

УДК 546.212+533.16

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ N_2-H_2 В БАЗЕ ДАННЫХ ЭПИДИФ

© 2009 г. Л. Р. Фокин, А. Н. Калашников

Объединенный институт высоких температур РАН

Москва, Ижорская ул., 13

E-mail: lfokin@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2008 г.

Рассмотрены принципы организации информационно-вычислительной базы данных ЭПИДИФ. Для бинарной смеси разреженных газов N_2-H_2 выполнена совместная обработка опытных данных о вязкости чистых компонентов и смеси, о коэффициентах взаимной диффузии и термодиффузии. Восстановлены в рамках метода наименьших квадратов девять параметров трех потенциалов Леннарда-Джонса $m-6$ взаимодействия молекул N_2 и H_2 . Рассчитаны таблицы справочных данных рассмотренных транспортных свойств в интервале температур 100–1500 К и концентраций 0–1(0.2). Параметры и их матрица ошибок включены в базу данных ЭПИДИФ.

PACS: 34.20.-b; 51.20.+d

ВВЕДЕНИЕ

Информационно-вычислительная база данных (БД) ЭПИДИФ (ЭПИтаксия и ДИФфузия) более десяти лет функционирует в ОИВТ РАН. БД предназначена для проведения расчетов транспортных свойств смесей разреженных нейтральных газов. Выбор компонентов в БД связан в первую очередь с расчетами газотранспортных процессов в микроэлектронике [1] и процессов в газоздушных трактах энергетических установок [2].

В информационном плане БД ЭПИДИФ является звеном в технологической цепи, которая включает: 1) коллекцию документов о теплофизических свойствах чистых газов и газовых смесей и ее библиографическое сопровождение в виде электронной БД ЭПИБИБ; 2) вычислительный комплекс, позволяющий проводить совместную обработку разнородных опытных данных по транспортным свойствам одновременно для чистых газов и их смесей на основе выбранных параметрических моделей для потенциалов взаимодействия атомов и молекул; 3) собственно БД ЭПИДИФ, обеспечивающую расчет свойств смеси газов заданного состава в заданном интервале температур с оценками доверительных погрешностей результатов.

Современная справочная литература по теплофизическим свойствам газов содержит в основном информацию для чистых веществ [3, 4]. Однако на практике представляют интерес в первую очередь свойства смесей. Смесей газов занимают важное место в природе и технике (космос, атмосфера Земли и планет, процессы газодинамики, тепло- и массообмена в различных областях техники и химических технологий). Даже чистые во-

да и водяной пар в циклах паросиловых установок, строго говоря, не являются чистым веществом, и растворенные в них примеси во многом определяют режим эксплуатации котлов и турбин [5].

Расчеты транспортных свойств в БД ЭПИДИФ базируются на следующих принципах.

1) При относительно невысоких давлениях для расчета транспортных свойств смесей газов используется современный аппарат молекулярно-кинетической теории в рамках парных взаимодействий компонентов [6–8] с применением потенциалов межчастичных взаимодействий. При этом для смеси одноатомных, в частности, инертных газов теория является строгой. Для смеси одноатомных газов с двух- и многоатомными газами и последних между собой расчетные соотношения транспортных свойств теряют свою строгость. Однако, как показывает практика, использование усредненных по ориентациям парных потенциалов взаимодействия $\langle U(R) \rangle$ или интегралов столкновений $\langle \Omega^{(l,s)*}(T^*) \rangle$ позволяет в пределах точности современного эксперимента описывать опытные данные даже для полярных газов [9]. Здесь R – расстояние между центрами масс частиц, T^* – приведенная температура. При расчете теплопроводности двух- и многоатомных газов дополнительно учитывается обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы молекул [8].

В принципе каждое свойство порождает в обратной постановке задачи свой эффективный потенциал [6]. Чтобы минимизировать эти проблемы при разработке БД в совместную обработку не включалась информация о втором вириальном коэффициенте, хотя она фигурирует в БД ЭПИБИБ.

БД ЭПИДИФ рассчитана на работу с сотнями веществ. При проведении массовых расчетов для описания взаимодействий атомов и молекул в БД используется трехпараметрический потенциал Леннарда-Джонса (Л-Дж) $m-6$

$$U(R)/\varepsilon = \left[\left(\frac{d}{R} \right)^m - \left(\frac{d}{R} \right)^6 \right] / C^*(m, 6); \quad (1)$$

$$C^*(m, 6) = \left(\frac{6}{m} \right)^{\frac{6}{m-6}} \left(\frac{m-6}{m} \right),$$

где d – диаметр столкновений, ε – глубина потенциальной ямы, m – показатель отталкивательной ветви потенциала. В отличие от широко распространенной функции Л-Дж 12–6 потенциал (1) позволяет варьировать в широких пределах показатель m от значения $m = 8$, используемого для представления взаимодействий гелия или молекулярного водорода [10], до значений $m = 30-40$, характерных для глобулярных молекул типа CF_4 , WF_6 и т.п. [11]. Таблицы классических интегралов столкновений $\Omega^{(l,s)*}(T^*)$ для потенциалов Л-Дж $m-6$, входящие в расчетные зависимости для транспортных свойств [6, 7] в интервале $m = 8 - \infty$ и приведенных температур $T^* = 0.4-200$, аппроксимированы с помощью алгебраических выражений [12]. Эти зависимости используются в БД. Каждой паре i, j взаимодействующих частиц в БД соответствуют три функции Л-Дж $m-6$ U_{ii} , U_{ij} , U_{jj} с девятью параметрами. В случае взаимодействия полярных молекул между собой или полярных и неполярных молекул эффективные потенциалы и интегралы столкновений включают дополнительные параметры – дипольные моменты и полярности частиц [6, 9, 13].

БД ЭПИДИФ ориентирована в первую очередь на проведение расчетов транспортных свойств газов при температурах выше комнатной, что соответствует, как правило, приведенным температурам $T^* > 1$. В этой области достаточно рассматривать интегралы столкновений в классическом приближении, а квантовые эффекты учитывать в виде малых поправок [6]. В области $T^* > 1$ при расчете свойств большую роль играет отталкивательная ветвь потенциалов, и возможность варьирования показателя m в выражении (1) расширяет перспективы согласования свойств.

Свойства многих газовых систем или вообще не изучены, или исследованы недостаточно полно. В этой ситуации при недостатке информации весьма полезно применение различных эмпирических правил комбинирования или свойств чистых компонентов, или параметров потенциалов взаимодействия для расчета свойств смесей [14]. В то же время их использование снижает возможности согласования опытных данных и моделей. Применение правил комбинирования приводит к заниженным погрешностям рассчитываемых свойств в

области промежуточных концентраций компонентов, чего удается избежать в моделях с индивидуальным потенциалом разнородных взаимодействий [13, 15].

2) При разработке БД ЭПИДИФ особое внимание уделяется данным о коэффициенте взаимной диффузии компонентов (КВД) $D_{ij}(T, x)$ при температуре T концентрации x . Выражения теории для вязкости, теплопроводности, термодиффузии бинарной смеси газов включают одновременно интегралы столкновений как однородных, так и разнородных взаимодействий. И только выражение для КВД в первом приближении теории содержит один интеграл перекрестных взаимодействий $d_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}(T/\varepsilon_{ij})$ компонентов i, j

$$[D_{ij}]_1 = \frac{2.628 \times 10^{-3} \sqrt{T^3 (2\mu)^{-1}}}{p d_{ij}^2 \Omega^{(1,1)*}(T/\varepsilon_{ij})}, \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где $[d_{ij}] = \text{Å}$, $\mu = M_i M_j / (M_i + M_j)$ – приведенная масса компонентов смеси с молекулярными массами M_i и M_j ; p – давление среды, $[p] = \text{атм. физ.}$. Следует отметить, что для ряда систем (смеси инертных и атмосферных газов) опытные данные о КВД известны в широком интервале температур с погрешностью $< 1\%$ и эта информация важна для восстановления потенциала разнородных взаимодействий $U_{ij}(R)$.

