	31,53	11000	
26,44	26,87	27,31	27,75	28,18	28,63	29,06	29,50	29,93	30,37	30,80	11500	
26,02	26,42	26,84	27,25	27,66	28,07	28,49	28,91	29,31	29,72	30,13	12000	
25,60	25,99	26,38	26,77	27,15	27,54	27,93	28,32	28,71	29,09	29,49	12500	
25,22	25,59	25,95	26,31	26,67	27,04	27,41	27,77	28,13	28,50	28,87	13000	
24,85	25,20	25,53	25,88	26,23	26,58	26,92	27,26	27,60	27,95	28,30	13500	
24,51	24,84	25,15	25,48	25,81	26,12	26,45	26,78	27,09	27,42	27,75	14000	
24,16	24,47	24,77	25,07	25,38	25,69	25,99	26,30	26,60	26,91	27,21	14500	
23,83	24,12	24,40	24,68	24,97	25,26	25,55	25,83	26,12	26,41	26,69	15000	

Таблица 55

P, бар	Температура, К											
	950	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
0,97	0,99	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	1,05	1,06	1,06	1,07	500
1,00	1,02	1,04	1,05	1,06</								

Таблица 56

## Изобарные потенциалы аммиака, ккал/моль

P, бар	Темпера											
	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	3,87	4,67	5,49	6,27	7,02	7,71	8,38	9,06	9,71	10,37	11,02	11,67
1000	3,90	5,01	5,93	6,78	7,63	8,46	9,26	10,03	10,80	11,56	12,30	13,04
1500	4,23	5,37	6,34	7,24	8,13	9,02	9,87	10,70	11,52	12,33	13,12	13,91
2000	4,53	5,71	6,71	7,65	8,58	9,50	10,39	11,25	12,11	12,94	13,77	14,60
2500	4,84	6,05	7,07	8,04	8,99	9,94	10,85	11,74	12,62	13,49	14,34	15,19
3000	5,15	6,37	7,42	8,40	9,38	10,35	11,28	12,20	13,10	13,98	14,86	15,73
3500	5,45	6,69	7,76	8,76	9,76	10,74	11,69	12,62	13,54	14,45	15,34	16,23
4000	5,74	7,00	8,09	9,10	10,12	11,12	12,08	13,03	13,97	14,88	15,79	16,70
4500	6,03	7,31	8,41	9,44	10,47	11,48	12,46	13,42	14,37	15,31	16,23	17,15
5000	6,31	7,61	8,72	9,77	10,81	11,84	12,82	13,80	14,77	15,71	16,65	17,58
5500	6,59	7,90	9,03	10,09	11,14	12,18	13,19	14,18	15,15	16,11	17,06	18,00
6000	6,87	8,19	9,33	10,40	11,47	12,52	13,54	14,54	15,52	16,49	17,45	18,40
6500	7,14	8,48	9,63	10,71	11,79	12,85	13,88	14,89	15,88	16,86	17,82	18,79
7000	7,41	8,76	9,92	11,02	12,11	13,18	14,22	15,23	16,24	17,22	18,20	19,17
7500	7,67	9,03	10,21	11,32	12,42	13,49	14,54	15,56	16,58	17,57	18,56	19,54
8000	7,93	9,31	10,50	11,61	12,72	13,81	14,86	15,89	16,92	17,92	18,91	19,90
8500	8,19	9,58	10,78	11,90	13,02	14,12	15,18	16,22	17,24	18,26	19,26	20,25
9000	8,45	9,84	11,05	12,19	13,31	14,42	15,49	16,53	17,57	18,57	19,59	20,60
9500	8,70	10,11	11,33	12,47	13,60	14,71	15,79	16,84	17,88	18,91	19,92	20,93
10 000	8,95	10,37	11,60	12,75	13,88	15,00	16,09	17,15	18,20	19,23	20,25	21,26
10 500	9,20	10,63	11,86	13,02	14,17	15,29	16,38	17,45	18,50	19,54	20,57	21,59
11 000	9,44	10,88	12,13	13,29	14,44	15,58	16,68	17,74	18,80	19,85	20,88	21,91
11 500	9,69	11,13	12,39	13,56	14,72	15,86	16,96	18,03	19,10	20,15	21,19	22,22
12 000	9,93	11,38	12,64	13,82	14,99	16,13	17,24	18,32	19,40	20,45	21,49	22,53
12 500	10,17	11,63	12,90	14,09	15,26	16,41	17,52	18,61	19,68	20,74	21,79	22,83
13 000	10,41	11,88	13,16	14,35	15,52	16,68	17,80	18,89	19,97	21,03	22,08	23,13
13 500	10,64	12,12	13,41	14,61	15,79	16,95	18,07	19,17	20,25	21,32	22,38	23,43
14 000	10,88	12,37	13,66	14,86	16,05	17,21	18,34	19,44	20,53	21,60	22,66	23,72
14 500	11,11	12,61	13,91	15,12	16,31	17,48	18,61	19,71	20,81	21,88	22,94	24,01
15 000	11,34	12,85	14,16	15,37	16,57	17,74	18,87	19,98	21,08	22,16	23,22	24,29

