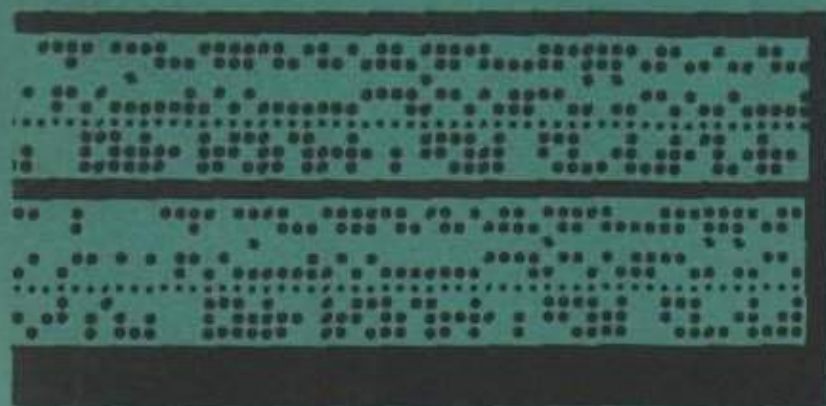




В. П. Волков
Г. И. Рузайкин

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВУЛКАНИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ



Издательство · Наука ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ В. И. ВЕРНАДСКОГО

В. П. ВОЛКОВ,
Г. И. РУЗАЙКИН

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ
ГАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В ВУЛКАНИЧЕСКОМ
ПРОЦЕССЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1974



Волков В.П., Рузайкин Г.И. Математическое моделирование газовых равновесий в вулканическом процессе. Изд-во "Наука", 1974 г.

В книге рассмотрен термодинамический аспект проблемы вулканических газов с выводом математических моделей расчета состава газовых смесей на ЭВМ. Геохимические приложения математического моделирования химического равновесия основаны на выявлении закономерностей эволюции магматического газа базальтовых магм.

Табл. 24. Илл. 24. Библ. назв. 141.

Ответственный редактор
кандидат геол.-мин. наук
Б.Н.РЫЖЕНКО

ВВЕДЕНИЕ

Последнее десятилетие характеризуется активным проникновением математических методов в науки о Земле. Геологи все больше начинают понимать абсолютную необходимость применения точных наук не только в прикладных целях (статистическая обработка химических анализов, диаграмматический метод классификации природных ассоциаций пород и минералов), но и в качестве главного инструмента. Таким инструментом служит математическое моделирование природных процессов, в первую очередь модели химического равновесия. Последние уже давно являются базой теоретической петрологии и геохимии. Очевидно, имеются два класса трудностей принципиального порядка. Первые носят методологический характер: справедливо ли рассматривать природные геологические процессы в аспекте классической, Гиббсовской, химической термодинамики; может ли предсказание свойств и поведения веществ, основанное на термодинамическом анализе, отвечать их истинному поведению в природе. По-видимому, история развития геохимии в последние десятилетия дала однозначный положительный ответ. Достаточно вспомнить физико-химический анализ парагенезисов минералов Д.С.Коржинского, исследования по геохимии океана и космохимии А.П.Виноградова, теоретические работы Р.Гаррелса (1962) и его последователей в области гидротермального минералообразования, чтобы убедиться в том, что подход к природным процессам с позиций анализа минеральных равновесий полностью себя оправдал.

Вторая трудность заключается в проблеме вычислительного порядка: расчет минеральных равновесий должен опираться, во-первых, на надежные термодинамические константы, во-вторых, необходимо иметь достаточно точный и быстрый вычислительный метод. В преодолении этой второй трудности, очевидно, рождается новое направление в геохимии — математическое моделирование природных процессов. Корни такого подхода надо искать в проблемах химической технологии. Именно там возникли вопросы, требовавшие срочного решения: предсказание свойств веществ при высоких параметрах, определение составов газовых смесей в широком интервале температур и давлений. Решение этой задачи было найдено с помощью метода минимизации свободной энергии системы и вычислительных процедур, разработанных Уайтом и др. (White, et al., 1958). Начиная с 1958 г. появляется поток исследований, итог которым был подведен на специальных симпозиумах по химическому равновесию высокотемпературных процессов в США (Kinetics..., 1960; Kinetics... 1963). Примерно к тому же вре-

мени относится и первая попытка применения математического моделирования геохимиками (Heald, Naughton, 1962).

К настоящему времени моделирование химических равновесий математическими методами имеет прочную базу. Имеются способы расчета гомогенных и гетерогенных систем, систем с идеальными ирреальными газами. В зависимости от характера поставленной задачи возможен расчет состава реагирующей смеси газов практически для любого числа компонентов и любого интервала температур.

Пожалуй, наиболее привлекательными для геохимиков являются два преимущества метода минимизации: 1) отпала необходимость составления набора химических реакций, которые могут протекать в интересующих нас условиях; 2) возможность предсказания форм нахождения элементов в условиях, воспроизвести которые экспериментально невозможно. Реализация этих преимуществ уже привела к весьма интересным результатам в связи с попытками найти состав ювенильного "магматического газа" (Finlayson et al., 1968), а также в космохимии (работы Шимазу и Экка с сотрудниками).

Авторы настоящей работы поставили своей задачей дать широкому кругу геохимиков практическое руководство для использования ряда методов математического моделирования химических равновесий. В связи с этим достаточно детально разбирается теоретическая основа математических моделей (необходимые разделы химической термодинамики), дано описание ряда вычислительных методов с приложением программ машинного счета. Непосредственным применением разработанных математических моделей служит проблема газовых равновесий в вулканическом процессе. Напомним, что до появления работ Хилда в вулканологии существовало мнение о бесполезности данных по составу вулканических эманаций для реконструкции условий и состава первичных газов, растворенных в магмах.

Расчеты равновесных составов вулканических высокотемпературных газов позволяют получить представление об эволюции состава вулканических газов по мере их охлаждения, о составе "ювенильного" магматического газа и найти термодинамические критерии равновесия вулканических газов.

Для понимания физико-химической основы процессов, приводящих к возникновению вулканических эманацій разного химического состава и их эволюции во времени, очевидно, необходимо дать термодинамический анализ газовых равновесий. Аппарат химической термодинамики позволяет успешно решить задачу нахождения равновесного состава любой смеси газов с изменением температуры и давления.

Представляется целесообразным с определенной степенью детальности рассмотреть проблему химического равновесия гомогенных газовых систем. Для понимания термодинамического смысла уравнений, составляющих базу для математического моделирования равновесий, мы приводим вывод всех используемых соотношений с особым акцентом на изложение взаимосвязи, или эквивалентности различных уравнений. Как точно заметил И.Р.Кричевский (1970, стр. 234): "Наилучшим средством для предотвращения ошибок является понимание происхождения каждого уравнения". Выбранный авторами аспект изложения некоторых вопросов теории химического равновесия необходим для рационального подхода к решению геохимических проблем и основан главным образом на материале ряда руководств по общей и химической термодинамике (Путилов, 1971; Кричевский, 1970; Kirkwood, Oppenheim, 1961; Трайбус, 1970; Хаазе, 1967; Карапетьянц, 1953; Додж, 1950; Denbigh, 1971; Verhooijen, 1949 и др.).

1. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. СООТНОШЕНИЕ ГИББСА-ДЮГЕМА

Вся термодинамическая информация о системе может быть извлечена при ее описании с помощью фундаментального уравнения любой из характеристических функций E, H, F, G . Каждая из последних имеет свой набор независимых переменных, поэтому для описания химических, а значит и геологических процессов наиболее удобно использовать функцию, аргументами которой являются T, P и состав системы, т.е. свободную энергию Гиббса G .

Из определения G как экстенсивного параметра вытекает возможность применения теоремы Эйлера о свойстве однородных функций. В самом деле, значение однородной функции по определению возрастает в n раз при аналогичном возрастании любого из ее аргументов. Значит, каждый экстенсивный параметр состояния (G, S, E, V и т.д.) может быть представлен как однородная функция относительно масс

компонентов термодинамической системы. Согласно теореме Эйлера:

$$F = \varphi(i, k, \dots, z) = i \frac{\partial \varphi}{\partial i} + k \frac{\partial \varphi}{\partial k} + \dots + z \frac{\partial \varphi}{\partial z}. \quad (1.1.1)$$

На этом свойстве однородных функций основано понятие парциальных величин, например, парциальный мольный объем i -го компонента в системе равен:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}, \quad (1.1.2)$$

откуда полный объем системы:

$$V = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{v}_i n_i. \quad (1.1.2a)$$

Парциальные величины являются интенсивными параметрами, поскольку они отнесены к единице массы системы; последняя часто выражена в числе молей (парциальные мольные величины). Таким образом, если выразить свободную энергию Гиббса через парциальные величины, получим:

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \bar{g}_i n_i. \quad (1.1.3)$$

где

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j (j \neq i)}. \quad (1.1.3a)$$

Следует особо подчеркнуть справедливость соотношений (1.1.2), (1.1.3) и (1.1.3a) лишь при постоянстве P, T и состава системы. Эти условия допускают изменение количества вещества в системе при постоянстве отношений масс ее компонентов: $\frac{n_2}{n_1}, \frac{n_3}{n_1}$, и т.д. = const.

Кроме того, при дифференцировании (см. 1.1.3a) не изменяются массы всех компонентов, исключая тот, по которому производится дифференцирование ($n_j, j \neq i$).

Гиббс впервые ввел понятие парциальных величин для свободной энергии и назвал их химическими потенциалами ($\bar{g}_i = \mu_i$). В соответствии с теоремой Эйлера (1.1.1), однородная функция в системе, для которой справедливо (1.1.3), представляется как:

*Аддитивность экстенсивных термодинамических параметров (применимость теоремы Эйлера) справедлива лишь в идеальных системах.

$$G = \varphi(n_1, n_2, \dots, n_i) = n_1 \frac{\partial G}{\partial n_1} + \dots + n_i \frac{\partial G}{\partial n_i}. \quad (I.1.4)$$

Заменив частные производные по массам компонентов с помощью их определения (I.1.3a) и используя понятие химического потенциала (μ), получим:

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i n_i, \quad a \quad (I.1.5)$$

Взяв полный дифференциал, имеем выражение

$$dG = \sum_{i=1}^{i=n} n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i. \quad (I.1.6)$$

Еще раз воспользуемся свойством G как однородной функции относительно масс компонентов системы, и, имея в виду определение свободной энергии Гиббса как характеристической функции при независимых переменных P и T , можно представить значение полного дифференциала как

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i (i=\overline{1, n})} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i (i=\overline{1, n})} dP + \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j (j \neq i)} dn_i. \quad (I.1.7)$$

Используя свойства характеристической функции, представим (I.1.7) в виде обычной формы характеристического уравнения:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i. \quad (I.1.8)$$

Сопоставляя (I.1.6) с (I.1.8), получим соотношение Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + VdP = \sum_{i=1}^{i=n} n_i d\mu_i, \quad (I.1.9)$$

Если исходить из представления о равновесии системы как о равенстве интенсивных параметров в каждой из ее частей, т.е.

$$T' = T'' = T''' = \dots = T,$$

$$P' = P'' = P''' = \dots = P,$$

(I.1.10)

$$\mu'_1 = \mu''_1 = \mu'''_1 = \dots = \mu_1,$$

$$\mu'_2 = \mu''_2 = \mu'''_2 = \dots = \mu_2,$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots$$

$$\mu'_\alpha = \mu''_\alpha = \mu'''_\alpha = \dots = \mu_\alpha,$$

то в этой закрытой системе из α компонентов химические превращения сводятся только к перераспределению компонентов между частями системы, обозначенными индексами (', '', ''').

Предложенный Гиббсом метод сведения открытых систем к совокупности закрытых позволил ему сформулировать критерии химического равновесия с помощью понятия о химическом потенциале. Мы уже видели, что соотношение (I.1.9) представляет собой характеристическое уравнение, в котором в качестве независимых переменных выступают только интенсивные параметры (T, P, μ). Отметим, что термодинамические свойства системы полностью охарактеризованы этим набором переменных, исходя из знания термодинамических функций отдельных веществ без учета уравнений возможных реакций.