3) При разработке БД ЭПИДИФ последовательно используется метод совместной обработки физически разнородных опытных данных. С помощью весового нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) реализуется обратная задача определения параметров \mathbf{a} потенциалов однородных $U(R, \mathbf{a}_{ii})$, $U(R, \mathbf{a}_{jj})$ и разнородных $U(R, \mathbf{a}_{ij})$ взаимодействий для каждой пары компонентов. При этом в минимизируемый МНК-функционал входят одновременно не только свойства смесей газов, но и свойства чистых компонентов. Эта процедура обеспечивает согласование свойств, с одной стороны, и повышает достоверность восстанавливаемых параметров и корреляцию их погрешностей – с другой. В настоящее время для ряда хорошо исследованных газов (аргон, азот и т.д.) разработаны с использованием потенциалов таблицы справочных данных, в частности для набора транспортных свойств [16, 17] в широкой области температур. В этом случае при обобщении свойств в совместную обработку вводятся не исходные, а эти справочные данные со своими оценками погрешностей. Процедура работы с БД включает критический анализ опытных данных и выбор погрешностей, которые в дальнейшем используются при расчете весов точек в МНК. В случае необходимости проводится переоценка погрешностей исходных опытных данных.

В тех случаях, когда о потенциалах межчастичных взаимодействий имеется априорная инфор-

мация, полученная на основе эмпирических оценок, молекулярных спектров или данных о рассеянии атомных и молекулярных пучков, значения диаметра столкновений d и глубины ямы ϵ вводятся как независимые случайные величины в процедуру статистической обработки данных со своими оценками погрешностей.

Результатом статистической обработки опытных данных являются параметры \mathbf{a} потенциалов и их вариационно-ковариационная матрица (матрица ошибок) $D(\mathbf{a})$ параметров соответствующих пар. На диагонали матрицы находятся дисперсии параметров $s^2(a_{ii})$, а вне диагонали — их ковариации $\text{cov}(a_i, a_j)$. Это позволяет проводить расчеты всех транспортных свойств газов и газовых смесей с использованием соотношений молекулярно-кинетической теории в интервале температур и концентраций, с одной стороны, и делать оценки их средних квадратичных погрешностей с помощью линеаризованного правила переноса погрешностей, с другой.

На практике одна из основных предпосылок МНК о случайном характере ошибок никогда не выполняется при обработке реальных опытных тем более разнородных данных. В связи с этим для пересчета линеаризованных оценок средних квадратичных погрешностей свойств $y(T, x, \mathbf{a})$

$$s[y(T, x, \mathbf{a}), D] = \left[\sum_i \sum_j \left(\frac{\partial y}{\partial a_i} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial a_j} \right) \text{cov} a_i a_j \right]^{1/2} \quad (3)$$

к доверительным погрешностям

$$\Delta_p y = t_p s(y) \quad (4)$$

в БД ЭПИДИФ используется единый, отнесенный к $P = 90\%$ -ной вероятности интерквартильный множитель $t_p = 5$, который получен на основе опыта работы с большими массивами теплофизических данных [15, 17]. Этот множитель учитывает статистический разброс всего массива данных и коррелированные отклонения от среднего опытных точек отдельных работ.

При разработке БД последовательно осуществляется принцип воспроизводимости результатов таким образом, что все исходные данные, оценки их погрешностей, аппарат согласования опытных данных, расчета свойств и оценок их погрешностей являются открытыми для пользователя, что в принципе позволяет повторить путь от опытных к справочным данным.

СИСТЕМА N_2-H_2 . ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Ранее в БД были представлены результаты обобщения транспортных свойств газовых смесей водорода с аргоном и водяным паром [18]. Свойства других смесей с водородом можно было рассчитывать с использованием правил комби-

нирования параметров потенциалов с грубой оценкой погрешностей результатов.

Транспортные свойства смесей молекулярных газов N_2-H_2 представляют интерес при моделировании процессов в космосе (атмосфера Титана [19]), газотранспортных процессов в микроэлектронике [1, 20], процессов течения продуктов сгорания ракетных топлив [21], процессов транспорта газа в пористых твердо-окисных электрохимических элементах [22].

В распространенных вычислительных комплексах по транспортным свойствам газов свойства смеси N_2-H_2 рассчитываются с использованием правил комбинирования параметров потенциала Л-Дж 12-6 чистых компонентов [21, 23]. И только в новой версии программы NASA [24] и работе [25] приведены параметры индивидуальных потенциалов пары N_2-H_2 для расчета КВД.

В конце прошлого столетия было проведено обобщение теплофизических свойств разреженных инертных и 11 многоатомных газов и их смесей на основе метода соответственных состояний для интегралов столкновений. При этом в качестве базового вещества выступал аргон [8]. Эти обобщения не содержат молекулярного водорода, по нашему мнению, в связи с тем, что опытным данным по водороду соответствует другой, более мягкий межмолекулярный потенциал по сравнению с потенциалом для Ar и другой класс интегралов столкновений. Только недавно появилось сообщение [26] о разработке индивидуальной системы подобия транспортных свойств смесей H_2 с инертными газами. Кроме того, для системы N_2-H_2 в работе [27] рассчитаны интегралы столкновений $\Omega^{(l,s)}(T^*)$ ($l = 1-5, s = 1-3$) в интервале температур 100–10000 К на основе усредненного по ориентациям потенциала взаимодействий, восстановленного по данным о рассеянии тепловых молекулярных пучков [28]. Однако вопрос о том, в какой степени эти результаты [27, 28] соответствуют совокупности опытных данных о транспортных свойствах рассматриваемой смеси газов, оставался открытым.

Ниже приведена краткая информация о данных, использованных далее при обобщении транспортных свойств смеси N_2-H_2 . Табл. 1 содержит сводку исходных данных о вязкости. В колонке 3 приведены значения мольных долей азота в смеси, в колонке 5 для каждой работы указаны принятые нами погрешности δ , использованные далее в процедуре статистической обработки.

Для чистых азота и водорода основу составляют справочные данные о вязкости газов [17, 32]. Для азота массив данных включает также 1) две реперные точки [29, 30] и рекомендуемое значение [31] при комнатной температуре; 2) две точки при высоких температурах, рассчитанные на основе измерений сечений рассеяния быстрых мо-

Таблица 1. Список исходных данных о вязкости смеси и чистых компонентов $\eta(T, x)$

№	Источник	T, K $x(N_2)$	Число точек	Примечание
1	Таблицы ГСССД 49-83, 1984, [17]	70–2500 1	21	справочные данные, $\delta = 1.5-0.5-2.5\%$
2	Rigden, 1938, [29]	293.15 1	1	метод капилляра, $\delta = 0.2\%$
3	Kurase et al., 1979, [30]	298.15 1	1	метод капилляра, $\delta = 0.2\%$
4	Kestin, Wakeham, 1998, [31]	298 0; 1	2	рекомендуемые данные, $\delta = 0.3-0.4\%$
5	ГСССД P233-87, 1987, [32]	250–1500 0	14	справочные данные, $\delta = 1-0.75-2.5\%$
6	Калинин и др., 1971, [33]	2500–3000 1	2	молекулярные пучки, $\delta = 2\%$
7	Vogel et al., 1984, [34]	297–340	10	метод диска, $\delta = 0.5\%$
8	Guevara et al., 1969, [35]	1102–2128 0	23	метод капилляра, $\delta = 1.5 - 2.5\%$
9	Graham, 1846, [36, 37]	286 0; 0.5; 1	3	метод капилляра, $\delta = 2.5\%$
10	Schmitt, 1909, [38]	287; 374; 456 0–1	21	метод капилляра, 3 изотермы, $\delta = 1.5\%$
11	Trautz, Baumann, 1929, [39]	195–523 0–1	36	метод капилляра, 6 изотерм, $\delta = 2\%$
12	Itterbeek et al., 1947, [40]	291 0–1	15	метод диска, $\delta = 1\%$
13	Itterbeek et al., 1947, [41]	291 0.1–0.6	(9)	метод диска, $\delta = 1\%$
14	Pal, Barua, 1967, [42]	307–478 0–1	35	метод диска, 5 изотерм, $\delta = 1.5\%$, (422 и 478 К: $\delta = 4\%$)
15	Kestin, Yata, 1968, [43]	293; 303 0–1	15	метод диска, 2 изотермы, $\delta = 0.75\%$

лекулярных пучков [33]; 3) новые высокоточные данные о вязкости азота, полученные методом диска в интервале температур 297–340 К [34].