## Молярные объемы двуокиси серы, см³/моль

P, бар	Темпера									
	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950
500	80,14	91,46	102,27	112,68	122,70	133,61	142,53	152,24	162,06	171,67
1000	51,62	56,93	62,14	67,29	72,40	77,46	82,51	87,47	92,43	97,39
1500	45,06	48,57	52,01	55,43	58,80	62,20	65,47	68,76	72,04	75,31
2000	42,89	45,38	47,89	50,37	52,82	55,24	57,65	60,08	62,51	64,91
2500	40,58	42,62	44,63	46,65	48,63	50,60	52,56	54,51	56,43	58,34
3000	38,61	40,34	42,06	43,77	45,45	47,14	48,77	50,44	52,09	53,73
3500	37,25	38,78	40,30	41,79	43,28	44,75	46,22	47,68	49,11	50,52
4000	36,23	37,58	38,95	40,29	41,63	42,94	44,28	45,53	46,81	48,10
4500	35,49	36,70	37,92	39,11	40,28	41,46	42,58	43,75	44,88	46,05
5000	34,78	35,88	36,95	38,02	39,06	40,15	41,18	42,19	43,22	44,25
5500	34,21	35,15	36,08	37,02	37,98	38,89	39,79	40,75	41,71	42,63
6000	33,52	34,37	35,23	36,11	36,96	37,83	38,69	39,55	40,42	41,28
6500	32,90	33,69	34,46	35,21	36,08	36,87	37,67	38,47	39,26	40,05
7000	32,37	33,11	33,86	34,59	35,32	36,06	36,80	37,51	38,24	38,98
7500	31,88	32,56	33,24	33,91	34,59	35,26	35,93	36,60	37,29	37,96
8000	31,43	32,11	32,74	33,36	33,98	34,59	35,21	35,85	36,46	37,09
8500	31,09	31,67	32,25	32,76	33,40	33,98	34,55	35,11	35,68	36,29
9000	30,75	31,27	31,79	32,30	32,84	33,37	33,89	34,45	34,98	35,53
9500	30,45	30,92	31,40	31,89	32,38	32,86	33,35	33,84	34,33	34,82
10 000	30,16	30,61	31,07	31,52	31,97	32,42	32,86	33,32	33,78	34,22
10 500	29,89	30,32	30,74	31,16	31,54	31,95	32,38	32,80	33,22	33,62
11 000	29,63	30,02	30,39	30,75	31,12	31,49	31,87	32,22	32,60	32,98
11 500	29,37	29,73	30,06	30,39	30,72	31,05	31,36	31,70	32,03	32,35
12 000	29,16	29,46	29,75	30,03	30,34	30,62	30,89	31,19	31,49	31,78
12 500	28,93	29,21	29,48	29,74	30,00	30,24	30,51	30,75	31,04	31,29
13 000	28,74	29,01	29,22	29,48	29,67	29,98	30,14	30,36	30,61	30,84
13 500	28,55	28,75	28,95	29,19	29,36	29,54	29,81	30,19	30,38	30,58
14 000	28,37	28,53	28,71	28,89	29,06	29,22	29,38	29,60	29,78	29,94
14 500	28,17	28,31	28,45	28,59	28,75	28,90	29,04	29,19	29,36	29,50
15 000	28,02	28,13	28,24	28,35	28,48	28,59	28,68	28,81	28,93	29,04

## тура, К

P, бар	тура, К										
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
12,33	12,97	13,61	14,25	14,89	15,54	16,18	16,80	17,45	18,08	18,73	500
13,77	14,48	15,20	15,93	16,64	17,36	18,06	18,77	19,48	20,19	20,90	1000
14,68	15,45	16,22	16,98	17,75	18,51	19,26	20,01	20,76	21,52	22,27	1500
15,40	16,20	17,00	17,80	18,60	19,39	20,18	20,96	21,75	22,53	23,32	2000
16,02	16,85	17,67	18,50	19,32	20,14	20,95	21,76	22,57	23,38	24,20	2500
16,58	17,43	18,27	19,12	19,96	20,80	21,64	22,47	23,30	24,13	24,97	3000
17,10	17,96	18,83	19,70	20,55	21,41	22,26	23,11	23,96	24,81	25,66	3500
17,59	18,46	19,34	20,23	21,10	21,98	22,84	23,71	24,57	25,44	26,31	4000
18,05	18,94	19,84	20,73	21,62	22,51	23,39	24,27	25,15	26,03	26,91	4500
18,50	19,40	20,31	21,22	22,12	23,02	23,91	24,81	25,70	26,59	27,48	5000
18,92	19,84	20,76	21,68	22,60	23,51	24,41	25,32	26,22	27,12	28,03	5500
19,34	20,27	21,20	22,13	23,05	23,98	24,89	25,81	26,72	27,64	28,55	6000
19,74	20,68	21,62	22,56	23,49	24,43	25,35	26,28	27,20	28,13	29,05	6500
20,13	21,08	22,02	22,98	23,92	24,86	25,79	26,73	27,66	28,60	29,53	7000
20,51	21,46	22,42	23,38	24,33	25,28	26,22	27,17	28,11	29,05	30,00	7500
20,88	21,84	22,80	23,77	24,73	25,69	26,64	27,59	28,54	29,49	30,44	8000
21,23	22,21	23,18	24,15	25,12	26,09	27,05	28,00	28,96	29,92	30,88	8500
21,59	22,56	23,54	24,52	25,50	26,48	27,44	28,41	29,37	30,34	31,30	9000
21,93	22,92	23,90	24,89	25,87	26,85	27,82	28,80	29,77	30,74	31,72	9500
22,27	23,26	24,25	25,25	26,24	27,22	28,20	29,18	30,16	31,14	32,12	10 000
22,60	23,60	24,59	25,60	26,59	27,58	28,57	29,57	30,54	31,52	32,51	10 500
22,92	23,92	24,93	25,94	26,94	27,94	28,93	29,93	30,91	31,90	32,89	11 000
23,24	24,25	25,26	26,27	27,27	28,28	29,28	30,28	31,27	32,26	33,26	11 500
23,55	24,57	25,58	26,60	27,61	28,62	29,62	30,62	31,62	32,62	33,62	12 000
23,86	24,88	25,90	26,92	27,94	28,95	29,96	30,96	31,97	32,97	33,97	12 500
24,17	25,19	26,21	27,24	28,26	29,28	30,29	31,30	32,31	33,32	34,33	13 000
24,46	25,49	26,52	27,55	28,58	29,60	30,61	31,62	32,63	33,65	34,67	13 500
24,76	25,79	26,82	27,86	28,89	29,91	30,93	31,94	32,97	33,99	35,00	14 000
25,05	26,09	27,12	28,16	29,19	30,22	31,24	32,27	33,29	34,31	35,33	14 500
25,34	26,38	27,42	28,46	29,49	30,53	31,55	32,57	33,60	34,63	35,66	15 000

Таблица 57

## тура, К

P, бар	тура, К										
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
181,19	190,80	200,22	209,53	218,84	228,05	237,40	246,47	255,59	264,71	273,83	500
102,34	107,20	112,11	117,01	121,92	126,78	131,59	136,44	141,20	145,96	150,61	1000</