Химическое равновесие системы можно рассматривать с помощью различных по форме, но эквивалентных по смыслу критериев и соответственно различных химических переменных одной и той же характеристической функции G . Как мы увидим из последующего изложения, это определяет различие в построении математических моделей равновесий.

2. КРИТЕРИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ, ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ

Критерий Де-Донде

В качестве основы для рассмотрения вопроса о равновесии системы, в которой происходят химические процессы, берется стехиометрическое уравнение реакции. Задача сводится к вводу независимой переменной, которая, с одной стороны, характеризует химическое равновесие, т.е. является функцией состояния (экстенсивным свойством), а с другой, позволяет учитывать изменение числа молей компонентов системы в процессе протекания реакции. Выбор независимой химической переменной предусматривает отсутствие обмена массы системы с внешней средой. Поскольку рассматривается стехиометрическое урав-

нение, осуществимость процесса в закрытой системе гарантируется. В терминах основного уравнения термодинамики это означает, что в функции, отражающей вклад химической работы, необходимо ввести независимую химическую переменную

$$dE = \delta Q_{\text{хим.}} - PdV - dA_{\text{хим.}}, \quad (1.2.1)$$

Обозначая $dA_{\text{хим.}} = \Phi dx$, где x — независимая химическая переменная, для интересующей нас характеристической функции $G(T, P, x)$ будем иметь:

$$dG = -SdT + VdP - \Phi dx \quad (1.2.2)$$

причем $\Phi = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T, P}$ в соответствии со свойствами характеристических функций*.

Для поиска нужной нам независимой химической переменной x в (1.2.2) рассмотрим химическую реакцию, допуская для начала, что это единственная реакция, протекающая в системе.

Итак,

$$\nu_1 X_1 + \nu_2 X_2 + \dots = \nu'_1 X'_1 + \nu'_2 X'_2 + \dots, \quad (1.2.2a)$$

где $X_1, X_2, \dots$ — исходные вещества; $X'_1, X'_2, \dots$ — продукты реакции;

$\nu_1, \nu_2, \dots; \nu'_1, \nu'_2, \dots$ — стехиометрические коэффициенты:

$$\left. \begin{array}{l} n^{\circ} X_1, n^{\circ} X_2, \dots \\ n^{\circ} X_1, n^{\circ} X_2, \dots \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{количества молей исходных веществ и продуктов} \\ \text{в начальный момент процесса.}^{**} \end{array}$$

* Если две или более характеристические функции (х.ф.) имеют общую независимую переменную, то производная от 1-й х.ф. по этой общей независимой переменной (при постоянстве остальных независимых аргументов 1-й х.ф.) равна производной от 2-й х.ф. по общей независимой переменной (при постоянстве остальных независимых аргументов 2-й х.ф.) и т.д. Для (1.2.2) это выглядит так:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)_{S, V} = \left(\frac{\partial H}{\partial x} \right)_{S, P} = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T, P} = -\Phi.$$

** Следует учесть, что в системе продукты реакции могут присутствовать с самого начала (индекс $^{\circ}$).

Число молей реагирующих веществ при протекании реакции будет пропорционально их стехиометрическим коэффициентам, т.е.

$$\begin{aligned} n_{X_1} - n_{X_1}^0 &= \nu_1 \xi, \\ n_{X_2} - n_{X_2}^0 &= \nu_2 \xi. \end{aligned} \quad (1.2.3)$$

Коэффициент пропорциональности обозначает превращенную долю вещества в ходе реакции и называется степенью протекания реакции (ξ). Общее число молей в рассматриваемой системе равно:

$$\begin{aligned} n_{X_1} &= n_{X_1}^0 - \nu_1 \xi, \\ n_{X_2} &= n_{X_2}^0 - \nu_2 \xi, \\ &\dots \dots \dots \\ n_{X'_1} &= n_{X'_1}^0 + \nu'_1 \xi, \\ n_{X'_2} &= n_{X'_2}^0 + \nu'_2 \xi. \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

Если происходит реакция, то изменение числа молей согласно (1.2.4) выражается соотношением:

$$-\frac{dn_{X_1}}{\nu_{X_1}} = -\frac{dn_{X_2}}{\nu_{X_2}} = \dots = \frac{dn_{X'_1}}{\nu_{X'_1}} = \frac{dn_{X'_2}}{\nu_{X'_2}} = d\xi = \text{const}, \quad (1.2.5)$$

а в системе из i веществ

$$dn_i = \nu_i d\xi. \quad (1.2.6)$$

Таким образом, ξ может рассматриваться как функция состояния системы. Изменение ξ означает протекание реакции, а $\xi = \text{const}$ ее торможение, причем $0 < \xi < 1$. Приведем пример простейших расчетов состава равновесной смеси газов при протекании одной химической реакции ($P, T = \text{const}$):



При равновесии

$$n_A - \frac{a}{\alpha} \cdot n_A \xi = n_A^*,$$

$$\begin{aligned} n_B - \frac{b}{\alpha} \cdot n_A \xi &= n_B^*, \\ \dots \quad \dots \quad \dots \end{aligned}$$

$$n_L + \frac{1}{a} \cdot n_A \xi = n'_L, \quad (1.2.6a)$$

$$n_M + \frac{m}{a} \cdot n_A \xi = n'_M,$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots$$

$$\Sigma n' = \Sigma N.$$

Здесь $n_A, \dots, n_M, \dots$ - количество молей в исходной смеси, $n'_A, \dots, n'_M, \dots$ - количество молей в равновесной смеси, ξ - превращенная доля вещества A (степень протекания реакции), ΣN - общее число молей газов в системе.

Возьмем аналитическое выражение закона действия масс в терминах мольных долей газов равновесной смеси ($x'_A, \dots, x'_M, \dots$), получим

$$K_p = \frac{(x'_L)^l \cdot (x'_M)^m \dots}{(x'_A)^a \cdot (x'_B)^b \dots} \cdot P_{\text{общ}}^{-\nu}, \quad (1.2.6б)$$

где K_p - константа равновесия реакции, $P_{\text{общ}}^{-\nu}$ - общее давление, ($\nu = 1 + m + \dots - a - b - \dots$) - алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов. Используя определение мольной доли

$$(x'_A = \frac{n'_A}{\Sigma N}, \dots, x'_M = \frac{n'_M}{\Sigma N}, \dots),$$

перейдем к легко реализуемому уравнению с нотацией (1.2.6a):

$$\frac{(n'_L)^l \cdot (n'_M)^m \dots}{(n'_A)^a \cdot (n'_B)^b \dots} (\Sigma N)^{-\nu} = K_p \cdot P_{\text{общ}}^{-\nu}. \quad (1.2.6в)$$

Возвращаясь к (1.2.2.), можем записать:

$$dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} d\xi. \quad (1.2.7)$$

Функция $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T}$ названа Де-Донде химическим средством реакции и согласно свойствам характеристических функций

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \xi} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = -A, \quad (1.2.8)$$

Не останавливаясь на детальном обосновании вывода, который имеется в любом руководстве по термодинамике, укажем, что стремление изолированной термодинамической системы к равновесию выражается в минимизации функции $G(T, P, x)$, где x — независимая химическая переменная. Условие равновесия записывается в виде:

$$(dG)_{T, P, x, \dots, z} = 0. \quad (1.2.9)$$

Очевидно, что

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P, x, \dots, z} = 0, \quad \text{или } A = 0 \quad (1.2.10)$$

является условием химического равновесия. Понятие химического сродства и применение функции A в качестве критерия равновесия удобно, поскольку оно входит в выражение полного дифференциала любой характеристической функции (1.2.7, 1.2.8).

Критерий Де-Донде и вводимая им независимая переменная ξ позволяют рассчитывать равновесные составы участников химической реакции. Метод довольно громоздок и вовсе неприменим при большом числе реакций (см. стр. 10). Пример расчета химического равновесия, приведенный у И.Р.Кричевского (1970), показывает, что, используя (1.2.4) и (1.2.10), можно, исходя из стехиометрического уравнения реакции и зная исходные числа молей ее участников, вывести уравнение, связывающее парциальные давления p_i со стандартными молярными значениями функции Гиббса, т.е.

$$-RT \ln \prod_{i=1}^{i=n} p_i^{v_i} = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \bar{g}_i^0 \quad (1.2.11)$$

где v_i — стехиометрический коэффициент i -го вещества. Вывод этого уравнения с помощью понятия о химическом потенциале ($\bar{g}_i = \mu_i$) был выполнен Гиббсом и рассматривается ниже (см. 1.2.35).

Критерий Гиббса

Еще раз надо подчеркнуть, что сам процесс протекания химических реакций предполагает изменение числа молей их участников; значит, в условиях термического и механического равновесия (1.1.10) необходимо рассматривать характеристическую функцию G как $G = G(T, P, u)$. u — независимая химическая переменная должна однозначно определять собственно химические превращения и фазовые равновесия.

Итак, рассмотрим систему, в которой протекает одна химическая реакция. Условимся, что исходным веществам приданы отрицательные

значения при их стехиометрических коэффициентах, а продуктам реакции — положительные. Тогда аналогично (1.2.2a):

$$\nu_1 X_1 + \dots + \nu_n X_n = \nu_1' X_1' + \dots + \nu_n' X_n',$$

группируя все члены выражения в левой части, имеем:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i X_i = 0, \quad (1.2.12)$$

что является обобщенным уравнением химической реакции.

Теперь обратимся к классической формулировке критерия равновесия Гиббса: "Для равновесия изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, при которых ее объем и энтропия постоянны, изменение энергии системы (E) либо равно 0, либо > 0 ". Аналитически это выглядит как

$$(\delta E)_{S,V} > 0, \quad (1.2.13)$$

а знак равенства означает, что система находится в равновесии. Очевидно, что в таком случае уравнение характеристической функции E :

$$dE = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i + TdS - PdV \quad (1.2.14)$$

приобретает вид:

$$dE = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i = 0. \quad (1.2.15)$$

Приращения dn_i , возникающие по реакции (1.2.2a), связаны со стехиометрическими коэффициентами соотношением (1.2.5). Тогда, выразив dn_i через дифференциальные приращения фиксированного участка реакции, скажем, через dn_1 , получим при подстановке в развернутое выражение (1.2.15)

$$\left(\mu_1 + \frac{\nu_2}{\nu_1} \mu_2 + \frac{\nu_3}{\nu_1} \mu_3 + \dots + \frac{\nu_n}{\nu_1} \mu_n \right) dn_1 = 0. \quad (1.2.16)$$

Умножив обе части (1.2.16) на ν_1 , получим:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i = 0. \quad (1.2.17)$$

Обратим внимание, что (1.2.17) получено из уравнения химической реакции (1.2.12) путем простой замены химической формулы волигной химического потенциала.

Теперь установим эквивалентность выражения (1.2.17), выведенного на основании критерия Гиббса (1.2.13) и критерия Де-Донде (1.2.10). Возьмем реакцию (1.2.2a) и для установления связи между независимыми химическими переменным ξ и μ для функции Гиббса, получим:

$$-A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X_1}} \right)_{T,P,n_{j(j \neq X_1)}} \frac{dn_{X_1}}{d\xi} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X_2}} \right)_{T,P,n_{j(j \neq X_2)}} \frac{dn_{X_2}}{d\xi} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{X'_n}} \right)_{T,P,n_{j(j \neq X'_n)}} \frac{dn_{X'_n}}{d\xi} \quad (1.2.18)$$

Поскольку частная производная вида

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j(j \neq i)}}$$

представляет собой по определению величину химического потенциала i -го вещества (1.1.3), а $\frac{dn_i}{d\xi}$ связаны со стехиометрическими коэффициентами уравнения (1.2.8), то после подстановки соответствующих значений в (1.2.18), получим

$$-A \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_{X_i} \quad (1.2.19)$$

Согласно (1.2.10) при химическом равновесии $A=0$ левая часть (1.2.19) тоже равна нулю, т.е. (1.2.19) эквивалентно (1.2.17). К этому полезно добавить другой способ вывода обобщенного уравнения равновесия химической реакции (1.2.17), где проявлен иной логический аспект, вскрывающий взаимную связь независимых химических переменных ξ и μ . Такой вывод, в частности, приведен у Кирквуда и Оппенгейма (Kirkwood, Oppenheim, 1961).

