

УДК: 546.212 + 533.16

**ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
СМЕСИ РАЗРЕЖЕННЫХ ГАЗОВ N₂-H₂
В БАЗЕ ДАННЫХ ЭПИДИФ**

© Л.Р. Фокин, А.Н. Калашников,
*Объединенный институт высоких температур РАН,
Москва, Ижорская ул., 13/19
E-mail: lrfokin@iht.mpei.ac.ru*
Поступила в редакцию

Рассмотрены принципы организации информационно-вычислительной базы данных ЭПИДИФ. Для бинарной смеси разреженных газов N₂-H₂ выполнена совместная обработка опытных данных о вязкости чистых компонентов и смеси, о коэффициентах взаимной диффузии и термодиффузии. Восстановлены в рамках метода наименьших квадратов 9 параметров трех потенциалов Леннарда-Джонса *m*-6 взаимодействия молекул N₂ и H₂. Параметры и их матрица ошибок включены в базу данных. Рассчитаны таблицы справочных данных рассмотренных транспортных свойств в интервале температур 100-1500 К и концентраций 0-1(0,2).

Введение

Информационно-вычислительная база данных (БД) ЭПИДИФ (ЭПИтаксия и ДИФфузия) более 10 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 (моделированием) газотранспортных процессов в микроэлектронике [1] и по газоздушному тракту 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 одновременно для чистых газов и их смесей на основе выбранных параметрических моделей; 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. Смеси газов занимают важное место в природе и технике (космос, атмосфера Земли и планет, процессы газодинамики и тепло- массообмена в различных областях техники и химических технологий). Даже чистые вода 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]. Выше 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 ЭПИДИФ.

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) $m-6$

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

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 их 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 поляризуемости 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.

Во многих работах при расчете транспортных свойств газов используют эмпирические правила комбинирования или свойств чистых компонентов, или параметров потенциалов взаимодействия [14]. Эти правила весьма полезны при недостатке информации. 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 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 компонентов i, j

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

где $[d_{ij}] = \text{Å}$, $\mu = M_i M_j / (M_i + M_j)$ — приведенная масса компонентов смеси с молекулярными весами M_i и M_j . Следует отметить, что для ряда систем (смеси инертных газов и т.п.) 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. При этом с помощью весового нелинейного метода наименьших квадратов (МНК) реализуется обратная задача определения параметров \bar{a} потенциалов однородных $U(R, \bar{a}_{ii})$, $U(R, \bar{a}_{jj})$ и разнородных $U(R, \bar{a}_{ij})$ взаимодействий для каждой пары компонентов. При этом в минимизируемый МНК-функционал входят одновременно не только свойства смесей газов, но и 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 БД ЭПИДИФ в совместную обработку вводятся не исходные, а эти справочные данные со своими оценками погрешностей. Процедуры работы с БД включают критический анализ опытных данных и выбор погрешностей, которые в дальнейшем используются при расчете весов точек в МНК.

Результатом статистической обработки опытных данных являются параметры \bar{a} потенциалов и их матрица ошибок $D(\bar{a})$ параметров соответствующих пар. 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 квадратических 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 квадратических погрешностей свойств $y(T, x, \bar{a})$

$$s[y(T, x, \bar{a}), D_a] = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial y}{\partial a_i} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial a_j} \right) \text{cov} a_i a_j, \quad (3)$$

где $\text{cov}(a_i, a_j)$ — есть элементы матрицы ошибок $D(\bar{a})$, к доверительным погрешностям

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

в БД ЭПИДИФ используется единый отнесенный к $P = 90\%$ -ой вероятности 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 отдельных работ.

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

II. Система N_2-H_2 . Исходные данные

Ранее в БД были выполнены обобщения транспортных свойств газовых смесей водорода с аргоном и водяным паром [18], свойства других смесей с водородом можно было

рассчитывать с использованием правил комбинирования 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 в работе [25] приведены параметры индивидуальных потенциалов пары N_2-H_2 для расчета КВД.