P, бар	Темпера тура, К										P, бар											
	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950		1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
500	0,40	0,53	0,63	0,72	0,79	0,84	0,88	0,92	0,95	0,98	1,00	1,02	1,04	1,05	1,07	1,08	1,09	1,10	1,11	1,12	1,13	500
1000	0,42	0,56	0,67	0,78	0,86	0,93	0,98	1,02	1,05	1,08	1,11	1,13	1,15	1,17	1,18	1,20	1,21	1,22	1,23	1,24	1,25	1000
1500	0,50	0,66	0,79	0,90	1,00	1,07	1,12	1,16	1,20	1,23	1,26	1,28	1,30	1,32	1,33	1,35	1,36	1,36	1,37	1,38	1,39	1500
2000	0,63	0,82	0,97	1,10	1,20	1,28	1,33	1,37	1,40	1,43	1,46	1,47	1,49	1,51	1,52	1,53	1,54	1,54	1,55	1,55	1,56	2000
2500	0,83	1,06	1,23	1,38	1,48	1,56	1,61	1,64	1,67	1,69	1,71	1,72	1,73	1,74	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,76	2500
3000	1,11	1,39	1,58	1,74	1,85	1,92	1,96	1,98	1,99	2,00	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01	2,00	1,99	1,99	1,98	1,98	1,98	3000
3500	1,50	1,83	2,05	2,22	2,33	2,38	2,40	2,40	2,40	2,38	2,38	2,36	2,35	2,34	2,32	2,31	2,30	2,28	2,26	2,25	2,24	3500
4000	2,04	2,44	2,67	2,83	2,92	2,96	2,95	2,92	2,89	2,85	2,82	2,78	2,75	2,72	2,69	2,67	2,64	2,60	2,58	2,55	2,53	4000
4500	2,79	3,25	3,49	3,63	3,69	3,69	3,63	3,56	3,49	3,41	3,35	3,28	3,23	3,17	3,12	3,08	3,03	2,98	2,94	2,90	2,86	4500
5000	3,84	4,35	4,57	4,67	4,67	4,61	4,47	4,34	4,21	4,08	3,98	3,87	3,78	3,70	3,62	3,55	3,48	3,40	3,35	3,29	3,24	5000
5500	5,29	5,84	5,99	6,01	5,92	5,75	5,51	5,29	5,08	4,88	4,73	4,56	4,43	4,30	4,19	4,09	3,99	3,89	3,81	3,73	3,65	5500
6000	7,29	7,82	7,85	7,73	7,48	7,16	6,79	6,45	6,13	5,84	5,61	5,38	5,18	5,01	4,85	4,71	4,57	4,44	4,33	4,22	4,13	6000
6500	10,0	10,5	10,3	9,92	9,45	8,92	8,35	7,84	7,38	6,97	6,65	6,32	6,06	5,81	5,60	5,41	5,23	5,06	4,91	4,77	4,66	6500
7000	13,8	14,0	13,4	12,7	11,9	11,1	10,3	9,52	8,88	8,31	7,87	7,42	7,07	6,74	6,46	6,21	5,98	5,75	5,57	5,39	5,24	7000
7500	18,9	18,7	17,6	16,3	15,0	13,8	12,6	11,6	10,7	9,89	9,29	8,71	8,24	7,81	7,44	7,12	6,82	6,53	6,30	6,07	5,88	7500
8000	26,0	25,0	22,9	20,9	18,9	17,1	15,4	14,0	12,8	11,8	11,0	10,2	9,58	9,03	8,56	8,15	7,76	7,41	7,11	6,83	6,60	8000
8500	35,6	33,3	29,8	26,6	23,8	21,2	18,8	16,9	15,3	14,0	13,0	11,9	11,1	10,4	9,83	9,31	8,83	8,39	8,02	7,68	7,38	8500
9000	48,8	44,4	38,8	34,0	29,8	26,2	23,0	20,5	18,3	16,6	15,2	13,9	12,9	12,0	11,3	10,6	10,0	9,48	9,03	8,61	8,25	9000
9500	66,8	59,7	50,5	43,4	37,4	32,4	28,1	24,7	21,9	19,6	17,8	16,2	15,0	13,8	12,9	12,1	11,4	10,7	10,1	9,64	9,21	9500
10 000	91,3	78,6	65,6	55,2	46,8	40,0	34,2	29,7	26,1	23,2	20,9	18,9	17,3	15,9	14,7	13,7	12,9	12,1	11,4	10,8	10,3	10 000
10 500	125	104	85,2	70,3	56,6	49,3	41,6	35,8	31,1	27,3	24,5	21,5	20,0	18,2	16,8	15,6	14,5	13,6	12,8	12,0	11,4	10 500
11 000	170	139	110	89,3	73,2	60,6	50,6	43,1	37,0	32,2	28,6	25,5	23,0	20,9	19,2	17,7	16,4	15,2	14,3	13,4	12,7	11 000
11 500	232	184	143	113	91,4	74,5	61,4	52,1	43,9	37,9	33,4	29,5	26,5	23,9	21,8	20,0	18,4	17,0	15,9	14,9	14,0	11 500
12 000	316	243	185	144	114	91,5	74,3	62,7	52,0	44,5	38,8	34,1	30,4	27,3	24,7	22,6	20,7	19,0	17,7	16,5	15,5	12 000
12 500	430	322	239	182	142	112	89,8	74,7	61,5	52,1	45,1	39,3	34,8	31,1	28,0	25,4	23,2	21,2	19,7	18,3	17,1	12 500
13 000	586	425	308	230	176	137	108	89,2	72,7	61,0	52,4	45,3	39,8	35,3	31,7	28,6	26,0	23,7	21,9	20,3	18,9	13 000
13 500	796	562	397	290	218	168	131	106	85,8	71,3	60,8	52,1	45,5	40,1	35,8	32,2	29,1	26,4	24,3	22,4	20,8	13 500
14 000	1080	741	512	367	271	205	158	127	101	83,3	70,3	59,9	52,0	45,5	40,3	36,1	32,5	29,3	26,9	24,7	22,8	14 000
14 500	1470	976	658	464	335	249	190	151	119	97,1	81,3	68,7	59,2	51,5	45,4	40,4	36,2	32,5	29,7	27,1	25,0	14 500
15 000	1990	1280	845	583	414	304	227	179	140	113	93,8	78,6	67,3	58,2	51,0	45,1	40,3	36,0	32,7	29,8	27,4	15 000