Возьмем полный дифференциал характеристической функции E ; в соответствии с (1.2.14)

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i dn_i.$$

При $S, V = \text{const}$ приращение внутренней энергии системы

$$(\delta E)_{S, V} = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i \delta n_i, \quad (1.2.20)$$

затем, имея в виду (1.2.6), подставим вместо $\delta n_i = v_i \delta \xi$; тогда критерий равновесия Гиббса будет выглядеть так:

$$(\delta E)_{S, V} = \left(\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i \right) \delta \xi \geq 0. \quad (1.2.21)$$

В химической термодинамике принят принцип "моментального равновесия", на любой стадии протекания реакции т.е. заторможенности ее хода. Если реакция заторможена, то все n веществ присутствуют в реагирующей смеси и $\delta \xi$ может принимать любые значения, т.е. одновременно в состоянии равновесия должны иметь силу соотношения:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i \geq 0, \text{ если } \delta \xi > 0. \quad (1.2.22)$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i \leq 0, \text{ если } \delta \xi < 0. \quad (1.2.22a)$$

Это справедливо лишь при $\sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i = 0$, что, таким образом, и является критерием равновесия химической реакции в системе с n реагирующими веществами.

Приведенные рассуждения позволяют легко перейти к распространению выведенного критерия (1.2.17) в эквивалентной ему форме (1.2.21) на систему из s реакций.

Общее уравнение такой группы реакций представим в виде:

$$\sum_{i=1}^{i=n} v_i^{\sigma} X_i = 0, \quad \sigma = 1, \dots, s. \quad (1.2.23)$$

Пусть каждая реакция характеризуется степенью протекания ξ_{σ} , $\sigma = 1, s$. Снова обратившись к (1.2.6), выразим суммарное изменение числа молей i -го компонента в результате протекания s реакций:

$$\delta n_i = \sum_{\sigma=1}^{\sigma=s} v_i^{\sigma} \delta \xi_{\sigma}. \quad (1.2.24)$$

Подставив (1.2.24) в (1.2.20), получим (для s реакций):

$$(\delta E)_{S,V} = \sum_{\sigma=1}^s \left(\sum_{i=1}^n v_i^{\sigma} \mu_i \right) \delta \zeta_{\sigma} \geq 0. \quad (1.2.25)$$

Допустим, что в любой точке можно затормозить протекание любой из реакций. Например, выберем систему вариаций, для которой $\delta \zeta_{\sigma} = 0$, $\sigma = 2, 3, \dots, s$, а величина $\delta \zeta_1$ — выбрана произвольно. Тогда критерий равновесия подобной системы:

$$\sum_{i=1}^n v_i^1 \mu_i = 0, \quad (1.2.26)$$

а для всех допустимых вариаций ζ_{σ} будет

$$\sum_{i=1}^n v_i^{\sigma} \mu_i \approx 0, \quad \sigma = \overline{2, s}, \quad (1.2.27)$$

Аналогичный ход рассуждений легко применим к гетерогенным системам (Kirkwood, Oppenheim, 1961). Таким образом, критерий химического равновесия (1.2.17) справедлив для любых систем, причем показана его эквивалентность критерию Де-Донде (1.2.10).

Для понимания роли критериев химического равновесия при расчете равновесных составов газовых смесей необходимо показать их связь с законом действия масс.

Связь между уравнением химического равновесия и законом действия масс

Приведем один из используемых в химической термодинамике способ введения понятия константы равновесия, непосредственно связанный с рассмотренными критериями равновесия. В дальнейшем мы убедимся, что это необходимо для понимания внутренней связи между различными математическими моделями химического равновесия.

Итак, обратимся вновь к характеристической функции G , имея в виду, что полная термодинамическая характеристика системы дается ее уравнением состояния, т.е. P - V - T данными. Выразим изменение свободной энергии компонента как функции температуры и давления системы, имея данные по его объему.

Для 1 моля идеального газа уравнение состояния имеет весьма простую форму:

$$pv = RT, \quad (1.2.28)$$

в то же время согласно свойству свободной энергии как характеристической функции (см. 1.2.2)

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v. \quad (1.2.29)$$

При выборе стандартной величины p° (давление компонента в стандартном состоянии) изменение G находится интегрированием

$$g(p, T) - g(p^\circ, T) = \int_{p^\circ}^p v dp. \quad (1.2.30)$$

Подставив в (1.2.30) выражение объема из (1.2.28), получим:

$$g(p_i, T) - g(p^\circ, T) = \int_{p^\circ}^p \frac{RT dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p^\circ}, \quad (1.2.31)$$

или i -го компонента смеси идеальных газов при стандартном давлении $p^\circ = 1$ атм будем иметь

$$g_i(p, T) = g_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (1.2.32)$$

где g_i° — стандартная парциальная молярная свободная энергия i -го компонента. Как указывалось выше, введенная Гиббсом характеристическая функция G является опнородной функцией (1.1.3):

$$\bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j (j \neq i)} = \mu_i.$$

Отсюда для 1 моля идеального газа уравнение (1.2.32) может быть представлено в виде:

$$\mu_i = \mu_i^\circ (T, p = 1 \text{ атм}) + RT \ln p_i. \quad (1.2.33)$$

Уже обращалось внимание на аналогию формы общего уравнения химической реакции (1.2.12) и химического равновесия (1.2.17). Имея уравнение (1.2.33), описывающее газовую смесь в терминах (T, p, μ) , можно вывести аналитическое выражение закона действия масс. В самом деле, для равновесной смеси идеальных газов будет справедливо:

$$\begin{aligned} i &= n \\ \sum_i \nu_i \mu_i &= 0, \\ i &= 1 \end{aligned} \quad (1.2.34)$$



Подставляя вместо μ_i его значение из (1.2.33), получим:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i (\mu_i^{\circ} + RT \ln p_i) = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^{\circ} + RT \sum_{i=1}^{i=n} \ln p_i^{\nu_i} = 0, \quad (1.2.35)$$

$$\text{или} \quad \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^{\circ} = -RT \ln \prod_{i=1}^{i=n} p_i^{\nu_i}. \quad (1.2.36)$$

Величина под знаком логарифма есть не что иное как константа равновесия реакции, в которой участвуют i веществ со стехиометрическими коэффициентами ν_i

$$\text{Если обозначить } K_p = \prod_{i=1}^{i=n} p_i^{\nu_i}, \text{ то}$$

$$-RT \ln K_p = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^{\circ}. \quad (1.2.37)$$

Величина $\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^{\circ}$ представляет собой изменение стандартной свободной энергии химической реакции при заданной температуре T , т.е.

$$\sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^{\circ} = \Delta G_T^{\circ}. \quad (1.2.38)$$

Так, в реакции $A + B \rightleftharpoons 2C$

$$\Delta G_T^{\circ} = 2\mu_C^{\circ} - \mu_A^{\circ} - \mu_B^{\circ}, \quad (1.2.39)$$

где $2\mu_C^{\circ}$ — значение свободной энергии Гиббса 2 молей вещества C при стандартном давлении и т.д. Значит ΔG_T° представляет собой изменение свободной энергии реакции, когда 1 моль A и 1 моль B (каждый из них при стандартном давлении) полностью превращается в 2 моля C при стандартном давлении и заданной температуре T .

* Следует иметь в виду, что стехиометрические коэффициенты исходных веществ берут со знаком "минус".

Объединяя уравнения (1.2.37), и (1.2.38), получим:

$$-RT \ln K_p = \sum_{i=1}^{i=n} \nu_i \mu_i^0 = \Delta G_T^0. \quad (1.2.40)$$

Показанная взаимосвязь химических переменных $\{, \mu$ с величинами констант равновесия реакций имеет важное значение в построении математических моделей химического равновесия.

3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ГАЗОВ, КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛЕТУЧЕСТИ И ИХ ВЫЧИСЛЕНИЕ

В разделах 1.1 и 1.2 мы, в сущности, имели дело с системами идеальных газов. Интересы геохимиков безусловно тяготеют к реальным газам, поскольку глубинные процессы связаны с высокими давлениями и температурами. Известно, что чем больше давление, тем больше отклонение от свойств идеального газа. При температурах, превышающих критическую в 3,4 раза, отклонение от свойств идеального газа нередко возрастает также и с ростом температуры (Рябинин, 1959). При расчете равновесий реальных газов резко возрастают трудности как термодинамического, так и вычислительного порядка. Обычно последовательность расчета многокомпонентных систем с реальными газами сводят к двум этапам последовательного приближения: 1) идеальная смесь идеальных газов; 2) идеальная смесь реальных газов.

ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ

Вспомним, что в понятие идеального газа входит такое состояние, в котором не учитываются межмолекулярные силы, а объем молекул бесконечно мал по сравнению с объемом газа. Термодинамические свойства идеального газа, и прежде всего свободная энергия Гиббса, определяются уравнением состояния (ср. 1.2.28) простого вида:

$$pV = nRT. \quad (1.3.1)$$

Рассмотрим гомогенную смесь идеальных газов, описываемую реакцией:



Условие равновесия определяется равенством химических потенциалов каждого участника реакции (см. 1.2), т.е.

$$m\mu_A + n\mu_B = q\mu_C + r\mu_D. \quad (1.3.3)$$

В соответствии с выведенным определением стандартной парциальной свободной энергии для i -го моля идеального газа (1.2.33)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$$

преобразуем выражение (1.3.3), и после подстановки значений химического потенциала для каждого из компонентов (1.2.33) и перегруппировки членов получим:

$$\frac{\mu_A^0 + \mu_B^0 - q\mu_C^0 - r\mu_D^0}{RT} = \ln \frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n} \quad (1.3.4)$$

Если обозначить правую часть равенства (1.3.4) как $\ln K_p$ и произвести потенцирование, то получим выражение константы равновесия реакции (1.3.2) в терминах парциальных давлений реагирующих идеальных газов:

$$K_p = \frac{p_C^q \cdot p_D^r}{p_A^m \cdot p_B^n} \quad (1.3.5)$$

Вернувшись к разделу (1.2), обнаружим, что изменение свободной энергии химической реакции при стандартных условиях (ΔG_T^0), если его выразить через химические потенциалы участников реакции, представляет собой выражение в числителе левой части уравнения (1.3.4), т.е.

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (1.3.6)$$

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений (закон Дальтона) и объемов (закон Амага):

$$p_i = P_{\text{общ}} \cdot x_i, \quad (1.3.7)$$

где

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad - \text{мольная доля } i\text{-го газа}, \quad (1.3.7a)$$

если n_i — число его молей, и

$$V = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i x_i, \quad (1.3.8)$$

где $\bar{v}_i$ — парциальный мольный объем.

Сочетая (1.3.5) и (1.3.7), получим:

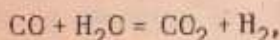
$$K_p = P_{\text{общ}}^{\Delta\nu} \cdot \left[\frac{x_C^q \cdot x_D^r}{x_A^m \cdot x_B^n} \right] = P_{\text{общ}}^{\Delta\nu} \cdot K_x, \quad (1.3.9)$$

где $\Delta\nu$ — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов участников реакции (коэффициенты исходных веществ — отрицательные), а K_x — термодинамическая константа равновесия, выраженная через молярные доли компонентов.

$$K_x = \frac{x_C^q \cdot x_D^r}{x_A^m \cdot x_B^n}. \quad (1.3.10)$$

Эта форма выражения весьма удобна в практических расчетах.

Разберем простой пример, отметив при этом, что постановка задачи скорее соответствует целям химической технологии, а не геохимии. Пусть требуется вычислить равновесный состав газовой смеси при 1000°K для реакции



причем в исходном составе содержится m молей CO и n молей H_2O . Пусть при переходе в равновесное состояние прореагировало x молей CO (из общего числа m) и x молей H_2O (из общего числа n).