Для водорода в обработку были включены также результаты высокотемпературных измерений Гевары и др. [35], полученные методом капилляра при постоянном расходе газа. Изучению свойств газовых смесей и возможности расчета транспортных свойств смесей с использованием данных о чистых компонентах уделялось внимание начиная с середины XIX века. Грэхэм уже в 1846 г. измерял время истечения определенного объема газа через капилляры по отношению к времени истечения кислорода [36]. Именно эти данные для N_2 , H_2 и эквимольной смеси N_2-H_2 приводятся в International Critical Tables 1929 г. [37]. Эти три точки, пересчитанные на современные данные о вязкости O_2 , были включены в обработку. Для азота и смеси N_2-H_2 в пределах 0.5% (!) они согласуются с обобщающей зависимостью.

В первой половине XX века подробные исследования вязкости газов и газовых смесей, в частности для смеси N_2-H_2 , были выполнены в Германии [38, 39]. Учитывая наблюдаемое систематическое отклонение опытных данных о вязкости газов, полученных Траутцем и соавторами относительно методом капилляра при переменном расходе газа [39], для этих данных была принята погрешность 2%. Новые, более точные измерения вязкости смеси N_2-H_2 выполнены методом колеблющегося диска [40–43]. Однако, как и ранее, интервал исследованных температур не превышает 500 К и рассматриваемые данные о вязкости смеси представляют интерес в первую очередь с точки зрения адекватности описания концентрационной зависимости вязкости $\eta(x)$ на изотермах.

Исследования КВД смеси газов N_2-H_2 имеет давнюю историю. Анализ и обобщение опытных данных до 1969 г. представлены в известном обзоре [44]. Сводка немногочисленных более новых

Таблица 2. Список исходных данных о КВД

№	Источник	T, K $x(N_2)$	Число точек	Примечание
1	Shafer, Corte, Moesta, 1951, [46]	252; 273; 290; 298; 308 0.1–0.85	26	двухколбовый аппарат, данные с графика, $\delta = 6\%$
2	Schafer, Moesta, 1954, [47]	200; 300; 400 0.25	3	диффузионный мост, пористая пробка, $\delta = 3\%$
3	Nettley, 1954, [48]	288 0.13–0.94	10	динамика термодиффузии, $\delta = 6\%$
4	Itterbeek, Nihoul, 1957, [49]	90; 77 0.5	(2)	динамика термодиффузии, $\delta = 6\%$
5	Scott, Cox, 1960, [50]	294–573 0.04	6	диффузионный мост, $\delta = 4\%$
6	Вышенская, Косов, 1962, [51]	293–1083 0.5	14	диффузия в объем через капилляр, $\delta = 5\%$
7	Waldmann, Schmitt, 1961, [52]	293 0.5	1	гребенка капилляров, $\delta = 1.5\%$
8	Ивакин, Суетин, 1964, [53]	289–471 0.5	7	метод Лошмидта, $\delta = 3\%$
9	Heijningen van et al., 1966, [54]	65–295 0.5	5	двухколбовый аппарат, данные с графика, $\delta = 4–1\%$
10	Schneider, Schafer, 1969, [55]	273–1302 0.5	15	диффузионный мост, $\delta = 4–6\%$
11	Nain, Saxena, 1970, [56]	274–365 0.5	5	двухколбовый аппарат, $\delta = 10\%$
12	Carson, Dunlop, 1972, [57]	300 0.065–0.95	11	метод Лошмидта, $\delta = 1\%$
13	Косов, Солоницын, 1974, [58]	297–814 0.5	12	диффузионный мост, гребенка капилляров, $\delta = 4\%$
14	Trengove et al., 1983, [59]	300 0.95	1	двухколбовый аппарат, катарометр, $\delta = 0.5\%$
15	Stallcop, Partridge, 2000, [27]	100–2000 0.95	11	расчет $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ по потенциалу $U(N_2-H_2)$ работы [28], $\delta = 2\%$
16	Matsunaga et al., 2002, [60]	303–453 0.5	6	хроматографический метод анализа состава, $\delta = 5\%$
18	ГСССД 49–83, 1983, [17]	70–2500 1	9	справочные данные по самодиффузии, $\delta = 5–2–4\%$

опытных данных содержится в справочнике Ландольта–Бернштейна 2007 г. [45]. Перечень работ о КВД, использованных нами в процедуре согласования, и их краткие характеристики приведены в табл. 2.

Эти работы условно можно разбить на две группы. К первой относятся исследования температурной зависимости КВД в интервале 65–1300 К [46–51, 53–56, 58, 60], ко второй – концентрационные зависимости $D_T(x)$ [48, 52, 57, 59]. Если иметь в виду, что для потенциала $U(N_2-H_2)$ в первом приближении глубина ямы $\varepsilon_{12} \sim 60$ К, то область исследований КВД в масштабе приведенных температур достигает $T^* = T/\varepsilon_{12} \sim 20$. В то же время горение ряда топлив и течение продуктов

сгорания происходит при $T \leq 3500$ К, т.е. при температурах значительно выше верхней границы экспериментальных исследований КВД рассматриваемой пары. Это порождает необходимость экстраполяции данных в область высоких температур. Зависимость КВД от состава в области комнатных температур четко зафиксирована во всем диапазоне концентраций, в частности для бедных $x(H_2) \rightarrow 0$ (лоренцевых) и богатых $x(H_2) \rightarrow 1$ (квазилоренцевых) смесей с водородом. Отметим, что процессы диффузии газообразных носителей целевых элементов (прекурсоров) в богатые водородные смеси характерны для процессов газозафазной эпитаксии полупроводников [1].

Таблица 3. Список исходных данных о ТДФ

№	Источник	$T_1 - T_2$ T_{cp} , К	$x(\text{H}_2)$, %	Число точек	Примечание
1	Ibbs, 1925, [65]	284–547 $T_{cp} = 387$ К	3–84	7	двухколбовый аппарат, 9 составов, для 5-ой серии – таблица $q(T)_{x(\text{H}_2)} = 32\%$; катарометр, $\delta\alpha_T = 10\%$
2	Ibbs, Underwood, 1927, [66]	283–373 $T_{cp} = 324$ К	5–87	16	двухколбовый аппарат, катарометр, $\delta\alpha_T = 10\%$
3	Ibbs, Grew, Hirst, 1929, [67]	289–83 $T_{cp} = 150$ К	29, 42, 77	3–12 (36)	двухколбовый аппарат, катарометр, таблицы $q(T)_x$, $\delta\alpha_T = 10\%$
4	Grew, Atkins, 1936, [68]	(288–373) 283–123 $T_{cp} = 181$ К	43	5	двухколбовый аппарат, катарометр, таблицы $q(T)_x$, $\delta\alpha_T = 10\%$
5	Waldmann, 1947, [69]	293	5–97	12	диффузионный термоэффект, расчет α_T , $\delta\alpha_T = 10\%$
6	Itterbeek et al., 1947, [41]	292–90 (77, 64, 55) $T_{cp} = 153$ К	39–90	8	совмещенный двухколбовый аппарат и вискозиметр для определения $x(\eta)$, $\delta\alpha_T = 10\%$
7	Itterbeek et al., 1953, [70]	291–90 $T_{cp} = 153$ К	10–75	7	двухколбовый аппарат и акустический интерферометр, $\delta\alpha_T = 10\%$.
8	Nain, Saxena, 1969, [71]	273–374 $T_{cp} = 319$ К	10–70	7	двухколбовый аппарат, таблицы $q(T)_x$, $\delta\alpha_T = 10\%$
9	Farag, Salam, Shahim, 1970, [72]	а) 293–600 $T_{cp} = 410$ К б) 293–1165 $T_{cp} = 730$ К	22, 61, 77	2	двухколбовый аппарат, катарометр, таблицы $q(T)_x$, 2 ветви $q(T)_x$, $\delta\alpha_T = 15\%$
10	Trengove et al., 1983, [59]	300	19, 21, 79, 81	4	двухколбовый аппарат, полупроводниковый катарометр, $\delta\alpha_T = 3\%$

Погрешность большинства опытных данных о КВД оценивается в 2–4%. Среди приведенных в табл. 2 работ особое место занимают исследования, выполненные с высокой точностью ($\delta D < 1\%$) при комнатных температурах (Австралия, университет Аделаиды) [57, 59]. При измерениях КВД некоторые проблемы связаны с определением малых изменений концентраций компонентов. В работах [57, 59] концентрации определяются с помощью высокочувствительных полупроводниковых катарометров. Расхождение опытных данных по КВД для смеси $\text{N}_2 - \text{H}_2$ при 300 К в работах [57, 59] составляет 0.5%, и эта величина далее принята в качестве оценки погрешности данных [59].