P, бар	Темпера тура, К										P, бар											
	500	550	600	650	700	750	800	850	900	950		1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500
500	5,26	6,10	6,68	7,60	8,32	9,00	9,68	10,36	11,02	11,69	12,35	13,01	13,67	14,31	14,98	15,63	16,28	16,93	17,58	18,23	18,89	500
1000	6,00	6,92	7,77	8,60	9,40	10,18	10,94	11,70	12,44	13,18	13,93	14,66	15,40	16,14	16,87	17,61	18,34	19,06	19,79	20,52	21,26	1000
1500	6,57	7,53	8,44	9,31	10,17	11,00	11,81	12,61	13,40	14,20	14,99	15,77	16,56	17,34	18,12	18,91	19,68	20,45	21,23	22,00	22,78	1500
2000	7,09	8,09	9,03	9,94	10,83	11,70	12,54	13,37	14,20	15,02	15,85	16,67	17,49	18,31	19,12	19,94	20,75	21,55	22,36	23,17	23,98	2000
2500	7,59	8,62	9,58	10,52	11,43	12,32	13,19	14,05	14,91	15,76	16,61	17,45	18,30	19,14	19,98	20,83	21,66	22,49	23,33	24,16	25,00	2500
3000	8,06	9,11	10,10	11,06	11,99	12,91	13,80	14,68	15,55	16,42	17,30	18,16	19,03	19,90	20,76	21,62	22,48	23,33	24,19	25,04	25,90	3000
3500	8,51	9,58	10,59	11,57	12,52	13,46	14,36	15,26	16,16	17,04	17,94	18,82	19,71	20,59	21,47	22,35	23,23	24,10	24,98	25,85	26,72	3500
4000	8,95	10,04	11,06	12,06	13,03	13,98	14,90	15,82	16,73	17,63	18,54	19,44	20,34	21,24	22,14	23,04	23,93	24,82	25,71	26,60	27,49	4000
4500	9,38	10,48	11,52	12,53	13,52	14,48	15,42	16,35	17,28	18,19	19,12	20,03	20,95	21,86	22,77	23,69	24,59	25,49	26,40	27,30	28,21	4500
5000	9,80	10,92	11,97	12,99	13,99	14,97	15,92	16,87	17,80	18,73	19,67	20,60	21,53	22,45	23,38	24,30	25,22	26,14	27,06	27,97	28,89	5000
5500	10,21	11,34	12,40	13,44	14,45	15,44	16,40	17,36	18,31	19,25	20,20	21,14	22,08	23,02	23,96	24,89	25,82	26,75	27,68	28,61	29,54	5500
6000	10,62	11,76	12,83	13,88	14,90	15,90	16,87	17,84	18,80	19,75	20,72	21,66	22,61	23,56	24,51	25,46	26,40	27,34	28,28	29,22	30,16	6000
6500	11,01	12,16	13,24	14,30	15,34	16,35	17,33	18,31	19,28	20,24	21,21	22,17	23,13	24,09	25,04	26,00	26,94	27,90	28,85	29,80	30,76	6500
7000	11,40	12,56	13,65	14,72	15,76	16,78	17,78	18,76	19,74	20,71	21,69	22,66	23,63	24,60	25,56	26,53	27,49	28,44	29,41	30,36	31,33	7000
7500	11,79	12,95	14,05	15,13	16,18	17,21	18,21	19,20	20,19	21,17	22,16	23,13	24,11	25,09	26,06	27,04	28,01	28,97	29,94	30,91	31,88	7500
8000	12,17	13,34	14,45	15,53	16,59	17,63	18,64	19,64	20,63	21,62	22,62	23,60	24,59	25,57	26,55	27,54	28,51	29,48	30,46	31,43	32,41	8000
8500	12,54	13,72	14,84	15,93	16,99	18,04	19,05	20,06	21,06	22,06	23,06	24,05	25,05	26,03	27,02	28,02	29,00	29,98	30,96	31,94	32,93	8500
9000	12,91	14,10	15,22	16,32	17,39	18,44	19,46	20,48	21,48	22,49	23,50	24,49	25,49	26,49	27,49	28,48	29,48	30,46	31,45	32,44	33,43	9000
9500	13,27	14,47	15,60	16,70	17,78	18,83	19,86	20,88	21,90	22,91	23,92	24,92	25,93	26,94	27,94	28,94	29,94	30,94	31,93	32,92	33,92	9500
10 000	13,64	14,84	15,97	17,08	18,16	19,22	20,26	21,29	22,31	23,32	24,34	25,35	26,36	27,37	28,38	29,39	30,39	31,39	32,39	33,39	34,39	10 000
10 500	14,00	15,20	16,34	17,45	18,54	19,61	20,65	21,68	22,71	23,72	24,75	25,76	26,78	27,80	28,81	29,82	30,83	31,83	32,84	33,84	34,85	10 500
11 000	14,35	15,56	16,70	17,82	18,92	19,99	21,03	22,08	23,10	24,12	25,16	26,17	27,20	28,21	29,23	30,25	31,26	32,27	33,28	34,29	35,30	11 000
11 500	14,70	15,92	17,06	18,19	19,29	20,36	21,41	22,47	23,48	24,51	25,55	26,57	27,60	28,62	29,64	30,67						

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Изд-во стандартов, 1975. 552 с.
2. Андерсон Дж. М. Удельный объем и фугитивность воды.— В кн.: Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М., «Мир», 1970, с. 529—531.
3. Антанович А. А. Исследование термодинамических свойств газообразного азота при высоких давлениях и температурах. Автореф. канд. дис. М., 1975. 18 с.
4. Антанович А. А., Плотников М. А., Савельев Г. Я. Термодинамические свойства азота при высоких давлениях.— Ж. прикл. механики и техн. физики, 1969, № 3, 99—108.
5. Бриджмен П. Новейшие работы в области высоких давлений. М., Изд-во иностр. лит., 1948. 300 с.
6. Варафтик Н. Б. Справочник по физическим свойствам газов и жидкостей. М., «Наука», 1972. 720 с.
7. Бассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966. 375 с.
8. Вукалович М. П., Алтунин В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965. 455 с.
9. Вукалович М. П., Новиков П. Н. Уравнения состояния реальных газов. М., Госэнергоиздат, 1948. 340 с.
10. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. М., «Химия», 1969. 427 с.
11. Горбачев С. В. Газы под высоким давлением (пособие по курсу физ. химии). М., Мин-во высш. и среднего спец. образования, 1971. 44 с.
12. Доливо-Добровольский В. В. Термодинамический расчет реакций метаморфизма с участием воды и уголекислоты.— В кн.: Региональный метаморфизм докембрийских формаций СССР. М.—Л., 1965, с. 3—20.
13. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах. М., «Недра», 1972. 375 с.
14. Есельсон Б. Н. и др. Свойства жидкого и твердого водорода. М., Изд-во стандартов, 1969. 136 с.
15. Загорученко В. А., Журавлев А. М. Опорные значения удельных объемов метана.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2. М., 1970, с. 133—139.
16. Зыков Н. А., Севастьянов Р. М. Материалы к расчету газодинамических установок с высокими параметрами торможения азота.— Труды ЦАГИ, Вып. 1329. 1971. 105 с.
17. Зыков Н. А., Севастьянов Р. М. Термодинамические функции плотного газа.— Теплофизика высоких температур, 1974, 12, № 1, с. 64—69.
18. Зыков Н. А., Севастьянов Р. М. Термодинамические свойства азота в интервале температур от 300 до 1300°К и давлений от 1000 до 12 000 бар.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 8. М., 1975, с. 222—233.
19. Кадик А. А., Лебедев Е. Б., Хитаров Н. И. Вода в магматических расплавах. М., «Наука», 1971. 267 с.
20. Казарновский Я. С., Карапетьянц М. Х. Термодинамические свойства сжатого аммиака.— Ж. физ. химии, 1943, 17, № 3, с. 172—186.
21. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., «Химия», 1975. 584 с.
22. Карпов И. К., Кашиц С. А. Новые значения  $Z_p - Z_{p=1}$  для  $\text{CO}_2$  (g) в интервале 20—1000°С и 10—600 бар.— Геология рудн. месторождений, 1968, 10, № 1, с. 115—117.

23. Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д. Константы для термодинамических расчетов в геохимии. М., «Наука», 1968. 143 с.
24. Карпов И. К., Киселев А. И., Летников Ф. А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск, Изд-во СО АН СССР, 1971. 386 с.
25. Кеннеди Дж. К., Холсер У. Т. Соотношения между давлением, объемом и температурой и фазовые равновесия для воды и двуокиси углерода.— В кн.: Справочник физических констант горных пород. М., «Мир», 1969, с. 343—354.
26. Киреев В. А. Курс физической химии. Изд. 3-е. М., «Химия», 1975. 775 с.
27. Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и поствагматических процессах.— Геология рудн. месторождений, 1962, № 5, с. 3—12.
28. Кудашев В. И., Сердюк Л. С. Относительный метод корреляции и экстраполяции экспериментальных данных для реальных газов.— Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 5, с. 906—912.
29. Малков М. П. Справочник по физико-техническим основам криогеники. М., «Энергия», 1973. 392 с.
30. Малков М. П., Данилов И. Б., Зельдович А. Г., Фрадкин А. Б. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения. М.—Л., Энергоиздат, 1963. 416 с.
31. Манжелей В. Г., Чаусов Г. П., Толкачев А. М. Плотность отвердевших неона, криптона, ксенона, аммиака, метана, водорода в равновесии с паром.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 9. М., Изд-во стандартов, 1976, с. 28—39.
32. Маракушев А. А. Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., «Наука», 1968. 210 с.
33. Маракушев А. А., Перчук Л. Л. Термодинамическая модель флюидного режима Земли.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. 4. М., 1974, с. 102—130.
34. Масленникова В. Я., Гаврилов С. Д., Циклис Д. С. Термодинамические свойства водорода и гелия при высоких давлениях.— Ж. физ. химии, 1975, 49, № 9, с. 2435—2437.
35. Международная конференция по физике и технике высоких давлений. (Тезисы докл.). М., «Наука», 1975. 244 с.
36. Мейсон Э., Сперлинг Т. Виральное уравнение состояния. М., «Мир», 1972. 280 с.
37. Мельник Ю. П. Термодинамические свойства сжатых газов и некоторые особенности метаморфических реакций с участием воды и двуокиси углерода.— Геохимия, 1972, № 6, с. 654—662.
38. Мельник Ю. П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. К., «Наук. думка», 1972. 196 с.
39. Мельник Ю. П. Физико-химические условия образования докембрийских железистых кварцитов. К., «Наук. думка», 1973. 288 с.
40. Мельник Ю. П. Фугитивность газов при высоких  $T$  и  $P$ : модификация принципа соответственных состояний. М., 1975. 166 с. (Тезисы V Международной конференции по физике и технике высоких давлений).
41. Мельник Ю. П. О влиянии давления на метаморфические реакции с участием воды и углекислоты.— В кн.: Термодинамический режим метаморфизма. Л., «Наука», 1976, с. 86—97.
42. Николаев В. А., Доливо-Добровольский В. В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. М., Гостеолтехиздат, 1961. 338 с.
43. Перчук Л. Л. Термодинамический режим глубинного петрогенезиса. М., «Наука», 1973. 318 с.
44. Перчук Л. Л., Карпов И. К. Термодинамические свойства углекислого газа при  $100 \leq P \leq 10\,000$  бар и  $100 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ .— В кн.: Очерки физико-химической петрологии. Вып. 5. М., «Наука», 1975, с. 221—234.
45. Природа метаморфизма. Под ред. У. С. Питчер, Г. У. Флинн. М., «Мир», 1967. 376 с.
46. Плотников М. А., Человский А. В., Чернявская Р. А. Применение метода молекулярной динамики к определению термодинамических свойств плотных газов. Определение плотности азота при давлениях 10—20 кбар и температурах 250—800°K.— Теплофизика высоких температур. 1974, 12, № 1, с. 53—58.

47. Плотников М. А., Чернявская Р. А., Шмелева А. Ф. Об определении термодинамических свойств газов при давлениях свыше 10—15 кбар.— Физика горения и взрыва, 1970, 6, № 3, с. 263—267.
48. Поляков Е. В., Циклис Д. С. Мольные объемы и термодинамические свойства аргона при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C.— Ж. физ. химии, 1967, 41, № 9, с. 2370—2373.
49. Поляков Е. В., Циклис Д. С. Корреляция мольных объемов азота и его термодинамические свойства.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2. М., 1970, с. 11—21.
50. Поляков Е. В., Циклис Д. С. Мольные объемы и термодинамические свойства аргона при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2. М., 1970, с. 102—106.
51. Попова С. В., Бенделиани Н. А. Высокие давления. М., «Наука», 1974. 168 с.
52. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л., «Химия», 1971. 702 с.
53. Рыженко Б. Н., Волков В. П. Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений.— Геохимия, 1971, № 7, с. 760—773.
54. Семеновко Н. П. Метаморфизм подвижных зон. К., «Наук. думка», 1966. 298 с.
55. Сердюк Л. С. Термодинамические свойства параводорода при температурах до 1500°K и давлениях до 5000 бар.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 2. М., 1970, с. 39—54.
56. Справочник азотчика. Под ред. Е. Я. Мельникова. М., «Химия», 1967. 445 с.
57. Таблицы физических величин (справочник). Под ред. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976. 1006 с.
58. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. Под ред. В. А. Рабиновича. М., Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
59. Термодинамический режим метаморфизма. Под ред. Т. О. Кратца. Л., «Наука», 1976. 340 с.
60. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. Отв. ред. Глушко В. П. М., Изд-во АН СССР, 1962. 916 с.
61. Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Д. Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., Изд-во иностр. лит., 1962. 414 с.
62. Фации метаморфизма. Под ред. В. С. Соболева. М., «Недра», 1970. 432 с.
63. Хитаров Н. И., Малинин С. Д. О равновесных фазовых отношениях в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ .— Геохимия, 1958, № 7, с. 678—679.
64. Циклис Д. С. Сжимаемость аммиака при давлениях до 10 000 атм.— ДАН СССР, 1953, 91, № 4, с. 889—890.
65. Циклис Д. С. К вопросу об уравнении состояния сильно сжатых газов.— Ж. физ. химии, 1969, 43, № 3, с. 740—742.
66. Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., «Химия», 1976. 432 с.
67. Циклис Д. С., Куликова А. И. Определение сжимаемости кислорода при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C.— Ж. физ. химии, 1965, 39, № 7, с. 1752—1756.
68. Циклис Д. С., Ленищ Л. Р., Циммерман С. С. Термодинамические свойства двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах.— Ж. физ. химии, 1970, 44, № 10, с. 2486—2489.
69. Циклис Д. С., Ленищ Л. Р., Циммерман С. С. Измерение и расчет мольных объемов двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 3. М., 1971, с. 130—136.
70. Циклис Д. С., Ленищ Л. Р., Циммерман С. С. Мольные объемы и термодинамические свойства метана при высоких давлениях и температурах.— ДАН СССР, 1971, 198, № 2, с. 384—386.
71. Циклис Д. С., Ленищ Л. Р., Циммерман С. С. Термодинамические свойства двуокиси углерода при высоких давлениях и температурах.— В кн.: Теплофизические свойства веществ и материалов.— Вып. 3. М., 1971, с. 137—143.
72. Циклис Д. С., Ленищ Л. Р., Циммерман С. С. Измерение сжимаемости и расчет мольных объемов и термодинамических свойств метана при сверхвысоких