По уравнению реакции $\Delta\nu = 0$, поэтому в равновесной смеси будет содержаться x молей CO_2 и x молей H_2 . Тогда при записи в таблицу:

Исходная смесь		Равновесная смесь
CO	m	$m - x$
H_2O	n	$n - x$
CO_2	0	x
H_2	0	x
	$\Sigma = m + n$	$\Sigma = m + n$

По закону Дальтона (1.3.7) в равновесной смеси парциальные давления газов можно выразить так:

$$p_{\text{CO}} = \frac{m - x}{m + n} \cdot P_{\text{общ}}, \quad (1.3.11a)$$

$$p_{H_2O} = \frac{n-x}{m+n} \cdot P_{\text{общ}}, \quad (1.3.11б)$$

$$p_{H_2} = p_{CO_2} = \frac{x}{m+n} \cdot P_{\text{общ}}, \quad (1.3.11в)$$

$$K_p = \frac{x^2}{(m-x)(n-x)} \quad (1.3.11г)$$

При максимальном упрощении условий примем, что $m = n = 1$, иными словами, происходит реакция взаимодействия 50% CO и 50% H_2O . Вычислим значение K_p для рассматриваемой реакции из Справочника (Наумов и др., 1971), получим:

$$x_{1,2} = \frac{K_p \pm \sqrt{K_p}}{K_p - 1}; \quad \begin{matrix} x_1 = 4,0, \\ x_2 = 0,57, \end{matrix}$$

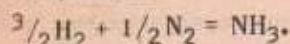
здесь x_1 не удовлетворяет условию, так как $0 < x < 1$. Парциальные объемы газов легко найти по (1.3.7а) и (1.3.8), имея в виду табличную запись:

$$v_{H_2O} = v_{CO} = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{i=n} = \frac{1-x}{2} \cdot 100 = 21,4\%.$$

$$v_{H_2} = v_{CO_2} = \frac{x}{2} \cdot 100 = 28,6\%.$$

Отметим, что состав равновесной смеси в данном примере не зависит от $P_{\text{общ}}$ ($v = 0$), однако зависит от числа молей исходных веществ. Так, при $n = 10$ и $m = 1$ величина x составит 0,97; иными словами, степень превращения CO в CO_2 резко возрастает. Более сложный хрестоматийный пример, заимствованный у Б.Доджа (1950), позволит понять характер расчетов с использованием величины степени превращения (ξ).

Пусть необходимо определить степень превращения H_2 при получении аммиака и содержание NH_3 в продуктах реакции синтеза аммиака по реакции



Допустим, что задано $P_{\text{общ}}$ и конечная температура процесса, т.е. величина K_p ; ξ — степень превращения H_2 . Пусть согласно стехиометрии реакции исходная смесь состоит из 60% H_2 , 20% N_2 и 20%

инертного газа, а всего из 100 молей газов. Тогда в равновесии получим в соответствии с выкладками, приведенными в (I.2.6а) следующие величины. При $a=3/2$, $b=1/2$, $l=1$ значения n'_{H_2} и n'_{N_2} выразим в виде следующих соотношений:

$$n'_{H_2} = 60 - 60 \frac{3/2}{3/2} \xi = 60(1 - \xi), \quad (I.3.12a)$$

$$n'_{N_2} = 20 - 60 \frac{1/2}{3/2} \xi = 20(1 - \xi), \quad (I.3.12b)$$

По уравнению реакции число молей NH_3 в исходной смеси равно нулю, значит

$$n'_{NH_3} = 0 + 60 \frac{1}{3/2} \xi = 40\xi. \quad (I.3.12b)$$

Учитывая 20 молей инертного газа, получим общее число молей

$$\Sigma n' = 60(1 - \xi) + 20(1 - \xi) + 40\xi + 20 = 100 - 40\xi. \quad (I.3.12r)$$

Подставив значения K_p для заданной температуры, n'_{H_2} , n'_{N_2} , n'_{NH_3} и $\Sigma n'$ в уравнение (см. I.2.6a) и имея в виду, что $\nu = -1$, получим:

$$\frac{n'_{NH_3}}{(n'_{H_2})^{3/2} (n'_{N_2})^{1/2}} (\Sigma n')^{-\nu} = K_p \cdot P_{\text{общ}}^{\nu}. \quad (I.3.13)$$

Подставив числовые значения из (I.3.12a, б, в, г), получим:

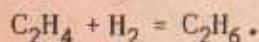
$$\frac{40\xi}{[60(1 - \xi)]^{3/2} [20(1 - \xi)]^{1/2}} (100 - 40\xi) = K_p \cdot P_{\text{общ}}. \quad (I.3.14a)$$

Уравнения такого типа решаются методом подбора, находят числовое значение ξ и подставив его в выражение для

$$C_{NH_3} = \frac{n'_{NH_3}}{\Sigma n'} \cdot 100 = \frac{(40\xi) \cdot 100}{100 - 40\xi}, \quad (I.3.14b)$$

получают числовое значение "выхода" аммиака (в объемн. %).

Рассмотрим пример (Введенский, 1960), когда число молей участников реакции изменяется, т.е. является функцией общего давления в системе, а решение уравнений вида (1.3.11r) выражается в общем виде:



Исходная смесь		равновесная смесь
C_2H_4	n	$n - x$
H_2	m	$m - x$
C_2H_6	0	x
	$\Sigma = m + n$	$\Sigma = m + n - x$

Выражения для парциальных давлений газов в равновесной смеси примут следующую форму:

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{n - x}{m + n - x} \cdot P_{\text{общ}}, \quad (1.3.15a)$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{m - x}{m + n - x} \cdot P_{\text{общ}}, \quad (1.3.15b)$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_6} = \frac{x}{m + n - x} \cdot P_{\text{общ}}, \quad (1.3.15в)$$

тогда константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{(m + n - x) x}{(m - x)(n - x) \cdot P_{\text{общ}}} \quad (1.3.16)$$

Дальнейшее решение может быть сведено к квадратному уравнению, причем необходимо проводить исследование его корней.

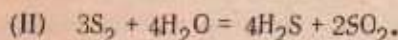
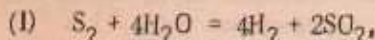
При расчете систем нескольких реакций вычислительные трудности возрастают, неизбежно появление систем нелинейных уравнений. Это заставляло химиков-технологов искать новые подходы к решению подобных задач и в результате привело к разработке универсального метода расчета химических равновесий путем минимизации свободной энергии системы (White et al., 1958), детально рассмотренного в последующих разделах.

Геохимические исследования по своей сути приводят к иной постановке расчета химического равновесия, хотя, конечно, цель оста-

ется той же: количественная оценка состава равновесной смеси газов при заданных P и T .

Одной из первых задач, поставленной в работе Эллиса (Ellis, 1957), была такая: найти равновесный состав смеси идеальных газов, в которой заданы лишь компоненты системы, т.е. их число и баланс масс в виде отношения числа атомов элементов в системе.

Пусть в системе $H_2O - S_2$ (Ellis, 1957) задано молекулярное отношение $H_2O : S_2 = 100:1$; предполагается, что возможны следующие вещества: $H_2O, H_2, S_2, H_2S, SO_2$, связанные реакциями:



Здесь

$$K_p^{(I)} = \frac{x_{H_2}^4 \cdot x_{SO_2}^2}{x_{H_2O}^4 \cdot x_{S_2}} \cdot P_{\text{общ}} \quad (I. 3.17)$$

$$K_p^{(II)} = \frac{x_{H_2S}^4 \cdot x_{SO_2}^2}{x_{S_2}^3 \cdot x_{H_2O}^4 \cdot P_{\text{общ}}} \quad (I. 3.18)$$

По закону сохранения масс и закону Дальтона составим еще три уравнения*:

$$\frac{O}{S} = \frac{x_{H_2O} + 2x_{SO_2}}{x_{H_2S} + x_{SO_2} + 2x_{S_2}} = 50, \quad (I. 3.19)$$

* В общем виде техника составления систем уравнений описываемого вида приводится в разделе II.1.

$$\frac{n}{O} = \frac{2(x_{H_2O} + x_{H_2S} + x_{H_2})}{x_{H_2O} + 2x_{SO_2}} = 2; \quad (1.3.20)$$

$$x_{S_2} + x_{H_2O} + x_{H_2} + x_{SO_2} + x_{H_2S} = 1. \quad (1.3.21)$$

Здесь в отличие от приведенных выше примеров парциальные давления выражены через молярные доли по соотношению (1.3.7) и (1.3.7а). В данной постановке задачи величины p_i (числа молей до начала реакций) или p_i' (число молей в состоянии равновесия) являются неизвестными, поэтому необходимо составление дополнительных уравнений. В самом деле, при использовании величины степени превращения (ξ) и при заданном числе молей исходных веществ баланс масс выражался в более простой форме (см. стр. 23). Эти балансовые соотношения непосредственно вводились в выражение константы равновесия реакции. Для расчета газовых систем в рамках геохимической проблематики трудности вычислений сразу выходят на первый план.

Уравнение состояния и его формы

Термодинамические свойства идеального газа определяются уравнением состояния Клапейрона (1.3.1) простого вида:

$$pV \approx nRT,$$

где n — общее число молекул газа. Можно показать, что (1.3.1) выводится на основании двух законов, которые описывают термодинамические свойства идеальных газов. 1. Внутренняя энергия E не зависит от его давления и объема и является только функцией температуры (закон Джоуля):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (1.3.21)$$

2. При $T = \text{const}$ объем, занимаемый газом, изменяется обратно пропорционально давлению (закон Бойля):

$$V \approx p \frac{f(T)}{p}, \quad (1.3.22)$$

где $f(T) = R$ — функция, не зависящая от природы газа, универсальная газовая постоянная.

$$R = 0,08205 \text{ л·атм/град·моль} = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг/град·моль} = 1,987 \text{ кал/град·моль}$$

Уравнение (1.3.1) отвечает состоянию, к которому в пределе приближаются реальные газы при повышении температуры, или при $p \rightarrow 0$, но никогда не достигают его. Форма уравнения (1.3.1) свидетельствует о том, что термодинамические свойства газов могут быть описаны на основании так называемых P - V - T данных, или иными словами, общей формой всех уравнений состояния, отнесенных к 1 молью газа, служит зависимость

$$\varphi(p, V, T) = 0. \quad (1.3.23)$$

Понятие идеального газа и связанный с ним термодинамический аппарат вполне удовлетворительны, если мы имеем дело с приближенными расчетами и областью умеренных температур и давлений. В общем случае, по крайней мере такие факторы, как объем молекул и силы их взаимного притяжения, нельзя не учитывать. При высоких плотностях газов, с повышением давления отклонение от идеальности начинает сказываться все в большей степени. Так, при давлении 15 кбар и $t = 65^\circ\text{C}$ объем азота в 16 раз превышает объем идеального газа при этих условиях.

Для описания термодинамических свойств газов при высоких давлениях и температурах предложено большое количество различных уравнений состояния. Остановимся на наиболее важном в теоретическом отношении уравнении Ван-дер-Ваальса, выведенном еще в 19 веке:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (1.3.24)$$

Здесь $\frac{a}{V^2}$ - внутреннее давление, вызываемое силами междекулярного притяжения, b - объемная поправка. Последняя приобретает значение в случае, если расстояния между молекулами газов становятся соизмеримыми с их объемами.

Изотермы, построенные для пара и жидкости по уравнению Ван-дер-Ваальса, позволяют ввести понятие о критических параметрах веществ. На рис. 1 показаны изотермы для углекислоты. Заметим сразу, что (1.3.24) является уравнением третьей степени относительно V ; значит, вообще говоря, должно быть три значения его корней.