В процедуру согласования опытных данных для смеси были включены с погрешностью 2% также значения КВД при $x(\text{N}_2) \rightarrow 0$, рассчитанные с использованием интегралов столкновений $Q^{(1,1)*} = d^2\Omega^{(1,1)*}$, полученных на основе работ [27, 28].

Для перекрестных взаимодействий в смеси $\text{N}_2 - \text{H}_2$ квантовый параметр де Бура $\Lambda^* = h/(d_{12}(2\mu_{12}\varepsilon_{12})^{1/2}) \sim 0.8$ (h – постоянная Планка), и при расчете вязкости и КВД смеси в области низких температур следует учитывать квантовые поправки к классическим интегралам $\Omega^{(1,1)*}$ и $\Omega^{(2,2)*}$. Для оценки поправок были использованы таблицы квантовых интегралов столкновений для потенциала Л-Дж 12–6 [61].

В газовых смесях при наличии градиента температур возникают термодиффузия и дополнительное разделение компонентов. Это явление учитывается при моделировании процессов горения [62], CVD-процессов [63] и т.п. В стационарных условиях, когда потоки компонентов бинарной смеси за счет градиентов dT и dx уравниваются друг друга, имеет место соотношение

$$dx = -\alpha_T x_1 x_2 d \ln T, \quad (5)$$

где α_T – термодиффузионный фактор (ТДФ). Интегрирование (5) при неизменном произведении концентраций дает

$$q = x_1(T_1) - x_1(T_2) = \alpha_T x_1 x_2 \ln T_2/T_1, \quad (6)$$

где q – определяемое экспериментально термодиффузионное разделение концентраций. Величина α_T по отношению к термодиффузионному разделению играет такую же роль, что и средняя изобарная теплоемкость по отношению к энтальпии в интервале температур T_1, T_2 . Выбор температуры отнесения T_{cp} зависит от вида функции $\alpha(T)$. Обычно при интерпретации экспериментальных данных в области $T^* > 1$ в качестве T_{cp} используется в некотором приближении среднелогарифмическая температура.

Таблица 4. Вязкости смеси N_2-H_2 $[\eta]_{sm}$, азота $[\eta_{11}]_2$ и водорода $[\eta_{22}]_2$, мкПа с и оценки их погрешностей δ , %

T, K		Мольная доля $x(N_2)$						
		$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 1$
100	η	4.05	5.69	6.33	6.49	6.59	6.69	6.71
	δ	3.6	1.5	1.3	1.4	1.5	1.8	2.0
300	η	8.96	13.63	15.83	16.48	16.95	17.55	17.87
	δ	1.0	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4
500	η	12.73	19.49	22.77	23.76	24.48	25.43	25.96
	δ	0.8	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
700	η	16.05	24.52	28.64	29.89	30.81	32.01	32.69
	δ	0.9	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
900	η	19.09	29.07	33.90	35.37	36.45	37.86	38.65
	δ	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6
1100	η	21.95	33.29	38.76	40.42	41.64	43.22	44.11
	δ	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.8
1300	η	24.66	37.26	43.32	45.15	46.49	48.23	49.20
	δ	1.3	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9
1500	η	27.26	41.05	47.64	49.63	51.08	52.96	54.01
	δ	1.5	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.1

Таблица 5. Коэффициенты взаимной диффузии $[D_{12}]_2$ и самодиффузии $[D_{11}]_2$, $[D_{22}]_2$, см²/с при давлении 1 атм и оценки их погрешностей δ , %

T, K		Мольная доля $x(N_2)$						
		$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 1$
100	D	0.22	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.03
	δ	3.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
300	D	1.50	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.21
	δ	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9
500	D	3.58	1.89	1.90	1.90	1.91	1.91	0.50
	δ	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
700	D	6.34	3.33	3.36	3.37	3.38	3.39	0.89
	δ	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
900	D	9.73	5.09	5.13	5.15	5.16	5.18	1.36
	δ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6
1100	D	13.70	7.14	7.20	7.22	7.23	7.26	1.90
	δ	1.7	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.9
1300	D	18.22	9.46	9.53	9.56	9.58	9.62	2.51
	δ	1.9	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
1500	D	23.27	12.04	12.13	12.16	12.19	12.24	3.19
	δ	2.1	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3

Теория термодиффузии в газовых смесях, описание экспериментальных методов и сводки опытных данных имеются в ряде обзоров и монографий, среди которых отметим недавно вышедшую книгу белорусских коллег [64].

Информация о ТДФ весьма полезна при восстановлении потенциалов разнородных взаимодействий $U_{12}(R)$. При этом данные о ТДФ в приближении упругих столкновений частиц можно рассматривать в качестве производной КВД по температуре

Таблица 6. ТДФ $[\alpha_T]_1^{cc}$ смеси и изотопные термодиффузионные факторы азота $[\alpha_0]_{1x \rightarrow 1}^{cc}$ и водорода $[\alpha_0]_{1x \rightarrow 0}^{cc}$ и оценки их погрешностей δ , %

T, К		Мольная доля $x(N_2)$						
		$x = 0$	$x = 0.2$	$x = 0.4$	$x = 0.5$	$x = 0.6$	$x = 0.8$	$x = 1$
100	α_T	0.340	0.150	0.122	0.112	0.103	0.089	0.002
	δ	21.2	23.7	24.0	24.1	24.2	24.3	—
300	α_T	0.465	0.412	0.341	0.314	0.291	0.254	0.381
	δ	5.9	3.9	3.8	3.8	3.8	3.8	3.9
500	α_T	0.472	0.455	0.378	0.348	0.323	0.282	0.478
	δ	4.6	4.2	3.9	3.8	3.7	3.6	3.5
700	α_T	0.470	0.470	0.390	0.359	0.333	0.291	0.514
	δ	4.5	4.9	4.4	4.3	4.2	4.0	4.4
900	α_T	0.466	0.476	0.395	0.364	0.337	0.295	0.531
	δ	4.6	5.4	4.9	4.7	4.6	4.3	5.0
1100	α_T	0.462	0.479	0.397	0.366	0.339	0.297	0.539
	δ	4.8	5.9	5.3	5.1	4.9	4.6	5.5
1300	α_T	0.459	0.480	0.398	0.367	0.340	0.297	0.544
	δ	5.0	6.3	5.6	5.4	5.2	4.8	5.8
1500	α_T	0.456	0.481	0.398	0.367	0.340	0.297	0.547
	δ	5.2	6.7	5.9	5.6	5.4	5.0	6.0

$$2 \left[2 - \left(\frac{\partial \ln[D]_1}{\partial \ln T} \right)_p \right] = 6C^* - 5, \quad (7)$$

где отношение интегралов $C^* = \Omega_{12}^{(1,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*}$, а правая часть (7) — ведущий член зависимости $\alpha_T(T, x)$ бинарной смеси газов [6, 64]. При высоких температурах $\alpha_T(T, x)$ есть слабая функция температуры, весьма чувствительная к форме отталкивательной ветви потенциала U_{12} . Это является дополнительным аргументом для использования варьируемого показателя m в потенциале Л-Дж.