- давлениях.— В кн.: Теплофизические свойства газов. М., «Наука», 1973 с. 122—124.
73. Циклис Д. С., Масленникова В. Я., Гаврилов С. Д. и др. Мольные объемы и уравнение состояния молекулярного водорода при высоких давлениях.— ДАН СССР, 1975, 220, № 6, с. 1384—1386.
  74. Циклис Д. С., Поляков Е. В. Измерение сжимаемости газов методом вытеснения. Сжимаемость азота при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C.— ДАН СССР, 1967, 176, № 2, с. 308—311.
  75. Циклис Д. С., Поляков Е. В. Термодинамические свойства азота при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C.— Ж. физ. химии, 1967, 41, вып. 12, с. 3145.
  76. Циклис Д. С., Поляков Е. В. Измерение сжимаемости газов методом вытеснения. Сжимаемость азота при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C.— В кн.: Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы. М., 1969, с. 146—153.
  77. Циклис Д. С., Семенова А. И., Циммерман С. С. Мольные объемы и термодинамические свойства аммиака при высоких давлениях.— Ж. физ. химии, 1974, 48, № 1, с. 184—185.
  78. Циммерман С. С. Уравнение состояния аммиака в широких интервалах давлений.— Ж. физ. химии, 1974, 48, № 7, с. 1859—1860.
  79. Хлестов В. В. Флюидный режим земной коры и мантии.— В кн.: Геодинамические исследования. М., 1975, № 3, с. 87—122.
  80. Шмонов В. М., Шмулович К. И. Мольные объемы и уравнение состояния  $\text{CO}_2$  в интервале 100—1000°C и 2000—10 000 бар.— ДАН СССР. Сер. геол., 1975, 217, № 4, с. 935—938.
  81. Шмулович К. И., Шмонов В. М. Коэффициенты летучести (фугитивности)  $\text{CO}_2$  от 1,0132 до 10 000 бар и от 450° до 1300°K.— Геохимия, 1975, № 4, с. 551—555.
  82. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л. Гидрометеониздат, 1975. 280 с.
  83. Anderson G. M. The calculated fugacity of water to 1000°C and 10 000 bars.— Geochim. et cosmochim. acta, 1964, 28, N 5, p. 713—717.
  84. Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. The specific volume of water in the range 1000 to 8900 bars, 20° to 900°C.— Amer. J. Sci. Schairer Vol., 1969, 267—A, p. 70—96.
  85. Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10 000 bars.— Geol. Soc. Amer. Spec. Papers, 1969, N 132. 96 p.
  86. Date K. Studies on the P-V-T relations of fluids at high pressure. I. The compressibility of ammonia.— Rev. Phys. Chem. Jap., 1973, 43, N 1, p. 1—16.
  87. Deffet L., Lialine L., Ficks F. La compressibilité du methane jusqua 3000 kg/cm<sup>2</sup>.— Ind. Chem. Belge, 1964, 29, N 9, p. 879—888.
  88. Din F. Thermodynamic functions of gases. London, 1956—1961. 1—3.
  89. Fisher J. R., Zen E.-An. Thermochemical calculations from hydrothermal phase equilibrium data and the free energy of  $\text{H}_2\text{O}$ .— Amer. J. Sci., 1971, 270, N 4, p. 297—414.
  90. Holser W. T. Fugacity of water at high temperatures and pressures.— J. Phys. Chem., 1954, 58, N 4, 316—317.
  91. Johnston H. L., White D. Pressure — volume — temperature relations of gaseous normal hydrogen from its boiling point to room temperature and from 0—200 atmospheres.— Trans. ASME, 1952, 72, N 6, p. 785—787.
  92. Juza I. An equation of state for water and steam. Steam tables in the critical region and in the range from 1000 to 100 000 bars.— Rozpr. CSAV TV, 1966, 76, N 1. 143 p.
  93. Juza I., Kmonicek V., Sifner O. Measurements of the specific volume of carbon dioxide in the range of 700 to 4000 b and 50 to 475°C.— Physica, 1965, 31, N 12, p. 1735—1744.
  94. Kang T. L., Hirth L. J., Kobe K. A., Mc Ketta J. J. Pressure — Volume — Temperature properties of Sulfur Dioxide.— J. Chem. and Eng. Data, 1961, 6, N 2, p. 220—226.