При достаточно высоких температурах (например, t_3) форма изотерм мало отличается от гипербол, а для каждого заданного значения p имеется только одно значение V - один действительный корень. При понижении температуры (t_2) происходит искривление изотерм, а при некоторой температуре ($t_{кр}$) появляется точка перегиба, где численные значения всех трех корней совпадают, а ниже ее (t_1) - три действительных корня (V_1, V_2, V_3). Графически это выражается в том, что

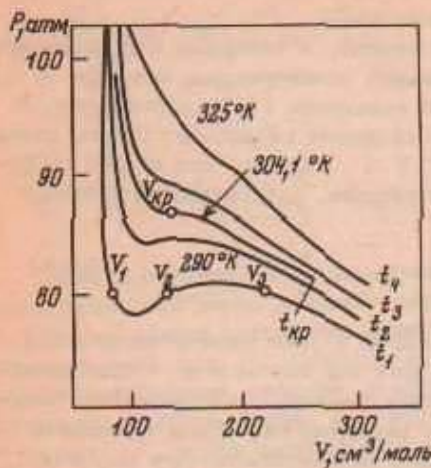


Рис. 1. Изотермы для углекислоты в областях, близких к критической (Додж, 1950). Построены по уравнению Ван-дер-Ваальса

любая из изобар пересекает изотерму в области ниже критической в трех точках, а выше критической точки — в одной.

Физический смысл этой геометрии заключен в том, что вся область жидкого состояния расположена ниже изотермы $t_{кр}$. Участок изотермы t_2 , совпадающий с изобарой, означает переход из жидкого состояния в газообразное. Из диаграммы ясно видно, что если температура газа остается выше критической, никакое давление не может привести к его конденсации в жидкую фазу.

Зависимость значений a и b в (1.3.24) от величин критических параметров позволяет вести вычисление последних, исходя из экспериментально полученных величин a и b , а также решать обратную задачу. Представим (1.3.24) в виде уравнения 3-й степени относительно V :

$$V^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)V^2 + \frac{a}{p}V - \frac{ab}{p} = 0. \quad (1.3.24a)$$

Поскольку в критической точке все три значения корней уравнения (1.3.24a) равны друг другу ($V_1 = V_2 = V_3 = V_{кр}$), то, преобразуя это уравнение, имеем:

$$(V - V_1)(V - V_2)(V - V_3) = 0,$$

$$(V - V_{кр})^3 = 0, \text{ или}$$

$$V^3 - 3V_{кр}V^2 + 3V_{кр}^2V - V_{кр}^3 = 0. \quad (1.3.25)$$

То же получится из (1.3.24а), если принять $T = T_{кр}$ и $p = p_{кр}$. Приравняв в (1.3.24а) и (1.3.25) коэффициенты при одинаковых степенях V получим:

$$V_{кр} = 3b, p_{кр} = \frac{a}{27b^2} \quad \text{и} \quad RT = \frac{8}{27} \cdot \frac{a}{Rb}. \quad (1.3.26)$$

Отсюда $\frac{p_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}} = 0,375.$

Последнее соотношение является иллюстрацией ограниченности применения уравнения Ван-дер-Ваальса. В действительности величина

$$\frac{p_{кр} V_{кр}}{RT_{кр}}$$
 колеблется в значительных пределах; 0,18–0,33.

В настоящее время существует много форм уравнений состояния, однако их действие ограничено вполне определенными интервалами температур и давлений, и применимы они для описания термодинамических свойств определенных веществ. Кроме того, в связи с постоянно растущим уровнем точности эксперимента возникает необходимость модификации уравнений состояния. В этом смысле, пожалуй, универсальным можно считать уравнение состояния с вириальными коэффициентами, предложенное Каммерлинг-Оннесом (Kamerlingh-Onnes, 1901). Давление с высокой степенью точности можно представить в виде ряда по степеням $\frac{1}{V}$ (v – мольный объем):

$$pv = RT \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right) \quad (1.3.27)$$

или

$$pv = RT (1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots). \quad (1.3.27а)$$

Здесь $\rho = \frac{1}{v}$ – плотность газа; B, C, D – второй, третий, четвертый и т.д. вириальные коэффициенты, которые являются функцией температуры.

Для газов, поведение которых в нужном интервале P и T незначительно отличается от идеального, достаточна такая форма уравнения:

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{Bn}{V} \right), \quad (1.3.28)$$

отсюда видно, что B имеет размерность: единица объема/моль, обычно $\text{см}^3/\text{моль}$.

При низких температурах $B < 0$ при высоких — $B > 0$ температура при которой $B = 0$ называется точкой Бойля.

Вириальное уравнение состояния может быть представлено в виде степенного ряда по давлению:

$$pv = RT (1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots). \quad (1.3.29)$$

Этот ряд математически эквивалентен ряду из (1.3.27), а коэффициенты обоих рядов однозначно связаны друг с другом следующими соотношениями:

$$B' = \frac{B}{RT}; \quad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}; \quad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3} \text{ и т.д.} \quad (1.3.30)^*$$

Каждый вириальный коэффициент можно интерпретировать на основании молекулярных свойств. Так, 2-й вириальный коэффициент учитывает отклонения от уравнения состояния идеального газа, обусловленные взаимодействием двух молекул, третий — трех молекул и т.д. Физический смысл вириального коэффициента выявляется при следующем рассуждении. Пренебрегая всеми членами степенного ряда, исключая член со вторым вириальным коэффициентом, получим из (1.3.27) и (1.3.29):

$$\frac{pv}{RT} = 1 + B' p \quad (1.3.31)$$

и

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v}, \quad (1.3.32)$$

откуда

$$B = B' pv. \quad (1.3.33)$$

Учитывая, что уравнение с одним вторым вириальным коэффициентом с определенным приближением описывает поведение газа, достаточно близкого к идеальному, можно записать (1.3.33) как

$$B = B' RT. \quad (1.3.34)$$

Подставив выражение для B' из (1.3.34) в (1.3.31), получим

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{RT} p \quad \text{при условии} \quad p \rightarrow 0. \quad (1.3.35)$$

* Эти соотношения строго справедливы только для бесконечных рядов. На практике же мы имеем дело с полиномами вида (1.3.27) и (1.3.28).

Обозначив $v_{ид} = \frac{RT}{P}$, поскольку условлено, что наш газ близок к идеальному, из (1.3.35), получим:

$$\frac{v}{v_{ид}} = 1 + \frac{B}{v_{ид}}, \quad (1.3.36)$$

$$\text{откуда} \quad \lim_{P \rightarrow 0} (v - v_{ид}) = B. \quad (1.3.37)$$

Таким образом, второй вириальный коэффициент приблизительно равен разности молярных объемов реального и идеального газов при одних и тех же P и T . Теоретическое обоснование вириального уравнения состояния было выполнено позже, чем само уравнение вошло в практику описания экспериментальных данных. Как указывают Э.Мейсон и Т.Сперлинг (1972), по сих пор существуют трудности, связанные с расчетом высших вириальных коэффициентов. По экспериментальным данным значения вириальных коэффициентов рассчитывают из (1.3.32), исходя из соотношения:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) v = B. \quad (1.3.37a)$$

Обобщение опыта экспериментальных работ показывает, что для точного определения вириальных коэффициентов из P - V - T данных по высоким давлениям необходимо иметь эти данные начиная с области давлений $P = 1-2$ атм. Э.Мейсон и Т.Сперлинг (1972) указывают, что основным достоинством уравнения состояния в вириальной форме является возможность описать макроскопические экспериментальные P - V - T данные с помощью законов микромира, т.е. принципиально возможно рассчитать межмолекулярные силы, исходя из P - V - T свойств, и наоборот. Подчеркнем, что ни одно из других форм уравнений состояния не имеет теоретической основы, а это обрекает их на весьма ограниченную применимость.

В то же время выявлено, что для сильно сжатых газов ряд (1.3.29) расходится, а для удовлетворительной сходимости с экспериментальными данными необходимо включение все большего числа вириальных коэффициентов. При $T > T_{кр}$, если учитывать 2, 3 и 4-й вириальные коэффициенты, область применения вириального уравнения по имеющимся оценкам ограничена областью $\frac{v}{v_{кр}} = \frac{1}{2v_{кр}}$. Ошибка в вычислении термодинамических свойств по уравнению состояния с тремя вириальными коэффициентами становится заметной в области $p \geq 2p_{кр}$ и $T < T_{кр}$ (Pitzer et al., 1955; Michels et al., 1960). На рис. 2 показаны кривые температурной зависимости вириальных коэффициентов, отнесенных к стандартной величине v_B , заданной в виде

$$v_B = T \left(\frac{dB}{dT} \right)_{T=T_B}, \quad (1.3.38)$$

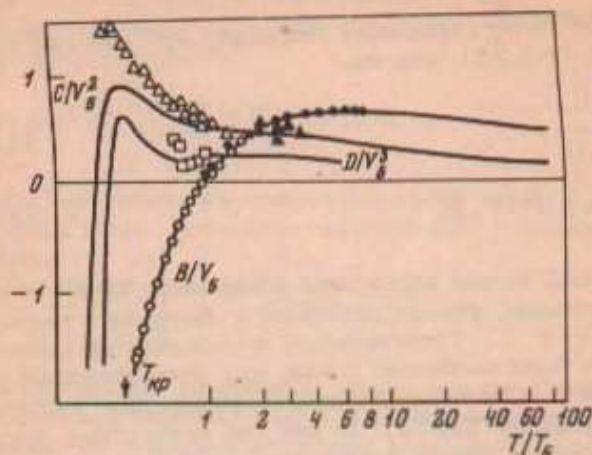


Рис. 2. Температурная зависимость второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов в приведенных единицах (Мейсон, Сперлинг, 1972). Кривые построены на основании расчета выбранной модели межмолекулярных сил (потенциал Леннарда-Джонса). Для сравнения показаны экспериментальные величины B, C и D для Ne (сплошные индексы) и Ar (полые индексы)

где T_B — точка Бойля, в которой $B = 0$ (см. 1.3.28). Из кривых, построенных по уравнениям квантовой механики для межмолекулярных сил, видно, что коэффициенты B, C и D при низких температурах отрицательны, при повышении температуры имеют максимум в положительной области и медленно уменьшаются в области высоких температур, оставаясь положительными. Температурная зависимость вириальных коэффициентов имеет вполне определенный физический смысл. В области низких температур в газах развиты пимерные формы молекулярных ассоциаций, обусловленные силами молекулярного притяжения. Внутреннее давление газа снижается в этом случае по отношению к идеальному газу, что отвечает отрицательным значениям B . При высоких температурах, при усилении движении молекул доминируют силы отталкивания, начинает играть роль собственный объем молекул, т.е. давление превышает давление идеального газа, величина B становится положительной. При дальнейшем росте температуры при активном взаимодействии молекул их собственный объем уменьшается, давление падает. Таким образом, отрицательные значения B отвечают силам притяжения, а положительные — силам отталкивания молекул.

Обширная библиография и обзор экспериментальных работ зарубежных авторов по получению вириальных коэффициентов на базе $P-V-T$ данных имеется в монографии Э.Мейсона и Т.Сперлинга (1972). Таблицы вириальных коэффициентов для 34 газов даны в работе "Термодинамические свойства ..." (1962).

Для выражения степени отклонения газа от идеального при заданных P и T удобной величиной является коэффициент сжимаемости

$$z = \frac{pv}{RT}, \quad (1.3.39)$$

который, как легко видеть из (1.3.1), равен 1 для моля любого идеального газа при любых P и T . В химической технологии широко применяются графики типа $z-P$ и $z-T$, являющиеся по существу выражением зависимости $z = \varphi(P, T)$, т.е. общей формы уравнения состояния. Имея в виду, что для слабо неидеального газа предельное значение величины $(v - v_{ид})$ при $p \rightarrow 0$ равно второму вириальному коэффициенту (1.3.37), установим его связь с коэффициентом сжимаемости. Из (1.3.35) и (1.3.36) при условии $p \rightarrow 0$ для 1 моля газа

$$z = 1 + \frac{B}{v_{ид}}, \quad (1.3.40)$$

т.е. $\lim_{p \rightarrow 0} \frac{v}{v_{ид}} = z$, откуда при $z = 1$, $B = 0$, т.е. в точке Бойля коэффициент сжимаемости равен единице. Это показывает физический смысл

второго вириального коэффициента и коэффициента сжимаемости как величин, отражающих отклонение молярных объемов реального газа от идеального.

Применение обобщенных уравнений состояния и в первую очередь уравнения Ван-дер-Ваальса для оценки степени отклонения газов от идеальности привело к разработке теории соответственных состояний. Отметим, что детальный обзор вопроса имеется в книге К.А.Путилова (1971).