Для смеси N_2-H_2 измерения величин q и ТДФ выполнены в интервале температур 55–1165 К при вариации концентраций $x(H_2) = 0.05-0.95$ в основном при использовании двухколбовых приборов. Таблицы опытных данных $q(T_1, T_2, x)$ до 1965 г. приведены в справочнике [3]. Информация о ТДФ смеси N_2-H_2 , использованных при согласовании свойств, представлена в табл. 3.

В экспериментах состав смеси и изменение концентраций в процессе термодиффузии в основном контролировались по зависимости теплопроводности от состава (метод катарометра). Чувствительность этого метода при малых концентрациях H_2 на порядок выше, чем при больших. Иттербек и соавторы контролировали состав с помощью вискозиметра по зависимости вязкости от состава $\eta(x)_T$ [41] и более точно с помощью акустического интерферометра [70]. Сравнение опытных данных по величине разделения q на

разных двухколбовых установках при перепаде температур 295–90 К в области концентраций $x \sim 0.5$ [41, 67, 70] показывает разброс данных ~10%, и эта величина была при дальнейшей обработке принята за базовую погрешность $\delta\alpha_T$. Исключение составили две работы. В единственной высокотемпературной работе [72] наблюдается странный излом зависимости $\alpha_T(T)_x$ при трех составах в области 570–620 К. Для этих данных принята погрешность 15%. С другой стороны, для опытных данных австралийской работы [59], выполненной при комнатных температурах, принята погрешность $\delta\alpha_T = 3\%$ с учетом многочисленных прецизионных исследований этим коллективом коэффициентов концентрационной диффузии и термодиффузии.

Таким образом, результаты исследований рассматриваемых опытных данных смеси N_2-H_2 лежат в основном в области температур 100–500 К и только три работы о КВД [51, 55, 58] можно отнести к высокотемпературным исследованиям. Тем важнее использование метода совместной обработки опытных данных на базе молекулярно-кинетической теории и потенциалов взаимодействия для согласования и экстраполяции свойств в область высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместная обработка рассмотренных выше данных проводилась при минимизации по пара-

метрам потенциалов \mathbf{a} следующего безразмерного квадратичного функционала для условно независимых опытных точек:

$$S = \sum_i \sum_j W_{ij} [Y_{ij}(T, x) - y_{ij}(T, x, \mathbf{a})]^2 \Rightarrow \min, \quad (8)$$

где i – виды данных: $i = 1$ – вязкость, $i = 2$ – КВД; $i = 3$ – ТДФ; $i = 4$ – априорные оценки параметров потенциала Л-Дж; $Y_{ij}(T, x)$ – опытные данные j в массиве i ; $y_{ij}(T, x, \mathbf{a})$ – соответствующие им расчетные данные; $W_{ij} = [\delta_{ij} Y_{ij}]^{-2}$ – веса опытных точек, рассчитанные с оценками погрешностей из табл. 1, 2, 3. В качестве априорных оценок параметров для потенциала разнородных взаимодействий были приняты следующие значения: $d_{12} = 3.30 \pm 0.015 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{12} = 59.0 \pm 2 \text{ К}$, $m_{12} = 10.5 \pm 1$.

Общее число опытных данных $N = 439$, число параметров – 9. В результате минимизации (8) найдены функционал $S_{\min} = 223$; параметры потенциалов Л-Дж m –6 и их округленные оценки погрешностей:

потенциал N_2 – N_2 :

$$d_{11} = 3.649 \pm 0.02, \quad \varepsilon_{11} = 97.78 \pm 3.1 \text{ К},$$

$$m_{11} = 11.5 \pm 0.4;$$

потенциал N_2 – H_2 :

$$d_{12} = 3.355 \pm 0.018, \quad \varepsilon_{12} = 56.31 \pm 1.7 \text{ К}, \quad (9)$$

$$m_{12} = 9.5 \pm 0.3;$$

потенциал H_2 – N_2 :

$$d_{22} = 3.124 \pm 0.10, \quad \varepsilon_{22} = 26.96 \pm 1.2 \text{ К},$$

$$m_{22} = 8.0 \pm 0.2.$$

На заключительном этапе минимизации функционала для удобства пользователей были приняты округленные значения параметров m_{11} , m_{12} , m_{22} в пределах погрешности их определения. Ограничивая приращения $\Delta m \rightarrow 0$ для этих значений на первой итерации МНК были получены приведенные выше функционал S , вектор параметров \mathbf{a} и их матрица ошибок $D(\mathbf{a})$. Последняя включена в БД ЭПИДИФ и приводится в приложении к статье на портале www.thermophysics.ru.

Как показывает анализ, большинство опытных данных отклоняются от расчетных в пределах принятых выше погрешностей.

Если для азота и водорода в качестве исходных принять параметры потенциала Л-Дж 12–6 из БД SANDIA [23] и воспользоваться традиционным правилом комбинирования для определения параметров потенциала U_{12} , то на том же массиве данных получим функционал $S_1 = 1135$. Если затем зафиксировать $m_{ij} = 12$, т.е. использовать для обработки потенциал Л-Дж 12–6, и варьировать остальные параметры, получим функционал $S_2 = 345$, что в полтора раза выше S_{\min} .

На рис. 1 показаны отклонения основных опытных данных от расчетных для вязкости смеси на изотермах в зависимости от концентрации азота $x(N_2)$. Хотя общая картина отклонений сме-

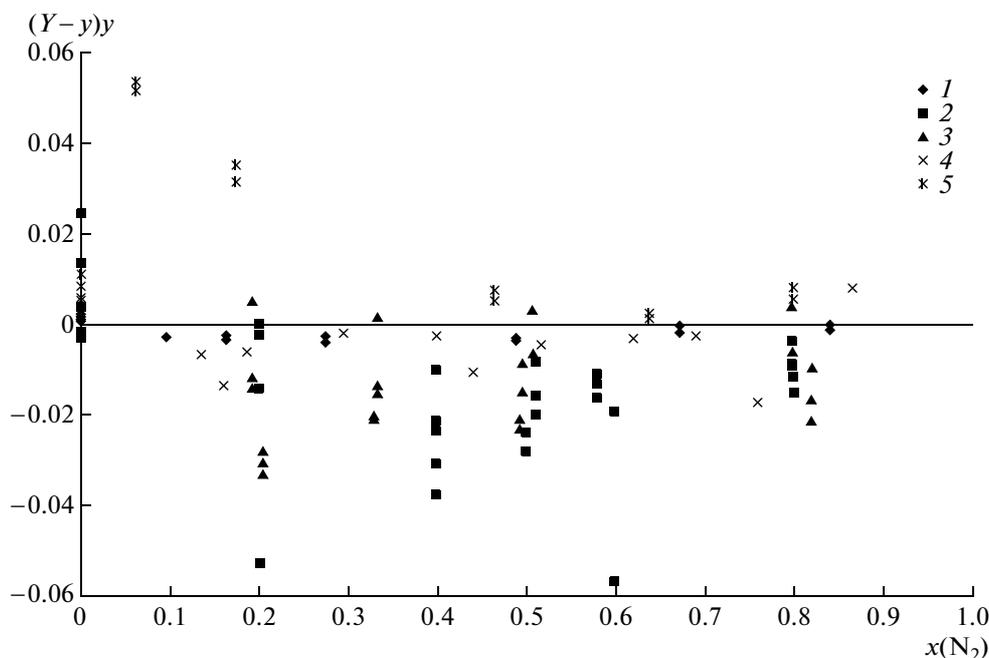


Рис. 1. Отклонения опытных данных от расчетных на изотермах вязкости в зависимости от состава $x(N_2)$: 1 – [43], $T = 293, 303 \text{ К}$; 2 – [42], 307–478 К, пять изотерм; 3 – [39], 195–523 К, шесть изотерм; 4 – [40], 291.2 К; 5 – [38], $T = 287, 374, 456 \text{ К}$.