Выполненные в конце прошлого столетия обобщения свойств инертных и 11 многоатомных газов и их смесей на основе метода соответственных состояний интегралов столкновений [8] не содержат молекулярного водорода, по нашему мнению, в связи с тем, что опытным данным по водороду соответствует другой более мягкий межмолекулярный потенциал и другой класс интегралов столкновений. Только недавно появилось сообщение [26] о разработке индивидуальной системы подобию транспортных свойств смесей H_2 с инертными газами. 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 100-10 000 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 для рассматриваемой смеси газов, оставался открытым.

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

Таблица 1

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

№	Источник, литература	год, ΔT , К $x(N_2)$	Число точек	Примечание
1	Таблицы ГСССД 49-83, [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	метод капилляра, $\delta = 0.2 \%$

		1		
4	Kestin, Wakeham, 1998, [31]	298 0; 1	2	рекомендуемые данные, $\delta=0,3-0,4\%$
5	ГСССД Р233-87, 1987, [32]	250-2500 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 1	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; 21 456 0-1	21	метод капилляра, 3 изотермы, $\delta=1,5\%$
11	Trautz, Banmann, 1929, [39]	195-523 0-1	36	метод капилляра, 6 изотерм, $\delta=2\%$
12	Itterbeek et al., 1947, [40]	291,2 0-1	15	метод диска, $\delta=1\%$
13	Itterbeek et al., 1947, [41]	291,2 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, $\delta=0,75\%$

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 молекулярных 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 19 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 1927 г. [37]. Эти три

точки, пересчитанные на современные данные о вязкости O_2 , были включены в обработку и для азота и смеси N_2-H_2 в пределах 0,5 % (!) согласуются с обобщающей зависимостью.

В первой половине 20 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 относительным 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 превышал 500 К, и рассматриваемые данные о вязкости смеси представляют интерес, в первую очередь, с точки зрения адекватности описания концентрационной зависимости вязкости $\eta_T(x)$ на изотермах.

Исследования КВД смеси газов N_2-H_2 имеет давнюю историю. Анализ и обобщение опытных данных на уровне 1969 г. представлены в известном обзоре [44]. Сводка немногочисленных более новых опытных данных содержится в справочнике Ландольта-Берштейна 2007 г. [45]. Перечень работ по КВД, использованных нами в процедуре согласования, и их краткие характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

Список исходных данных о КВД

№	Источник, год, литература	T, K $x(N_2)$	Число точек	Примечание
1	Shafer, Corte, Moesta, 1951, [46]	252; 273; 290;298; 308 0,1-0,85	26	2-х-колбовый 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	2-х-колбовый аппарат, данные с графика, $\delta= ?\%$

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	2-х-колбовый 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	2-х-колбовый 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, $\delta=(5-2-4)\%$

Эти работы условно можно разбить на две группы. К первой относятся исследования температурной зависимости КВД в интервале 65-1 300 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 $\epsilon_{12} \sim 60$ К, то область исследований КВД в масштабе приведенных температур составляет $T^*=T/\epsilon_{12} \sim 20$. 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 этой пары, что 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 $x(H_2) \rightarrow 1$ (квазилоренцевских) смесей с водородом. Отметим, что процессы диффузии газообразных носителей целевых элементов в богатые водородные смеси характерны для процессов газофазной эпитаксии полупроводников [1].

Погрешность большинства опытных данных о КВД оценивается в 2-4%. В этом перечне работ особое место занимают проводимые с высокой точностью ($\delta D < 1\%$) исследования в области комнатных температур (Австралия, университет Аделаиды) [57,59]. При измерениях КВД определенные проблемы всегда 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 N_2-H_2 при 300 К в работах [57,59] составляет 0,5%, и эту величину мы приняли в качестве оценки погрешности данных [60].

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 $Q^{(1,1)} = d \Omega^{(1,1)*}$, приведенных в статье [27].