Как показано выше, уравнение Ван-дер-Ваальса является базой для попытки вывода унифицированного для всех веществ уравнения состояния при использовании критических параметров (1.3.26).

Основной закон этой теории формулируется так: для термодинамически сходных (подобных) веществ существуют соответственные состояния, в которых при равенстве приведенных температуры и давления равны и приведенные объемы (ω) этих веществ. Приведенные величины это термодинамические параметры, отнесенные к их критическим значениям:

$$\tau = \frac{T}{T_{кр}}; \quad \pi = \frac{P}{P_{кр}}; \quad \omega = \frac{V}{V_{кр}}, \quad (1.3.41)$$

где τ , π , ω — соответственно приведенные температура, давление и объем.

Многолетний опыт показал, что принцип соответственных состояний не является универсальным, а пригоден лишь для описания одной из областей состояния вещества (газообразной, жидкой, твердой). Для сжатых газов построены универсальные графики зависимости коэффициента сжимаемости от приведенного давления (Додж, 1950)*. Графики $z-p$ охватывают интервал приведенных температур $\tau = 1+5$ и давлений $\pi \leq 10$. Для 20 газов погрешность составляет 1-3%. Необходимо иметь в виду, что построить универсальные графики для всех веществ во всех их состояниях принципиально невозможно. Аналогично этому нельзя вывести унифицированное уравнение состояния.

Огромная польза теории соответственных состояний состоит в ее применении для ориентировочных расчетов и для предсказания свойств термодинамически подобных веществ.

Летучесть. Коэффициенты летучести и их вычисление

Для того, чтобы простые по форме соотношения термодинамических величин, характеризующие идеальный газ, можно было применить к реальным газам, еще в начале века Льюис предложил понятие летучести. Введена функция $f = \varphi(p)$ - летучесть. Трудности, связанные с отклонением реальных газов от уравнения состояния (1.3.1), перенесены на вычисление f .

Физический смысл летучести f можно выразить с помощью двух понятий: летучесть - давление, которое должна оказывать реальная газовая система, чтобы это давление было равно давлению в идеальной системе; летучесть - эффективное, или исправленное, давление.

Мера отклонения газа от идеального состояния выражается соотношением:

$$\gamma = \frac{f}{p} \quad (1.3.42)$$

где γ - коэффициент летучести, f - летучесть, p - давление. Теперь применим уравнения, справедливые для идеальных систем. Изменение величины свободной энергии связано с изменением парциального давления (в дифференцированной форме) в уравнении

$$dG = RT d \ln f, \quad (1.3.43)$$

или

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial g} \right)_T = \frac{1}{RT}. \quad (1.3.44)$$

* Впервые опубликованы в статье (Dodge, 1932).

Вспомнив свойства характеристических функций, выразим парциальный мольный объем в виде

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v, \quad (1.3.45)$$

откуда из (1.3.44) получим.

$$d \ln f = \frac{v dp}{RT}. \quad (1.3.46)$$

Это уравнение дает возможность вычислить летучесть. В самом деле, обозначим величину отклонения парциального мольного объема v реального газа от идеального $v^{\text{ид}}$ через α , тогда

$$v^{\text{ид}} - v = \alpha \quad \text{и} \quad v = \frac{RT}{p} - \alpha. \quad (1.3.47)$$

Подставив это выражение в (1.3.46), получим:

$$d \ln f = \frac{\left(\frac{RT}{p} - \alpha\right) dp}{RT} = \left(\frac{1}{p} - \frac{\alpha}{RT}\right) dp. \quad (1.3.48)$$

При интегрировании в пределах между состояниями 1 и 2 получим:

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{RT} \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (1.3.49)$$

Для вычисления коэффициента летучести используем выражение (1.3.49). Если иметь в виду, что при $p \rightarrow 0$ поведение реального газа приближается к идеальному, то и летучесть реального газа f приближается к его давлению p , т.е.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = \lim_{p \rightarrow 0} \gamma = 1. \quad (1.3.50)$$

Из (1.3.48) и (1.3.49) получаем:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp, \quad (1.3.51)$$

или

$$\ln \gamma = - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp. \quad (1.3.52)$$

При вычислении коэффициентов γ наибольшую трудность вызывает численное определение подинтегрального выражения в уравнении (1.3.52). Непосредственным результатом экспериментальных исследований по определению P - V - T данных является коэффициент сжимаемости z ; значит, удобно его ввести в выражение (1.3.52). При малых, но конечных давлениях ($p \rightarrow 0$) объем реального газа v отличается от $v_{ид}$ на конечную величину равную 2-му вириальному коэффициенту B (см. 1.3.37). Тогда (1.3.47) запишем как

$$v - v_{ид} = 1 - \frac{pv}{RT} = 1 - z, \quad (1.3.53)$$

откуда с очевидностью получаем:

$$\ln \gamma = - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp = - \frac{1}{RT} \int_0^p (1-z) dp. \quad (1.3.54)$$

Коэффициенты летучести являются функцией температуры и давления газа, поэтому, применяя принцип соответственных состояний, их можно выражать через приведенные параметры как функцию

$$\gamma = \varphi(\pi, \tau). \quad (1.3.55)$$

На этой основе обычно составляют графики для определения коэффициентов летучести.

Первые расчеты коэффициентов летучести были выполнены Льюисом и были ограничены углеводородами, содержащими не более 3 атомов углерода в молекуле при $\pi \leq 10$ и $\tau \leq 15$.

Поскольку величина коэффициента летучести (γ) является функцией приведенных параметров π и τ , а сами значения γ определяются коэффициентами сжимаемости, существует единая зависимость для всех газов между z , τ , π и ω , положенная в основу всех графиков для определения коэффициентов летучести (Newton, 1935; Nelson, Obert, 1954₁; Obert, 1960).

Графики Ньютона (Newton, 1935) построены по экспериментальным P - V - T данным для 23 газов; для интервалов

$$\left. \begin{array}{l} \tau = 0,7 - 1,0, \quad \pi = 0 - 1,0 \\ \tau = 1,0 - 3,5, \quad \pi = 0 - 20 \\ \tau = 3,5 - 35, \quad \pi = 0 - 100 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{имеются графики зависимости} \\ \text{величин } \gamma \text{ как функции} \\ \pi \text{ при указанных } \tau = \text{const} \\ \text{(рис. 3,4).} \end{array}$$

Установлено, что для H_2 , He и Ne вместо $T_{кр}$ и $P_{кр}$ следует подставлять соответственно $(T_{кр} + 8)$ и $(P_{кр} + 8)$. Наиболее интересные для геохимии газы H_2O , CO_2 , H_2 имеют значительный объем

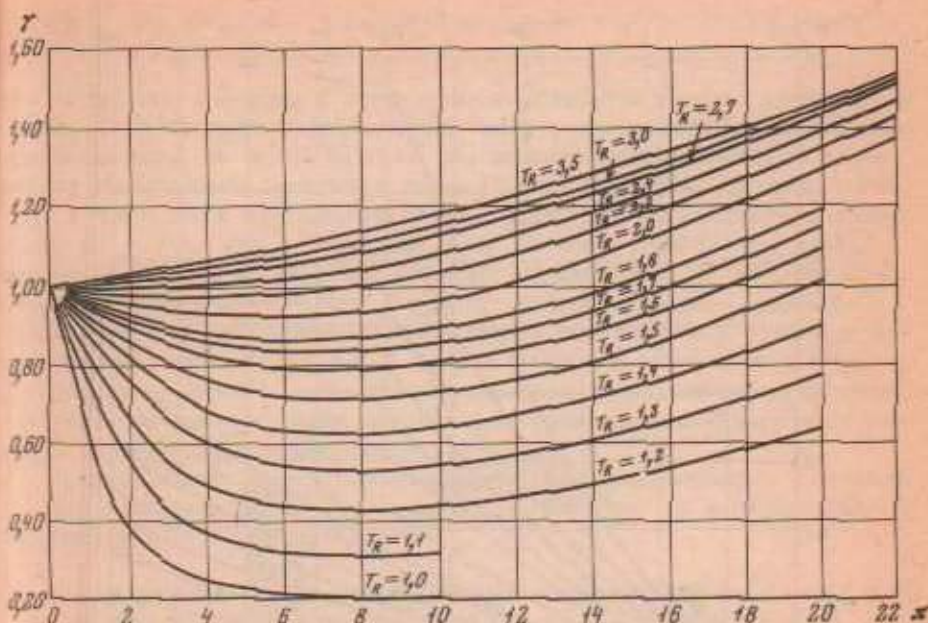


Рис. 3. График зависимости коэффициента летучести газов γ от приведенного давления (π) в области температур, превышающих критические ($T_R = 1,0-3,5$), из работы Ньютона (Newton, 1935). T_R - приведенная температура (π)

экспериментальных P - V - T данных и для них неоднократно вычислялись коэффициенты летучести (Majumdar, Roy, 1956; Holser, 1954; Anderson, 1964; Nelson, Obert, 1954²; Shaw, Wones, 1964; Вукалович, Алтунян, 1965; Вукалович, 1967; Мельник, 1972). Тем не менее различные способы определения подинтегрального члена в уравнении (1.3.52) (рис.5), а также табулирование величин γ для различных интервалов T и P , выраженных к тому же в разных шкалах и единицах чрезвычайно затруднит сопоставление величин коэффициентов летучести. P - V - T данные для огромного большинства газов ограничены, как правило, температурами порядка 500°K и давлениями до 1000 атм.

В качестве иллюстрации (табл.1) к проблеме сопоставления величин коэффициентов летучести приведем данные для 9 газов из нашей работы (Волков, Рузайкин, 1969), фрагмент сводной таблицы отклонений, вычисленных на основании графика зависимости коэффициента сжимаемости z от экспериментальных P - V - T данных (табл. 2), приводимой в работе Висванат и Гаук Чжен-су (Viswanath, Gouq-Jen, 1965), а также сводку величин по определению сжимаемости метода (табл. 3).

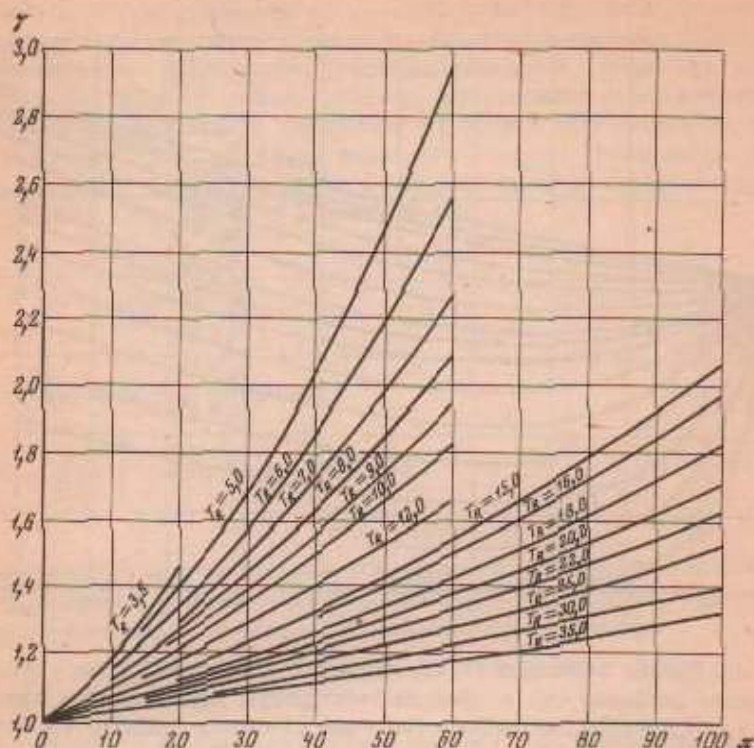


Рис. 4. График зависимости коэффициентов летучести газов γ от приведенного давления (π) в области температур, значительно выше критических ($T = 3,5-35$), из работы Ньютона (Newton, 1935). T_R - приведенная температура (T)

Сводные графики (рис. 6,7) усредненных данных по коэффициентам сжимаемости газов как функции приведенных параметров представлены в работах (Michels et al., 1960; Nelson, Obert, 1954; Gouq Jen-su et al., 1946; Gouq Jen-su, 1946).