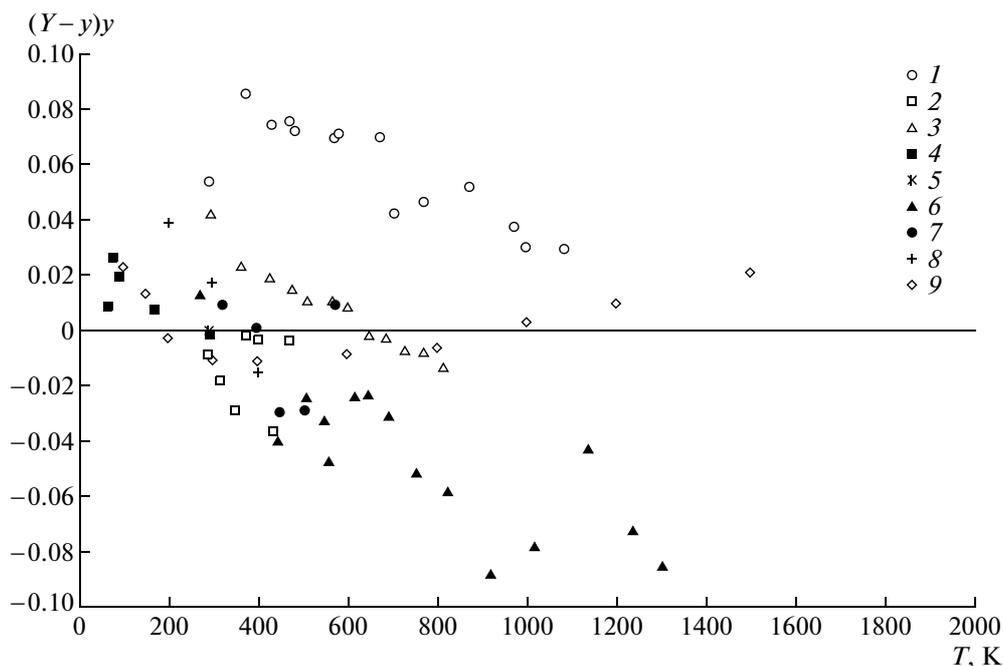


Рис. 2 Отклонения опытных данных от расчетных для КВД в зависимости от температуры: 1 – [51], 2 – [53], 3 – [58], 4 – [54], 5 – [52], 6 – [55], 7 – [50], 8 – [47], 9 – [27].

щена вниз, наиболее надежные данные Кестина, Янга [43] в области комнатных температур согласуются с расчетными в пределах 0.2%. Как и следовало ожидать, опытные точки работы [39] при температурах 373–523 К лежат до 3% ниже расчетных. Это соответствует общей тенденции поведения опытных данных Траутца и соавторов по вязкости газов [16, 17]. Данные работы [42] для смеси на изотерме 478 К лежат до 6% ниже расчетных и дают заметный вклад ~ 10 в общий функционал. Причина таких отклонений не ясна.

На рис. 2 представлены отклонения опытных данных от расчетных для КВД в зависимости от температуры. Отметим следующие обстоятельства. Высокотемпературные опытные точки [51] отклоняются систематически вверх от расчетной зависимости, а данные [55] – вниз в пределах 5–6%. Это говорит о сложности экспериментов по КВД. С другой стороны, получено вполне удовлетворительное описание данных Косова и Солоницына [58] вплоть до 814 К. Важно отметить согласие результатов эксперимента по КВД в пределах 2% до 1500 К с данными, рассчитанными с помощью априорного потенциала [28], восстановленного на основе измерений рассеяния пучков N_2 и H_2 .

Расчетные значения в пределах 0.1–0.2% передают концентрационную зависимость $D_{12}(x)_T$ на изотерме 300 К для прецизионных опытных данных работы [57].

Соответствие опытных и расчетных данных о ТДФ на изотермах показано на рис. 3.

С помощью потенциалов Л-Дж $m=6$ для трех взаимодействующих пар с найденными параметрами (9) и их матрицей ошибок рассчитаны с использованием соотношений молекулярно-кинетической теории таблицы справочных данных о вязкости, КВД и ТДФ рассматриваемой смеси в интервалах температур 100–1500 (200) К и концентраций $x = 0-1(0.2)$ (табл. 4, 5, 6). В этих таблицах, кроме значений функций, приводятся оценки их доверительных погрешностей при 90%-ной вероятности, полученные по описанной выше схеме. Оценки погрешностей функций на изотермах в зависимости от состава отражают взаимное влияние информации о свойствах чистых компонентов и смесей друг на друга. Например, относительно низкие оценки погрешностей справочных данных о вязкости при промежуточных составах обязаны широкому использованию опытных данных о КВД. В этом можно видеть одно из достоинств принятой схемы обработки данных.

При расчете транспортных свойств бинарной смеси были использованы стандартные зависимости молекулярно-кинетической теории газов [6, 7]. Вязкость смеси $[\eta_{12}]_{sm} = f(T, x)$ рассчитана по формуле первого приближения теории в интерпретации Сторвика–Мейсона [73]. Входящие в это выражение парциальные значения вязкости η_{11} , η_{12} , η_{22} были определены не в первом, а во втором приближении $[\eta_{ij}]_2 = [\eta_{ij}]_1 f_{\eta}^{(2)}(T_{ij}^*)$, где $f_{\eta}^{(2)}(T_{ij}^*) = 1 + 1/196[8(\Omega^{(2,3)*}/\Omega^{(2,2)*}) - 7]^2$. При этом для вязкости чистых компонентов есте-

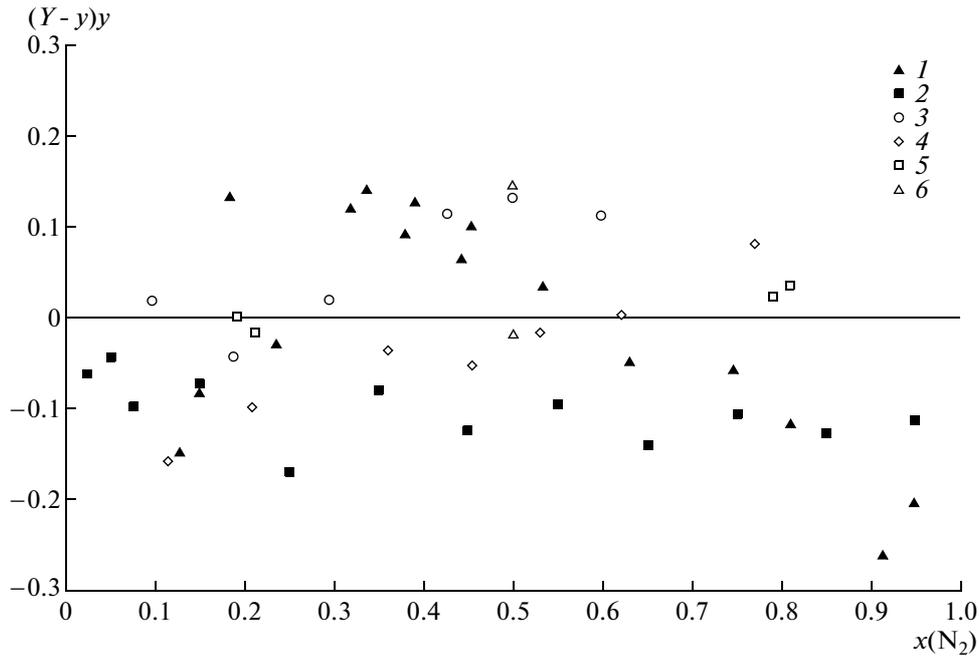


Рис. 3. Отклонения опытных данных от расчетных для ТДФ на изотермах в зависимости от состава $x(N_2)$: 1 – [66], $T_{cp} = 324$ К; 2 – [69], 293 К; 3 – [41], $T_{cp} = 153$ К; 4 – [70], $T_{cp} = 153$ К; 5 – [59], 300 К; 6 – [72], $T_{cp} = 410, 730$ К.

ственным образом в пределе получают значения второго приближения $[\eta_{11}]_2$ и $[\eta_{22}]_2$, которые приводятся в табл. 4 при $x = 0.1$.