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

В газовых смесях при наличии градиента температур возникает термодиффузия компонентов. Это явление учитывается при моделировании 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

$$q = x_1(T_1) - x_1(T_2) = \bar{\alpha}_T x_1 x_2 \ln T_2 / T_1 \quad (6)$$

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

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 можно рассматривать в качестве производной КВД по температуре

$$d[\ln D_{12}]_1 / d \ln T^* \approx (6C^* - 5), \quad (7)$$

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

Для смеси $\text{N}_2\text{-H}_2$ измерения величин q и ТДФ выполнены в интервале температур 55-

1165 К при вариации концентраций $x(\text{H}_2) = 0,05-0,95$ 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 $\text{N}_2\text{-H}_2$, использованных нами при согласовании свойств, представлена в таблице 3.

Таблица 3

Список исходных данных о ТДФ

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

В экспериментах определение состава смеси и изменения 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 коэффициенту 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 $\sim 10\%$, и эта величина была в дальнейшей обработке принята за базовую погрешность δa_T . Исключение составили две работы. В единственной высокотемпературной работе [72] наблюдается странный излом зависимости $\alpha_T(\Gamma)_x$ 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 $\delta a_T = 3\%$ имея в виду многочисленные прецизионные исследования этого коллектива коэффициентов концентрационной 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.

III. Результаты

Совместная обработка рассмотренных выше данных проводилась при минимизации по параметрам потенциалов \bar{a} следующего безразмерного квадратичного функционала

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

где i — виды данных; $i=1$ — вязкость, $i=2$ — КВД; $i=3$ — ТДФ; $i=4$ — априорные оценки параметров потенциала Л-Дж: для разнородных взаимодействий: $d_{12}=3,30 \pm 0.015 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{12}=59,0 \pm 2 \text{ K}$, $m_{12}=10,5 \pm 1$; для водорода $d_{22}=3,13 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{22}=27 \pm 7 \text{ K}$, $m_{22}=8,5 \pm 1$; $Y_{ij}(T, x)$ — опытные данные j в массиве i ; $y_{ij}(T, x, \bar{a})$ — расчетные данные, соответственно; $W_{ij}=[\delta_{ij} Y_{ij}]^{-2}$ — веса опытных точек, рассчитанные с оценками погрешностей из таблиц 1,2,3.

Общее число опытных данных $N=439$, число параметров 9. В результате минимизации (3) найдено: функционал $S_{\min}=223$; параметры потенциалов Л-Дж $m-6$

потенциал $N_2 - N_2$

$$d_{11} = 3,649 \pm 0,02, \varepsilon_{11} = 97,75 \pm 3,1 \text{ K}, m_{11} = 11,5 \pm 0,4$$

потенциал $N_2 - H_2$

$$d_{12} = 3,325 \pm 0,015, \varepsilon_{12} = 57,55 \pm 1,6 \text{ K}, m_{12} = 10,5 \pm 0,4 \quad (9)$$

потенциал $H_2 - H_2$

$$d_{22} = 3,132 \pm 0,13, \varepsilon_{22} = 26,22 \pm 1,2 \text{ K}, m_{22} = 8,0 \pm 0,3$$

При минимизации функционала для параметров m_{11} , m_{12} , m_{22} в интересах пользователя

были приняты округленные значения 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 \bar{a} и их матрица ошибок $D(\bar{a})$. 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 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 $x(N_2)$. Можно видеть, что хотя общая картина отклонений смещена вниз, наиболее надежны 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 представлена картина отклонений опытных и расчетных данных для КВД в зависимости от температуры. Отметим следующие обстоятельства. Высокотемпературные данные [51] отклоняются систематически вверх, 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 в пределах 2 % с данными, рассчитанными с помощью априорного потенциала [28], восстановленного по данным о рассеянии 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].

Картина описания опытных данных о ТДФ на изотермах показана на рисунке 3.

С помощью потенциалов Л-Дж $m=6$ для трех взаимодействующих пар с найденными параметрами (9) и их матрицей ошибок рассчитаны таблицы справочных данных о вязкости, КВД и ТДФ рассматриваемой смеси в интервалах температур 100-1500 (200) К и

концентраций $x=0-1(0,2)$ (таблицы 4,5,6). В этих таблицах кроме значений функций приводятся оценки их доверительных погрешностей при 90 %-й вероятности, полученные по описанной выше схеме. В таблицах 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.