В целях составления сводки согласованных и табулированных в интервале высоких давлений и температур величин коэффициентов летучести газов, представляющих интерес для геохимиков, нами совместно с Б.Н.Рыженко (Рыженко, Волков, 1971) была выполнена специальная работа.

Были рассмотрены результаты экспериментального исследования $P-V-T$ свойств водорода, азота, окиси углерода, кислорода, метана, угольной кислоты, аммиака и воды. На ЭВМ "Мир" определены коэффициенты аппроксимирующего уравнения вида

$$z = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + \dots + a_n p^n, T = \text{const} \quad (1.3.56)$$

для отдельных участков и всей экспериментальной области давлений (табл. 4). Используя уравнения состояния с квадратичной погрешностью аппроксимации не более $0,01z$, мы провели интегрирование и определили коэффициенты летучести газов (табл. 5). В тех случаях, когда при $n = 3$ ошибка аппроксимации выше $0,01z$, использовались уравнений до $n = 6$. Кроме того, для ряда изотерм углекислоты, воды, метана, водорода, азота было проведено графическое определение коэффициентов летучести (Obert, Gaggioli, 1963), которое показало совпадение с результатами аналитического определения в пределах относительной погрешности в 2,5 %. Эти данные и результаты работы Джуза (Juza, 1966) по уравнению состояния воды послужили основой для установления численной связи между коэффициентами летучести газов и приведенными параметрами состояния.

Аппроксимация экспериментальных величин коэффициентов летучести γ по двум переменным (приведенной температуре τ и приведенному давлению π) дает уравнение:

$$\gamma = 1 + 0,014986 \pi - 0,0007015 \pi \pi + 0,00001024 \tau^2 \pi + (1.3.57) \\ + 0,00010787 \pi^2 - 0,000006007 \pi \pi^2 + 0,000000087 \tau^2 \pi^2,$$

Рис. 5. График зависимости коэффициентов летучести газов (γ) от приведенного давления (π) из книги Ю.П. Мельника (1972). Построен на основе экспериментальных P-V-T данных для азота ($\tau = 6 \div 30$) и углекислоты ($\tau = 1,5 \div 5$). Цифры у изотерм показывают величину τ .

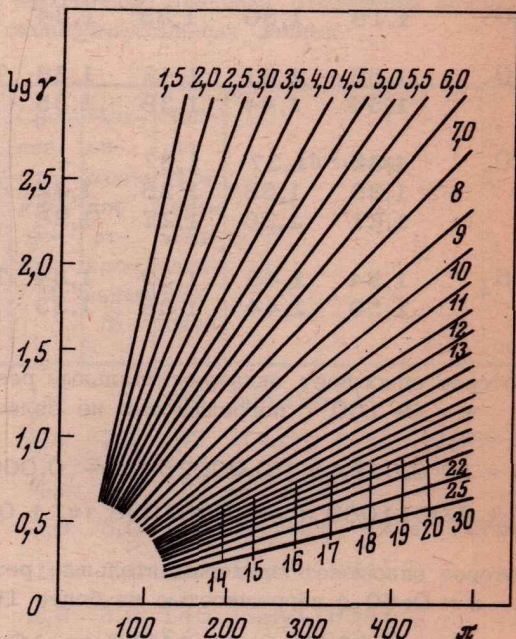


Таблица 1

Коэффициенты летучести γ некоторых газов по экспериментальным и расчетным данным для $p = 1000$ атм

Газ	Температура, $^{\circ}\text{K}$				Источник
	800	1000	1200	1400	
H_2O	0,50	0,77	0,87	-	Pistorius, Sharp (1960)
	0,48	0,75	0,88	0,95	Термодинам. свойства ..., 1962
	0,52	0,77	0,89	0,96	Newton (1935)
H_2	1,28	1,22	1,18	1,15	Термодинам. свойства ..., 1962
	1,40	1,30	1,22	-	Newton (1935)
H_2S	1,03	1,16	1,19	1,21	Newton (1935)
S_2	-	-	-	0,30	Nelson, Obert (1954 ₂)
SO_2	0,97	1,13	1,21	1,23	Newton (1935)
	0,45	0,72	0,88	0,95	Термодинам. свойства ..., 1962
COS	1,18	1,30	1,33	1,34	Newton (1935)
CO	1,66	1,51	1,42	1,36	Термодинам. свойства ..., 1962
	1,54	1,44	1,38	1,35	Newton (1935)
CO_2	1,32	1,37	1,37	-	Majumdar, Roy (1956)
	1,39	1,38	1,35	1,32	Термодинам. свойства ..., 1962
	1,21	1,26	1,27	1,28	Newton (1935)
CH_4	1,54	1,45	1,39	1,34	Термодинам. свойства ..., 1962
	1,50	1,44	1,38	1,33	Newton (1935)

которое описывает экспериментальные результаты в области $\tau = 12+35$ и $\pi = 0+100$ с погрешностью не более 10% величины γ ;

$$\gamma = 1 + 0,0124 \pi + 0,000254 \tau \pi - 0,00005104 \tau^2 \pi + (1.3.58) \\ + 0,0011089 \pi^2 - 0,0001998 \tau \pi^2 + 0,000009393 \tau^2 \pi^2,$$

которое описывает экспериментальные результаты в области $\tau = 3+12$ и $\pi = 0+60$ с погрешностью не более 10% величины γ ;

$$\gamma = 1 - 0,2242 \pi + 0,14667 \tau \pi - 0,02276 \tau^2 \pi + (1.3.59) \\ + 0,008899 \pi^2 - 0,005119 \tau \pi^2 + 0,000786 \tau^2 \pi^2,$$

которое описывает экспериментальные результаты в области $\tau = 1,5 \pm 3$ и $\pi = 0 \pm 20$ с погрешностью не более 10% величины γ . Вне указанных пределов π погрешность увеличивается до 20% величины γ при увеличении давления вдвое. Полная проверка предложенных уравнений будет возможна по мере получения экспериментальных данных.

В табл. 5-11 представлены величины коэффициентов летучести водорода, азота, окиси углерода, кислорода, метана, углекислоты, сероводорода и воды, рассчитанные по уравнениям (1.3.57 - 1.3.59) и определенные нами из экспериментальных данных (взяты в круглые скобки). Для метана указаны экспериментальные величины коэффициентов летучести из работы Деффе и пр. (Deffet et al., 1964). Предпочтительнее использование экспериментальных величин коэффициентов летучести.

Для воды, свойства которой изучены в широком диапазоне температур и давлений, представлены только экспериментальные данные с учетом уравнения состояния (Vutham et al., 1969).

Ввод понятия "летучесть", как уже было отмечено, позволяет сохранить форму всех уравнений, описывающих поведение идеального газа при рассмотрении систем с реальными газами.

Таблица 2

Максимальные и средние абсолютные значения отклонений данных графика сжимаемости от экспериментальных данных

Газ	Приведенные параметры		Среднее отклонение, %	Максимальное отклонение, %	Число экспериментальных точек	Источник
	π	τ				
CH ₄	0,25-4,5	1,1-1,2	1,2	6	92	Su (1937)
H ₂	0,08-14,0	1,0-3,0	4,6	23	192	Hougen et al., (1959)
H ₂ O	0,25-1,75	1,0-1,8	1,2	5,7	57	Su (1937)
SO ₂	0,26-4,05	1,0-1,2	2,3	5,0	48	Johnston, White (1950)
CO ₂	0,69-13,7	1,0-1,8	1,4	7,0	197	Perry (1954)
CO	0,29-28,6	1,5-3,5	1,3	3,0	140	Perry (1954)
H ₂ S	0,10-7,65	1,0-1,2	1,7	15,0	70	Reamer et al. (1950)

Таблица 3

Сравнение данных по сжимаемости $\left(z = \frac{pv}{RT}\right)$ для метана

p, атм	Температура, °C			Источник
	100	150	200	
100	0,9506	0,9811	0,9995	Keyes, Burks (1927)
	0,9506	0,9816	-	Michels, Nederbragt (1936)
	0,9507	0,9820	1,0005	Olds et al. (1943)
	0,9515	0,9826	-	Deffet et al. (1964)
	0,9503	0,9816	-	Загорученко, Вассерман (1961)
200	-	0,9979	1,0244	Keyes, Burks (1927)
	0,9548	0,9983	1,0227	Kvalnes, Gaddy (1931)
	0,9530	0,9970	-	Michels, Nederbragt (1936)
	0,9526	0,9973	1,0242	Olds et al. (1943)
	0,9544	0,9975	-	Deffet et al. (1964)
	0,9525	0,9970	-	Загорученко, Вассерман (1961)
500	1,1885	1,1939	1,1980	Kvalnes, Gaddy (1931)
	1,1890	1,1930	1,1971	Olds et al. (1943)
	1,188	1,193	-	Deffet et al. (1964)
1000	1,7347	1,6611	1,6044	Kvalnes, Gaddy (1931)
	1,736	1,662	-	Deffet et al. (1964)
2000	2,788	2,584	-	Deffet et al. (1964)
3000	3,751	3,468	-	Deffet et al. (1964)

Рассмотрим уравнение химического равновесия (1.2.33), заменив величину парциального давления газа его летучестью:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i. \quad (1.3.60)$$

Здесь все влияния межмолекулярных сил реального газа учтены через летучесть как функцию температуры, парциального давления и числа молей:

$$f_i = \varphi(T, p, n). \quad (1.3.60a)$$

Также автоматически преобразуется уравнение свободной энергии реакции (1.2.40):

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_f = \sum_{i=1}^{i=n} v_i \mu_i^0. \quad (1.3.61)$$

$i=n$

Здесь $K_f = \prod_{i=1}^{i=n} f_i$ — константа равновесия, выраженная через летучести компонентов. Ранее было показано, что при аналитическом выражении коэффициентов летучести последние непосредственно выводились из уравнения свободной энергии (1.3.43) и парциального мольного объема как характеристической функции (1.3.45). Вернувшись к уравнению (1.3.54), перепишем его в форме:

$$RT \ln \gamma_i = \lim_{p \rightarrow 0} \int_{p_0}^p (v_i - v_i^{\text{ид}}) dp. \quad (1.3.62)$$

Возьмем уравнение состояния в приближенной форме со 2-м вириальным коэффициентом (1.3.31), откуда

$$V = \frac{nRT}{p} (1 + B'p). \quad (1.3.63)$$

Поскольку поведение идеального газа подчиняется уравнению Клапейрона (1.3.1), выражение (1.3.63) преобразуем в

$$V = V^{\text{ид}} (1 + B'p), \quad (1.3.64)$$

откуда

$$V - V^{\text{ид}} = V^{\text{ид}} B'p = nRT B'. \quad (1.3.65)$$

Сопоставив уравнение (1.3.62) и (1.3.65), получим выражение зависимости между коэффициентом летучести и 2-м вириальным коэффициентом:

$$RT \ln \gamma_i = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p nRT B' dp, \quad (1.3.66)$$

или

$$\ln \gamma_i = B'p. \quad (1.3.67)$$

Следует оговорить, что зависимость между коэффициентом летучести и вириальными коэффициентами выше 2-го имеет весьма сложный характер и в настоящей работе не приводится (Мейсон, Сперлинг, 1972).