95. *Kennedy G. C.* Pressure — Volume — Temp. relations in water at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1950, **248**, N 8, p. 540—564.
96. *Kennedy G. C.* Pressure — Volume — Temperature relations in CO<sub>2</sub> at elevated temperatures and pressures.— *Amer. J. Sci.*, 1954, **25**, N 4, p. 225—229.
97. *Kennedy J. T., Thodos C.* Reduced density correlation for carbon dioxide. Gaseous and liquid states.— *J. Chem. and Eng. Data*, 1960, **5**, N 3, p. 293—297.
98. *Koster H., Franck E. U.* Das spezifische Volumen des Wasser bei hohen Drucken bis 600° und 10 kbar.— *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1969, **73**, N 7, S. 716—722.
99. *Kvalnes H. M., Gaddy V. L.* The compressibility isotherms of methane at pressures to 1000 atmospheres and a temperatures — 70 to 200°.— *Amer. Chem. Soc.* 1931, **53**, N 2, p. 394—399.
100. *Lewis L. C., Fredericks W. I.* Volumetric properties of supercritical hydrogen sulfide.— *J. Chem. and Eng. Data*, 1968, **13**, N 4, p. 482—485.
101. *Lichtblau I. M., Bretton R. H., Dodge B. F.* Compressibility of ammonia and its mixtures with nitrogen and hydrogen.— *Amer. Inst. Chem. Eng. Res. and Devel.*, J., 1964, **10**, N 4, p. 486—490.
102. *Majumdar A., Roy R.* Fugacities and free energies of CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures.— *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1956, **10**, N 5—6, p. 311—315.
103. *Malbrunot P., Yodar B.* Determination experimentale de la densite de l'azote jusqu'a 4000 atm et 1000°C.— *C. r. Acad. Sci.*, 1969, **268**, N 21, B1337—B1340.
104. *Margold K., Frank E. U.* Die Dichte von Chlorwasserstoff bis 400°C und 2000 bar.— *Z. Elektrochem.*, 1962, **66**, N 3, s. 260—266.
105. *Michels A., Lupton J. M., Wassenaar T., de Graaff W.* Isotherms of carbon monoxide between 0°C and 150°C and at pressures up to 3000 atmospheres.— *Physica*, 1952, **18**, N 2 p. 121—127.
106. *Michels A., Wijker H., Wijker Hk.* Isotherms of argon between 0°C and 150°C and pressures up to 2900 atmospheres.— *Physica*, 1949, **15**, N 7, p. 627—633.
107. *Mills R. L., Liebenberg D. H., Bronson J. C.* Sound velocity and the equation of state of N<sub>2</sub> to 22 kbar.— *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, N 3, p. 1198—1204.
108. *Mills R. L., Liebenberg D. H., Bronson J. C.* Melting properties and ultrasonic velocity of nitrogen to 20 kbar.— *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, N 9, p. 4026—4031.
109. *Miskiewicz S.* Naturwiss. Fak. Math. und Naturwiss. Techn Univ. Dokt. diss. Hannover, 1974. 99 s.
110. *Newton R. H.* Activity coefficients of gases.— *Ind. Eng. Chem.*, 1935, **27**, p. 302—306.
111. *Pistorius C. W., Pistorius M. C., Blakey I. P., Admiraal L. I.* Melting curve of ice VII to 200 kbar.— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, N 3, p. 600—603.
112. *Presnall D. C.* Pressure-volume-temperature measurements on hydrogen from 200° to 600°C and up to 1800 atmospheres.— *J. Geophys. Res.* 1969, **74**, p. 6026—6033.
113. *Rice M. H., Walsh J. M.* Equation of state of water to 250 kilobars.— *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, p. 824—830.
114. *Robertson S. L., Babb S. E. Jr.* Isotherms of nitrogen to 400°C and 10 000 bar.— *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, N 10, p. 4560—4564.
115. *Robertson S. L., Babb S. E. Jr.* PVT properties of methane and propene to 10 kbar and 200°.— *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, N 4, p. 1337—1361.
116. *Robertson S. L., Babb S. E. Jr.* Isotherms of carbon monoxide to 10 kbar and 300°C.— *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, N 3, p. 1094—1097.
117. *Robertson S. L., Babb S. E., Scott G. J.* Isotherms of argon to 10 000 bars and 400°C.— *J. Chem. Phys.*, 1969, **50**, N 5, p. 2160—2166.
118. *Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298 K (25 C) and one atmosphere pressure and at higher temperatures.— *USA Geol. Survey Bull.* 1968, N 1259. 256 p.
119. *Rowlinson J. S., Watson I. D.* The prediction of the thermodynamic properties of fluids and fluid mixtures — I. The principle of corresponding states and its extensions.— *Chem. Eng. Sci.*, 1969, **24**, N 10, p. 1565—1574.
120. *Shaw H. R., Wones D. R.* Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0° and 1000°C, for pressures to 3000 atm.— *Amer. J. Sci.*, 1964, **262**, N 7, p. 918—930.
121. *Tait P.* Report on some of the properties of water, 47, 1888.

## SUMMARY

The monograph deals with present-day data on the state and properties of individual gases, at high temperatures and pressures.

The experimental measurements and theoretical calculations showed that properties of strongly compressed gases (density, viscosity, compressibility, structural ordering etc.) are close to the properties of liquids. Under conditions of amphibolite and granulite facies of metamorphism, crystallization of granite fusions and migmatite formation (1000-1200 K, P up to 10-12 kbar) the density of main components of the fluid, except H<sub>2</sub>, is within the limits of 0.4—1.3 g/cm<sup>3</sup>, the density of pure water being about 0.9 g/cm<sup>3</sup>. With a pressure rise the differences in density of compressed gas and solid phase in the «fusion» line decrease as well. So, near the triple point at the atmospheric pressure and T-63 · 15 K ΔV<sub>fus</sub> of nitrogen is 2.8 cm<sup>3</sup>/mol (the volume increases by ~ 9.5%) and at P-20-22 kbar and T-275-300 K ΔV is only 0.35 cm<sup>3</sup>/mol (the volume increases by 1.6%), the density of compressed gas reaches 1.30-1.32 g/cm<sup>3</sup>. Compressibilities of gases at high parameters are also considered in detail. The data on position of P-T-curves for gas-solid phase are generalized, different ways of manifesting deviation of properties of real gases from those of ideal gas are discussed.

At pressures above 1-2 kbar most known equations of gas state cannot be applied, therefore various empirical and semiempirical expressions are used which often contain numerous correction coefficients determined from the experimental data. At pressures of 3-12 kbar and temperatures up to 700—800 K a simple Tait equation is often used for description of the experimental data. Its accuracy increases considerably if temperature dependence of its constants is known. However extrapolation according to this equation yields considerable errors.