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 столкновении молекул, и эта задача применительно к составу БД ЭПИДИФ находится в 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.

Таблица 4

		Вязкость $[\eta]_2$, мкПа · с и оценки погрешности δ , %						
		Мольная доля $x(N_2)$						
T , К		$x=0$	$x=0.2$	$x=0.4$	$x=0.5$	$x=0.6$	$x=0.8$	$x=1$
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

Коэффициент взаимной диффузии $[D]_2$, см²/с (1 атм) и оценки погрешности 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	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

Таблица 6

Термодиффузионный фактор $[\alpha_T]_{cc1}$ и оценки погрешности 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

Список литературы

1. Pierson H.O. Handbook of CVD: Principles, technology, and applications. 2d ed.- NY: 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: Galf Publ., 1995.
5. Воронов В.М., Мартынова О.И., Петрова Т.И. и др. Совершенствование химико-технологических процессов в энергетике// Теплоэнергетика, 2000, (6), 46-49.
6. Гиршфельдер 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. – NY: Cambridge Univ. Press, 1996.- P. 250 – 282.
9. Monchick L., Mason E.A. Transport properties of polar gases// J. Chem. Phys. 1961, 35, 1676 - 1697.
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, 74A, (3), 331- 354.
11. Фокин Л.Р., Заркова Л., Дамянова М. Потенциалы взаимодействия девяти квазисферических молекул в базе ЭПИДИФ по транспортным свойствам газов// Теплофиз. высоких температур, 2004, 42(6), 878 – 884.

12. Фокин Л.Р., Попов В.Н. Калашников А.Н. Аналитическое представление интегралов столкновений для потенциалов Леннарда-Джонса m-6 в базе данных ЭПИДИФ// там же, 1999, 37(1), 49- 55.
13. Фокин Л.Р., Калашников А.Н. Справочные данные о вязкости разреженного водяного пара при температурах до 2000- 2500 К// Теплофиз. высоких температур, 2000, 38(2), 242- 248.
14. Polling В.Е., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids, 5th ed.- NY: McGraw-Hill, 2000. 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- 116.
16. ГСССД 138-89. Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон. Динамическая вязкость при атмосферном давлении в диапазоне температур от нормальных точек кипения до 5000 К / Е. Фогель, И. Миллат, Е. Бих, В.А. Рабинович и др.- 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/ А.А. Вигасин, Н.Х. Зими́на, В.Е. Люстерник и др.- М.: изд-во стандартов, 1984.- 34 с.
18. Калашников А.Н. Система справочных данных о кинетических коэффициентах для расчета процессов переноса по газовоздушному тракту котельной установки/ Автореф. к.т.н. – М.: ОИВТ РАН, 2001.-34 с.
19. Borisow A., Frommhold L. Theoretical collision- induced rotatranslational absorption spectra for modeling Titanium atmosphere: H2-N2 pairs// Astrophys. J., 1986,303, 495-510.
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, 138(8), 2426-2439.
21. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания, т. 1-10.- М.: ВИНТИ, 1971-1980 гг.
22. Todd B., Young J.B. Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modeling// J. Power Sources, 2002, 110, 186- 200.
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. SAND83- 8209, 1983 (+ Transport core utility manual, CHEMKIN Collection RD02370-C02-001A-USA).
24. Svehla R.A. Transport coefficients for the NASA Lewis chemical equilibria program//