Для расчета КВД использовано выражение Чепмена–Каулинга во втором приближении теории, которое передает, в частности, зависимость КВД от состава. На изотермах имеем $[D_{12}]_{2,x(N_2) \rightarrow 1} > [D_{12}]_{2,x(N_2) \rightarrow 0}$, т.е. для бедных водородных смесей КВД больше, чем для богатых. В табл. 5 при $x = 0.1$ приводятся значения коэффициентов самодиффузии азота и водорода $[D_{11}]_2$ и $[D_{22}]_2$, рассчитанные также во втором приближении. Если для смеси КВД зависит в основном от потенциалов разнородных взаимодействий, то для чистых компонентов коэффициенты самодиффузии целиком определяются однородными потенциалами. При этом, естественно, $[D_{12}]_{2,x(N_2) \rightarrow 1} \neq [D_{11}]_{2,x(N_2) = 1}$ и т.п.

Расчет ТДФ смеси проводился в первом неучитаемом приближении теории, т.е. рассчитывались значения $[\alpha_T]_1^{cc} = f(T, x)$. На изотермах имеем $[\alpha_T]_{1,x(N_2) \rightarrow 0}^{cc} > [\alpha_T]_{1,x(N_2) \rightarrow 1}^{cc}$. В табл. 6 при $x = 0.1$ приводятся значения изотопного ТДФ $[\alpha_0]_1^{cc}$, которые используются при расчете ТДФ смеси изотопов с массами $M_1 > M_2$ при условии равенства межчастичных потенциалов. Как и для коэффициентов диффузии, предельные значения ТДФ смеси на изотермах не равны значениям изотопных ТДФ. Расчеты ТДФ выполнены в предполо-

жении упругого характера столкновений молекул и высоких значений вращательных столкновительных чисел Z_{rot} .

Таблицы справочных данных о транспортных свойствах газообразных азота и водорода включают данные о теплопроводности [17, 32]. При обобщении данных о теплопроводности смеси этих газов следует дополнительно учитывать как минимум энергообмен поступательных и вращательных степеней свободы при однородных и разнородных столкновениях молекул, и эта задача применительно к составу БД ЭПИДИФ находится на стадии рассмотрения.

Разработанные таблицы справочных данных о транспортных свойствах (вязкость, КВД и ТДФ) смеси разреженных газов N_2-H_2 являются внутренне согласованными и в настоящее время по полноте и точности не имеют аналогов.

При экстраполяции таблиц в область температур выше 2000 К надо иметь в виду процессы перехода молекул N_2 и H_2 на более высокие колебательные и вращательные уровни энергии.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-08-33539 и 08-08-90024-Бел_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierson H.O.* Handbook of CVD: Principles, Technology, and Applications. N.Y.: Noyes Publ., 1999. 514 p.
2. Тепловой расчет котлов (нормативный метод). СПб.: ЦКТИ, 1998. 246 с.

3. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
4. *Yaws C.L.* Handbook of Transport Property Data. Houston: Gulf Publ., 1995. 350 p.
5. *Воронов В.М., Мартынова О.И., Петрова Т.И. и др.* Совершенствование химико-технологических процессов в энергетике // Теплоэнергетика. 2000. № 6. С. 46.
6. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей / Пер. с англ. М.: ИИЛ, 1961. 930 с.
7. *Maitland G.C., Rigby M., Smith E.B., Wakeham W.A.* Intermolecular Forces. The Origin and Determination. Oxford: Clarendon Press, 1987. 616 p.
8. *Mason E.A., Uribe F.J.* The Corresponding – State Principle: Dilute Gases // Transport Properties of Fluids. Their Correlation, Prediction and Estimation. N.Y.: Cambridge Univ. Press, 1996. P. 250.
9. *Monchick L., Mason E.A.* Transport Properties of Polar Gases // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1676.
10. *Hanley H.J.M., McCarty R.D., Intermann H.* The Viscosity and Thermal Conductivity of Dilute Gaseous Hydrogen from 15 to 5000 K // J. Res. NBS. 1970. V. 74A. № 3. P. 331.
11. *Фокин Л.Р., Заркова Л., Дамянова М.* Потенциалы взаимодействия девяти квазисферических молекул в базе ЭПИДИФ по транспортным свойствам газов // ТВТ. 2004. Т. 42. № 6. С. 878.
12. *Фокин Л.Р., Попов В.Н., Калашников А.Н.* Аналитическое представление интегралов столкновений для потенциалов Леннарда-Джонса $m-6$ в базе данных ЭПИДИФ // ТВТ. 1999. Т. 37. № 1. С. 49.
13. *Фокин Л.Р., Калашников А.Н.* Справочные данные о вязкости разреженного водяного пара при температурах до 2000–2500 К // ТВТ. 2000. Т. 38. № 2. С. 242.
14. *Polling V.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P.* The Properties of Gases and Liquids. N.Y.: McGraw-Hill, 2001. 560 p.
15. *Фокин Л.Р.* Проблемы оценки достоверности справочных данных о физико-химических свойствах веществ. Неформальные математические модели химической термодинамики. Новосибирск: СО Наука, 1991. С. 100.
16. ГСССД 138–89. Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон. Динамическая вязкость при атмосферном давлении в диапазоне температур от нормальных точек кипения до 5000 К. М.: Изд-во стандартов, 1992. 23 с.
17. ГСССД 49–83. Азот. Второй вириальный коэффициент, коэффициенты динамической вязкости, теплопроводности, самодиффузии и число Прандтля разреженного газа в диапазоне температур 65–2500 К. М.: Изд-во стандартов, 1984. 34 с.
18. *Калашников А.Н.* Система справочных данных о кинетических коэффициентах для расчета процессов переноса по газоздушному тракту котельной установки. Автореф. канд. техн. наук. М.: ОИВТ РАН, 2001. 34 с.
19. *Borisow A., Frommhold L.* Theoretical Collision – Induced Rotatranslational Absorption Spectra for Modeling Titanium Atmosphere: H_2-N_2 Pairs // Astrophys. J. 1986. V. 303. P. 495.
20. *Mountziaris T.J., Jensen K.F.* Gas-Phase and Surface Reaction Mechanisms in MOCVD of GaAs and Trimethyl – Gallium and Arsine // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 8. P. 2426.
21. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1–10. М.: ВИНТИ, 1971–1980.
22. *Todd B., Young J.B.* Thermodynamic and Transport Properties of Gases for Use in Solid Oxide Fuel Cell Modeling // J. Power Sources. 2002. V. 110. P. 186.
23. *Kee R.J., Warnatz J., Miller J.A.* A Fortran Computer Code Package for the Evaluation of Gas-Phase Viscosities, Conductivities, and Diffusion Coefficients. Sandia National Lab Rt. SAND 83-8209, 1983.
24. *Svehla R.A.* Transport Coefficients for the NASA Lewis Chemical Equilibria Program // NASA. Cleveland, 1996. 27 p.
25. *Соколова И.А., Турский Г.А.* Расчет и аппроксимация интегралов столкновений компонентов смесей, содержащих атомы O, H, C, N, F, Na, S и Si и их соединения // Отчет 2857. М.: Институт механики МГУ, 1983. 116 с.
26. *Hosseinnejad T., Behnejad H., Sahmair V.H.* Calculation of Transport Properties and Intermolecular Potential Energy Function of the Binary Mixtures of H_2 with Ne, Ar, and Xe by a Semi-Empirical Inversion Method // Fluid Phase Equil. 2007. V. 258. P. 155.
27. *Stallcop J.R., Partridge H., Levin E.* Effective Potential Energies and Transport Cross Sections for Interactions of H_2 and N_2 // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. P. 062709(15).
28. *Miller R.E., Vohralik P.E., Watts R.O.* Total Differential Cross Sections for Hydrogen Scattering from Nitrogen and Hydrogen Fluoride // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. № 7. P. 3891.
29. *Rigden P. J.* Viscosity of Air, Oxygen and Nitrogen // Phil. Mag. 1938. V. 25. P. 961.
30. *Kurasa K., Kobayashi H., Kawata M.* An Absolute Measurement of Nitrogen Viscosity by Capillary Method // Proc. 7th Int. Congress on Rheology. Zurich: Regona-Druck, 1976. P. 480.
31. Measurement of the Transport Properties of fluids. Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1991. 459 p.
32. ГСССД P233–87. Нормальный водород. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 14–1500 К при давлениях от состояния разреженного газа до 100 МПа. М.: 1987. Деп. ВНИИКИ, № 446.
33. *Калинин А.П., Леонас В.Б., Сермягин А.В.* Интегралы столкновений для компонент диссоциированных планетных атмосфер // ТВТ. 1971. Т. 9. № 5. С. 1066.
34. *Vogel E.* Präzisionsmessungen des Viskositätskoeffizienten von Stickstoff und Edelgasen Zwischen Raumtemperatur und 650 K // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. Bd 88. S. 997.
35. *Guevara F.A., McInteer B.B., Wageman W.A.* High-Temperature Viscosity Ratio for H_2 , He, Ar, and N_2 // Phys. Fluids. 1969. V. 12. № 12. P. 2493.
36. *Graham T.* XXVIII. On the Motion of Gases // Phil. Trans. 1846. V. 130. P. 573.

37. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. N.Y.: McGraw-Hill Co., 1929. V. 5. P. 5.
38. *Schmitt K.* 12. Über die innere Reibung einigen Gase und Gasmische bei verschiedenen Temperaturen // *Ann. Physik.* 1909. Bd 30. № 2. S. 393.
39. *Trautz M., Baumann P.B.* Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. II. Die Reibung von H_2-N_2 und H_2-CO – Gemischen // *Ann. Physik.* 1929. T. 2. S. 733.
40. *Itterbeek van A., Paemel van O., Lierde van J.* Measurements of the Viscosity of Gas Mixtures // *Physica.* 1947. V. 13. № 1/2. P. 88.
41. *Itterbeek van A., Paemel van O., Lierde van J.* Measurements on the Thermal Diffusion in Gas Mixtures at Low Temperatures // *Physica.* 1947. V. 13. № 3/4. P. 231.
42. *Pal A.K., Barua A.K.* Viscosity of H_2-N_2 and H_2-NH_3 Gas Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. № 1. P. 216.
43. *Kestin J., Yata J.* Viscosity and Diffusion Coefficient of Six Binary Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 49. № 11. P. 4780.
44. *Marrero T.R., Mason E.A.* Gaseous Diffusion Coefficients // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1971. V. 1. № 1. P. 3.
45. *Winkelmann J.* Diffusion of Gases in Gases, Liquids and Their Mixtures // *Landolt – Bernstein.* Berlin: Springer-Verlag, 2007. Gr. IV. Bd 15a.
46. *Schafer K., Corte H., Moesta H.* Über die Messung der Temperatur- und Konzentration-Abhängigkeit des Diffusionskoeffizient von Gases // *Z. Electrochem.* 1951. Bd 55. № 7. S. 662.
47. *Schafer K., Moesta H.* Zwischenmolekulare Kräfte und die aus Transportphenomenen bestimmten Stosquer-schmitte // *Z. Electrochem.* 1954. Bd 58. № 9. S. 743.
48. *Nettley P.T.* The Approach to the Steady State in Gaseous Thermal Diffusion and its Application to Determination the Dependence of Gas Diffusivity to Concentration Ratio // *Proc. Phys. Soc. (L).* 1954. V. B67. № 10. P. 753.
49. *Itterbeek van A., Nihoul J.* Measurements of Thermal and Ordinary Diffusion in Gas Mixtures H_2-He , H_2-N_2 and H_2-O_2 by Using Ultrasonics // *Acustica.* 1957. V. 7. P. 180.
50. *Scott D.S., Cox K.E.* Temperature Dependence of the Binary Diffusion Coefficient of Gases // *Canad. J. Chem. Eng.* 1960. № 6. P. 201.
51. *Вышенская В.Ф., Косов Н.Д.* Исследование температурной зависимости коэффициента диффузии газов. Т. 1 // Тепло- и массоперенос. Минск: Изд-во АН БССР, 1962. С. 181.
52. *Waldmann L., Schmitt K.H.* Über das bei der Gasdiffusion auftretende Druckgefalle // *Z. Naturforsch.* 1961. Bd 16a. S. 1343.
53. *Ивакин Б.А., Суетин П.Е.* Исследование температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов // *ЖТФ.* 1964. Т. 34. № 3. С. 1116.
54. *Heijningen van R.J.J., Feberwee A., Oosten von A., Beenakker J.J.M.* Determination of the Diffusion Coefficient of the System H_2-N_2 as a Function of Temperature and Concentration // *Physica.* 1966. V. 32. № 10. P. 1649.
55. *Schneider M., Schafer K.* Gasdiffusionmessungen Zwischen 273 und 1300 K // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1969. T. 73. № 7. S. 702.
56. *Nein V.P.S., Saxena S.C.* Measurement of the Concentration Diffusion Coefficient for Ne-(Ar, Xe, H_2), Xe- H_2 , H_2-N_2 and H_2-O_2 // *Appl. Sci. Res.* 1970. V. 23. P. 121.
57. *Carson P.G., Dunlop P.J., Bell T.N.* Precise Method for Measuring Absolute Values of Diffusion Coefficients of Binary Gas Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1972. V. 56. № 1. P. 531.
58. *Косов Н.Д., Солоницын Б.П.* Исследование температурной зависимости коэффициента взаимной диффузии некоторых газов стационарным проточным методом // *ЖТФ.* 1974. Т. 44. № 4. С. 855.
59. *Trengove R.D., Robjohns H.L., Dunlop P.J.* Diffusion Coefficients and Thermal Diffusion Factors for the Systems H_2-N_2 , H_2-O_2 and D_2-O_2 // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 1187.
60. *Matsunaga N., Hori M., Nagashima A.* Measurement on Mutual Diffusion Coefficients of Gases by the Taylor Method: Measurements on H_2 -air, H_2-N_2 , and H_2-O_2 Systems // *Heat Transfer – Asian Research.* 2002. V. 31. № 3. P. 182.
61. *Шашков А. Г., Абраменко Т. Н.* Теплопроводность газовых смесей. М.: Энергия, 1970. 288 с.
62. *Варнац Ю., Маас У., Дибба Р.* Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ: Пер. с англ. М.: Физматлит, 2006. 352 с.
63. *Holsein W.L.* Thermal Diffusion in Metal–Organic Chemical Vapor Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. № 7. P. 1788.
64. *Шашков А.Г., Золотухина А.Ф., Василенко В.Б.* Фактор термодиффузии газовых смесей. Минск: Белорусская наука, 2007. 240 с.
65. *Ibbs T.L.* Thermal Diffusion Measurements // *Proc. Roy. Soc. (L).* 1925. V. A107. № 743. P. 470.
66. *Ibbs T.L., Underwood L.A.* Comparison of the Behavior in Thermal Diffusion of N_2 and CO , and of NO and CO_2 // *Proc. Phys. Soc.* 1927. V. 39. № 3. P. 227.
67. *Ibbs T.L., Grew K.E., Hirst A.A.* Thermal Diffusion at Low Temperatures // *Proc. Phys. Soc.* 1929. V. 41. № 5. P. 456.
68. *Grew K.E., Atkins B.E.* Thermal Diffusion in Deuterium Mixtures // *Proc. Phys. Soc.* 1936. V. 48. № 30. P. 415.
69. *Waldmann L.* Die Temperaturerscheinungen Bei der Diffusion in Ruchenden Gasen und Ihre Mestechische Anwendung // *Z. Physik.* 1947. Bd 124. № 1/2. S. 2.
70. *Itterbeek van A., Forrez G., Mariens P.* Measurements on Thermal Diffusion with the Use of Ultrasonics // *Physica.* 1953. V. 19. P. 525.
71. *Nain V.P.S., Saxena S.C.* Composition Dependence of the Thermal Diffusion Factor of Binary Gas Mixtures // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. № 4. P. 1541.
72. *Farag N., Salam E.A., Shahin F.* The Variation of the Thermal Diffusion Ratio k_T and the Thermal Separation Ratio R_T for the Binary Gas Mixtures // *Z. Phys. Chem. (Leipzig).* 1970. Bd 245. № 3/4. S. 145.
73. *Storvick T.S., Mason E.A.* Determination of Diffusion Coefficients from Viscosity Measurements: Effect of Higher Chapman – Enskog Approximations // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. № 10. P. 3752.