The principle of the corresponding states is often used to estimate approximately compressibility and fugacity of gases. From the known diagrams presented in the works by R. Newton, R. Read, T. Scherwood and others it is possible to find values of the compressibility factors (Z) and fugacity coefficients (γ) with an error up to 5-10% at reduced pressures (π) up to 40-100. In 1972 the author suggested a modified form to express the dependences for the principle of the corresponding states and plotted the lg γ—π diagram at π-50-500 and τ-1.5-30.0. The obtained isotherms lg γ = f(π)<sub>τ = const</sub> proved to be close to straight lines. Comparison of the found from this diagram predicted values for γ of the most known gasses (P up to 10 kbar, T up to 1500 K) with the recently published experimental data (in particular, K. I. Shmulovich's measurements of V<sub>CO<sub>2</sub></sub> at P up to 8.5 kbar and T up to 1300 K) showed that the difference is not higher than 5-10%.

The main part of the monograph deals with generalization and critical analysis of present-day experimental P-V-T data of individual gases at pressures above 500-1000 bar and temperatures above 350-400 K. Two values were chiefly compared: the correction function (α) : α = V<sub>experim</sub> - V<sub>ideal</sub> and fugacity coefficient (γ).

$$\lg \gamma = \frac{\int_1^P \alpha \cdot dP}{R \cdot T}$$

This resulted in selecting most significant experimental data which were then greed between each other and if necessary were smoothed.

Different types of extrapolation and prediction were used to find thermodynamic characteristics of gases beyond the experimentally studied P-T-range. The graphical extrapolation of curves for  $\alpha = f(P)$  up to 15 kbar and  $\alpha = f(T)$  up to 1500 K was applied for those gases which were studied experimentally at sufficiently high pressures (usually at P up to 6-10 kbar and T up to 673 K). The principle of the corresponding states  $\alpha-\pi$  diagrams plotted on the basis of rather accurate experimental or theoretical data for basic substances  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  was used for less studied gases.

The obtained predicted estimations were then corrected for certain experimental measurements. Nitrogen was the basic substance when calculating methane, oxygen, argon and carbon monoxide; and carbon dioxide was the basic substance when calculating properties of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{HCl}$ .

In the end, the recommended values of mole volumes ( $V$ ), fugacity coefficients ( $\gamma$ ) and Gibbs energies ( $\Delta G_p$ ) were determined for twelve most distributed natural gases, such as Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  within a range of 400-1500 K and 500-15 000 bar (a step being 500 bar). The results are presented as tables.

The data for  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  are considered to be most accurate because they are based on experimental and theoretical findings of various authors which are in good agreement. The second group consists of the data for Ar,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  including the measurements at P up to 5-10 kbar and moderate temperatures, but for most part of the P-T-range the extrapolated values are given.

The evidence for  $\text{NH}_3$  and acid gases  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{SO}_2$  are the least accurate, because there are almost no experimental data and noncorrected predicted values prevail.

Far as the author's known ledge goes such data of the gas properties at high parameters are first summarized and may be of use for a wide range of specialists in the field of petrology, geochemistry, metallurgy and physical chemistry.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азот 50  
Аммиак 97  
Аргон 38  
Базисное вещество 23  
Ван-дер-ваальсовы силы 12  
Взаимодействие молекул 11  
Вода 87  
Водород 43  
Двуокись серы 102  
Двуокись углерода 75  
Дипольный момент 11  
Изобарный потенциал 15  
Кислород 58  
Корректировочный коэффициент 24  
Коэффициент сжимаемости 8  
Коэффициент фугитивности 15, 25  
Критическая точка 30  
Кривая плавления 9  
Метан  
Нормальная точка кипения 30  
Окись углерода 69  
Ортоводород 43  
Параводород 43  
Плотность газов 8  
Полярность молекул 11  
Потенциал Леннарда-Джонса 13  
Приведенная температура (давление) 20  
Приведенное уравнение состояния 20  
Принцип соответственных состояний 20  
Расслоение газовых смесей 10  
Сероводород 95  
Сжимаемость газов 8  
Сжимаемость жидкостей 9  
Тройная точка 9  
Уравнение Бертло 18  
    Ван-дер-Ваальса 18  
    вириальное 18, 53  
    Дитеричи 18  
    Леннарда — Джонса 13  
    Менделеева — Клапейрона 14  
    Редлиха — Квонга 18  
    Симона 39  
    Тэйта 19  
Фактор сжимаемости 15, 21  
Флюидное состояние 9  
Фугитивность 15  
Характерные точки 32  
Хлористый водород 85  
Энергия Гиббса 15

# ОГЛАВЛЕНИЕ

	Предисловие . . . . .	3
Часть I.	Состояние и свойства газов при высоких температурах и давлениях . . . . .	7
	Газообразное состояние вещества и его особенности . . . . .	7
	Строение и взаимодействие молекул газов . . . . .	11
	Реальные газы . . . . .	14
	Особенности реальных газов . . . . .	14
	Уравнения состояния реальных газов . . . . .	17
	Принцип соответственных состояний и определение свойств реальных газов на его основании . . . . .	20
	Определение факторов сжимаемости . . . . .	21
	Нахождение молярных объемов . . . . .	23
	Нахождение коэффициентов фугитивности . . . . .	25
Часть II.	Экспериментальные и теоретические данные о свойствах реальных газов . . . . .	30
	Основные параметры характерных точек . . . . .	30
	Термодинамические свойства индивидуальных газов при $P = 1$ бар и $T = 298 - 1500$ К . . . . .	33
	Экспериментальные и расчетные данные о сжимаемости и фугитивности газов . . . . .	38
	Аргон — Ar . . . . .	38
	Водород — $H_2$ . . . . .	43
	Азот — $N_2$ . . . . .	50
	Кислород — $O_2$ . . . . .	58
	Метан — $CH_4$ . . . . .	62
	Оксид углерода — CO . . . . .	69
	Двуокись углерода — $CO_2$ . . . . .	75
	Хлористый водород — HCl . . . . .	85
	Вода — $H_2O$ . . . . .	87
	Сероводород — $H_2S$ . . . . .	95
	Аммиак — $NH_3$ . . . . .	97
	Двуокись серы — $SO_2$ . . . . .	102
Часть III.	Молярные объемы, коэффициенты фугитивности и изобарные потенциалы газов при $P = 500 - 15000$ бар и $T = 400 - 1500$ К . . . . .	104
	идеального газа . . . . .	106
	аргона . . . . .	108
	водорода . . . . .	110
	азота . . . . .	114
	кислорода . . . . .	116
	метана . . . . .	120
	оксида углерода . . . . .	122
	двуоксида углерода . . . . .	126
	хлористого водорода . . . . .	128
	воды . . . . .	132
	сероводорода . . . . .	134
	аммиака . . . . .	138
	двуоксида серы . . . . .	140
	Литература . . . . .	144
	Summary . . . . .	149
	Предметный указатель . . . . .	151

2 руб. 10 коп.

2477

„Наукова думка“