- NASA TM 4647. Cleveland, 1996. - 27 p.
25. Соколова И.А., Тирский 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, Институт механики МГУ.- Москва, 1983. – 116 с.
 26. Hosseinejad T., Behnejad H., Sahmair V.H. Calculation of transport properties and intermolecular potential energy function of the binary mixtures of H₂ with Ne, Ar, and Xe by a semi-empirical inversion method//Fluid Phase Equil., 2007, 258, 155- 167.
 27. Stallcop J.R., Partridge H., Levin E. Effective potential energies and transport cross sections for interactions of H₂ and N₂// Phys. Rev. A, 2000, 62, 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, 85(7), 3891- 3895.
 29. Rigden P. J. Viscosity of air, oxygen and nitrogen// Phil. Mag. [7], 1938, 25, 961-981.
 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.480-482.
 31. Measurement of the transport properties of fluids/ W.A. Wakeham, A. Nagashima, J.V. Sengers eds.- Oxford: Blackwell Sci. Publ., 1991.- 459 p.
 32. ГСССД Р233-87. Нормальный водород. Коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 14- 1500 К при давлениях от состояния разреженного газа до 100 МПА/ Козлов А.Д., Кузнецов В.М., Мамонов Ю.В. – М.: 1987 (деп. ВНИИКИ, № 446).
 33. Калинин А.П., Леонас В.Б., Сермягин А.В. Интегралы столкновений для компонент диссоциированных (?) планетных атмосфер// Теплофиз. высоких температур, 1971, 9(5), 1066- 1068.
 34. Vogel E. Prazisionmessungen des viskositatskoeffizienten von stickstoff und edelgasen zwischen raumtemperatur und 650 K// Ber. Bunsenges. Phys. Chem.,1984, 88, 997- 1002.
 35. Guevara F.A., McInteer B.B., Wageman W.A. High- temperature viscosity ratio for H₂, He, Ar, and N₂// Phys. Fluids, 1969, 12(12), 2493- 2505.
 36. Graham T. XXVIII. On the motion of gases// Phil. Trans., 1846, 130, 573-631.
 37. International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology, vol.5. NY: McGraw-Hill Co., 1929. P.5.
 38. Schmitt K. 12. Uber die innere Reibung einigen Gase und Gasgemische bei verschiedenen Temperaturen// Ann. Physik [4], 1909, 30 (2), 393-410. (+ Kleint-1905)
 39. Trautz M., Baumann P.B. Die Reibung, Warmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. II. Die Reibung von H₂-N₂ und H₂-CO – Gemischen// Ann. Physik, [5], 1929, 2, 733- 736.

40. Itterbeek van A., Paemel van O., Lierde van J. Measurements of the viscosity of gas mixtures// *Physica*, 1947, 13(1/2), 88-96.
41. Itterbeek van A., Paemel van O., Lierde van J. Measurements on the thermal diffusion in gas mixtures at low temperatures// *Physica*, 1947, 13(3/4), 231- 239.
42. Pal A.K., Barua A.K. Viscosity of H₂-N₂ and H₂- NH₃ gas mixtures// *J. Chem. Phys.* 1967, 47 (1), 216- 218.
43. Kestin J., Yata J. Viscosity and diffusion coefficient of six binary mixtures// *J. Chem. Phys.*, 1968, 49 (11), 4780- 4791.
44. Marrero T.R., Mason E.A. Gaseous diffusion coefficients// *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1971, 1(1), 3-118.
45. Winkelmann J. Diffusion of gases in gases, liquids and their mixtures// *Landolt- Bernstain*, NS, Gr. IV, Bd 15a. – Berlin: Springer Verlag, 2007.
46. Schafer K., Corte H., Moesta H. Uber die Messung der Temperatur- und Konzentration- Abhangigkeit des Diffusionkoeffizient von Gases// *Z. Electrochem.*, 1951, 55(7), 662- 664.
47. Schafer K., Moesta H. Zwischenmolekulare Krafte und die aus Transportphenomenen bestimmten Stosquerschnitte// *ibid.*, 1954, 58(9), 743- 751.
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, B67(10), 753-760.
49. Itterbeek van A., Nihoul J. Measurements of thermal and ordinary diffusion in gas mixtures (H₂-He, H₂-N₂ and H₂-O₂) by using ultrasonics// *Acustica*, 1957, 7, 180- 184.
50. Scott D.S., Cox K.E. Temperature dependence of the binary diffusion coefficient of gases// *Canad. J. Chem. Eng.*, 1960, (6), 201-205.
51. Вышенская В.Ф., Косов Н.Д. Исследование температурной зависимости коэффициента диффузии газов// *Тепло – и массоперенос*, т.1.- Минск, изд-во АН БССР, 1962. – С.181-187.
52. Waldmann L., Schmitt K.H. Uber das bei der Gasdiffusion auftretende Druckgefalle// *Z. Naturforsch.*, 1961, 16a, 1343- 1354.
53. Ивакин Б.А., Суетин П.Е. Исследование температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов// *ЖТФ*, 1964, 34(3), 1116- 1124.
54. Heijningen van R.J.J., Feberwee A., Oosten von A., Beenakker J.J. M. Determination of the diffusion coefficient of the system H₂-N₂ as a function of temperature and concentration// *Physica*, 1966, 32(10), 1649- 1662.
55. Schneider M., Schafer K. Gasdiffusionmessungen zwischen 273 und 1300 K// *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1969, 73(7), 702-706.

56. Nein V.P.S., Saxena S.C. Measurement of the concentration diffusion coefficient for Ne-(Ar, Xe, H₂), Xe-H₂, H₂-N₂ and H₂-O₂// *Appl. Sci. Res.*, 1970, 23, 121- 133.
57. Carson P.G., Danlop P.J., Bell T.N. Precise method for measuring absolute values of diffusion coefficients of binary gas mixtures// *J. Chem. Phys.*, 1972, 56(1), 531- 536.
58. Косов Н.Д., Солоницын Б.П. Исследование температурной зависимости коэффициента взаимной диффузии некоторых газов стационарным проточным методом// *ЖТФ*, 1974, 44(4), 855- 857.
59. Trengove R.D., Robjohns H.L., Dunlop P.J. Diffusion coefficients and thermal diffusion factors for the systems H₂-N₂, H₂-O₂ and D₂-O₂// *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1983, 87, 1187- 1190.
60. Matsunaga N., Hori M., Nagashima A. Measurement on mutual diffusion coefficients of gases by the Taylor method: measurements on H₂-air, H₂-N₂, and H₂-O₂ systems// *Heat Transfer- Asian Research*, 2002, 31(3), 182-193.
61. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н. Теплопроводность газовых смесей. М.: Энергия, 1970. – 288 с.
62. Варнатц 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, 135(7), 1788- 1793.
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, A107 (743), 470- 486.
66. Ibbs T.L., Underwood L. A comparison of the behavior in thermal diffusion of N₂ and CO, and of NO and CO₂// *Proc. Phys. Soc.*, 1927, 39(3), 227-237.
67. Ibbs T.L., Grew K.E., Hirst AA. Thermal diffusion at low temperatures// *ibid.*, 1929, 41(5), 456- 475.
68. Grew K.E., Atkins B.E. Thermal diffusion in deuterium mixtures// *ibid.*, 1936, 48(30), 415- 420.
69. Waldmann L. Die temperaturerscheinungen bei der diffusion in ruchenden gasen und ihre mestechische anwendung// *Z. Physik*, 1947, 124(1/2), 2-29.
70. Itterbeek van A., Forrez G., Mariens P. Measurements on thermal diffusion with the use of ultrasonics// *ibid.*, 1953, 19, 525- 533.
71. Nain V.P.S., Saxena S.C. Composition dependence of the thermal diffusion factor of binary

gas mixtures// J. Chem. Phys. 1969, 51(4), 1541- 1545.

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, 245(3/4), 145-153.

Подписи к рисункам N_2-H_2

Рис. 1. Отклонения опытных данных от расчетных на изотермах вязкости в зависимости от состава $x(N_2)$

1 – [43], $T = 293, 303$ К; 2 – [42], 307- 478 К, 5 изотерм; 3 – [39], 195-523 К, 6 изотерм; 4 – [40], 291,2 К; 5 – [38], $T = 287, 374, 456$ 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].

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 .