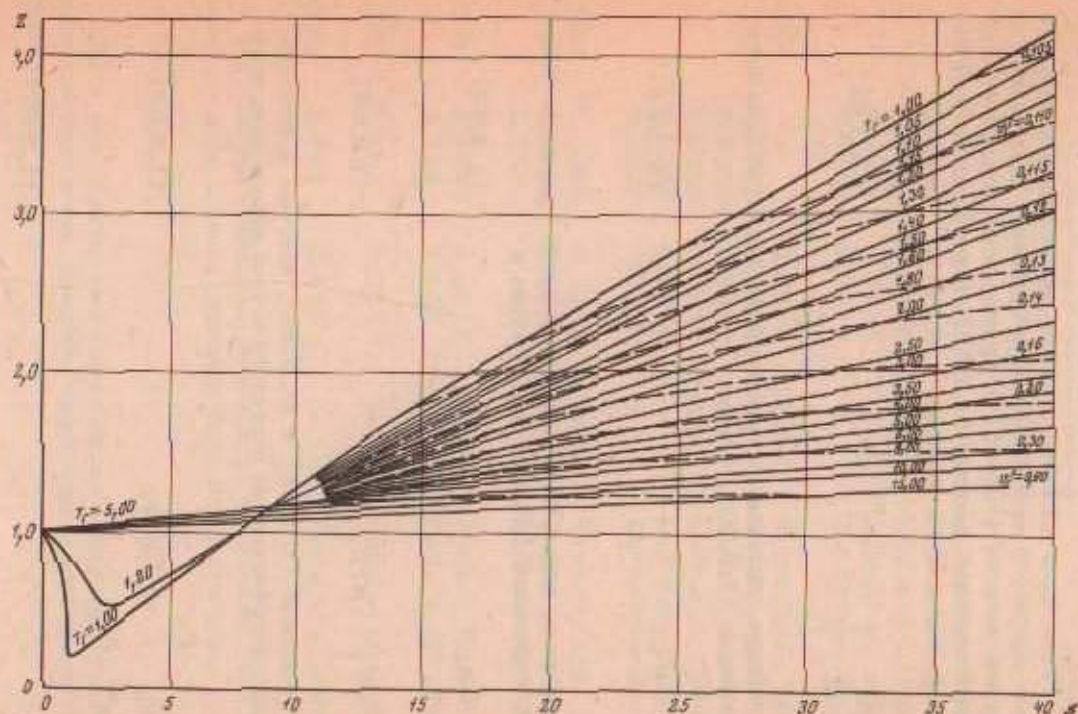


Рис. 6. График зависимости коэффициента сжимаемости (z) от величины приведенного давления (p) из книги Оберта (Obert, 1960). Представлены усредненные данные по 26 газам. Величина максимального отклонения от экспериментальных значений составляет 2,5% (исключая область, близкую к критической). Экспериментальные данные по аммиаку с кривыми данного графика не коррелируются выше $p=1,0$. На графике показаны кривые приведенных объемов в виде

$$\text{функции } T_{кр} \text{ и } P_{кр} \left(v'_r = z \frac{T_{кр}}{P_{кр}} \right)$$

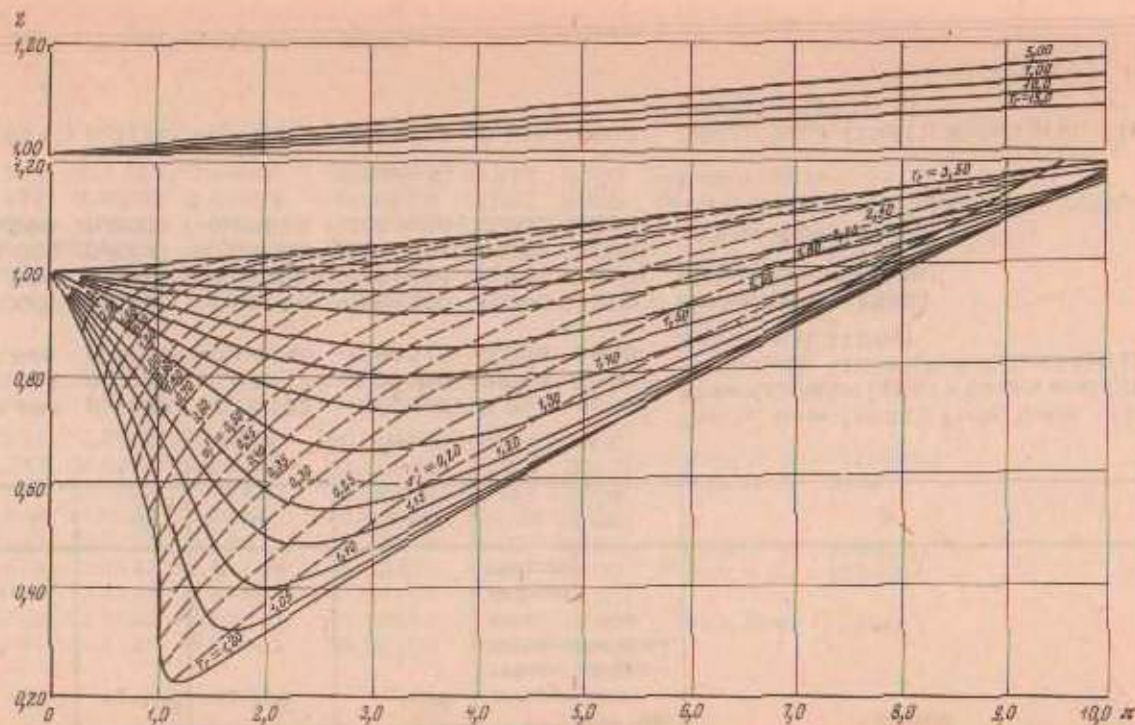


Рис. 7. График зависимости коэффициента сжимаемости (z) от величины приведенного давления (p) в области высоких давлений, из книги Оберта (Ober, 1960). Представлены усредненные данные по 17 газам. Величины максимального отклонения от экспериментальных значений в области ($\tau = 1-3,5$; $\tau = 10-20$) $< 5\%$. Для области сплошной экстраполяции ($\tau > 5,0$) использованы данные по гелию и водороду с поправками Ньютона. На графике показаны кривые приведенных объемов

Таблица 4

Сжимаемость индивидуальных газов

Тем- пе- ра- тура, °C	Коэффициенты уравнения $z = a_0 + a_1 p + a_2 p^2 + a_3 p^3$					Предел- ное дав- ление аппрок- симации, бар	Источник экспериментальных данных
	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^6$	$a_3 \cdot 10^9$	квадратичная погрешность аппроксимации		
1	2	3	4	5	6	7	8
Водород, H_2							
30	0,996	0,6093	-0,00722	-0,00402	0,004	3000	Deming, Shupe (1932); Wiebe, Gaddy (1938); Michels, Goudekot (1941); Michels et al. (1959); Wiebe, Gaddy (1938); Michels, Goudekot (1941); Michels et al. (1959)
100	0,998	0,5294	-0,00847	-0,00329	0,004	2500	
150	0,998	0,4724	-0,01640	-0,00015	0,009	3000	
200	1,007	0,3740	0,00786	-0,04550	0,006	1200	Deming, Shupe (1932)
300	1,004	0,3348	0,01266	-0,01124	0,007	1200	
400	1,000	0,3237	-0,03360	0,00712	0,003	1200	Wiebe, Gaddy (1938)
500	0,998	0,3003	-0,05873	0,01686	0,002	1200	
Азот, N_2							
50	0,954	0,6126	-0,44964	-0,12417	0,016	3000	Deming, Shupe (1931); Michels et al. (1936); Benedict (1937)
Оксид углерода, CO							
00	0,971	0,6404	0,24001	-0,05824	0,014	3000	Циклис (1951)
00	0,978	0,6408	0,07978	-0,00209	0,021	3000	
00	0,998	0,4623	0,20620	-0,08859	0,002	1200	Deming, Shupe (1931); Benedict (1937);
00	1,000	0,4274	0,15294	-0,07538	0,003	1200	
00	1,002	0,3743	0,16665	-0,09502	0,003	1200	
00	1,000	0,3376	0,15420	-0,08888	0,003	1200	
Оксид углерода, CO							
50	0,981	0,20395	1,3033	-0,56136	0,008	1000	Deming, Shupe (19312)
	0,947	0,6214	0,43226	-0,10900	0,024	2500	
		0,992	0,2995	0,62427	-0,39523	0,008	1000
100	0,961	0,6602	0,22327	-0,04989	0,020	3000	
150	1,008	0,3059	0,78617	-0,33322	0,006	1000	Deming, Shupe (19312)
	0,973	0,6542	0,12206	-0,02516	0,017	3500	
200	1,006	0,4163	0,39557	-0,14182	0,009	1200	Deming, Shupe (19312)
300	1,012	0,3900	0,35111	-0,15984	0,006	1200	
400	0,997	0,5128	0,03092	-0,16704	0,008	1200	
Кислород, O ₂							
00	1,000	0,2554	0,40860	-0,00091	0,010	3000	Holborn, Otto (1925); Amagat (1893); Циклис, Кулякова (1965)
00	1,000	0,3419	0,16284	-0,03075	0,010	3000	
00	1,000	0,5055	-0,02124	0,00260	0,010	1000	Amagat (1893); Циклис, Кулякова (1965)
00	1,000	0,4727	0,03252	0,00326	0,010	3000	

1	2	3	4	5	6	7	8
Метан, CH ₄							
50	0,992	-1,2905	4,3838	-2,2648	0,014	1000	Kvalnes, Gaddy (1931); Keyes, Burks (1927); Michels, Nederbragt (1936); Deffet et al. (1964)
	0,896	0,2687	0,70519	-0,14773	0,061	3000	
100	0,996	-0,6405	2,61286	-1,24908	0,005	1000	
	0,939	0,2916	0,53872	-0,11024	0,040	3000	
150	0,997	-0,27334	1,6549	-0,72011	0,003	1000	Kvalnes, Gaddy (1931); Keyes, Burks, (1927)
	0,957	0,3337	0,39377	-0,07737	0,098	3000	
200	0,999	-0,0907	1,21010	-0,52500	0,002	1000	
Углекислота, CO ₂							
100	1,018	-3,5757	9,3466	-5,7503	0,020	1000	Mac-Cormick, Schneider (1950); Kennedy (1954); Вукалович, Алтуниш (1965); Juza et al. (1965)
	0,899	-1,4125	2,72632	-0,82275	0,083	2000	
150	1,019	-2,1909	5,3992	-2,9710	0,006	1000	
	0,925	-0,7333	1,51310	0,37495	0,062	2500	
200	1,007	-1,2629	3,1591	-1,42996	0,004	1000	Kennedy (1954); Вукалович, Алтуниш (1965); Juza et al. (1965)
	0,956	-0,4202	0,97671	-0,20379	0,039	3000	
250	1,006	-0,7484	1,8422	-7,3211	0,002	1000	
	0,943	-0,0492	0,50983	-0,09120	0,039	3500	
300	1,002	-0,4153	1,1817	-0,40979	0,002	1000	Mac-Cormick, Schneider (1950); Kennedy (1954); Вукалович, Алтуниш (1965); Juza et al. (1965); Kennedy (1954); Вукалович, Алтуниш (1965); Juza et al. (1965)
	0,961	0,0632	0,34519	-0,05439	0,032	4000	
350	1,002	-0,2929	0,91339	-0,27201	0,008	1000	
	0,965	0,0972	0,29641	-0,04735	0,023	4000	
400	1,002	-0,1138	0,72542	-0,29288	0,002	1000	Mac-Cormick, Schneider (1950); Kennedy (1954); Juza et al. (1965); Вукалович, Алтуниш, (1965) Kennedy (1954); Juza et al. (1965)
	0,975	0,1377	0,25490	-0,04255	0,030	3500	
450	1,002	-0,0354	0,60324	-0,25413	0,002	1000	
	0,983	0,1638	0,20934	-0,03424	0,0113	3500	
Аммиак, NH ₃							
500	1,000	0,0735	0,35363	-0,09826	0,004	1400	Mac-Cormick, Schneider (1950); Kennedy (1954); Вукалович, Алтуниш (1965)
550	0,998	0,1270	0,26766	-0,07152	0,003	1400	
600	0,999	0,1535	0,22256	-0,06112	0,003	1400	
650	0,998	0,1836	0,17014	-0,04560	0,004	1400	
700	0,994	0,2182	0,10999	-0,02530	0,005	1400	Kennedy (1954); Вукалович, Алтуниш, (1965)
750	1,000	0,1960	0,12576	-0,03392	0,004	1400	
800	1,003	0,1627	0,17255	-0,05766	0,002	1400	
850	1,000	0,1741	0,14743	-0,05053	0,002	1400	
900	1,001	0,1772	0,12636	-0,04302	0,001	1400	Kennedy (1954)
950	1,005	0,1710	0,11416	-0,03769	0,002	1400	
1000	1,002	0,1942	0,06125	-0,01569	0,001	1400	
Аммиак, NH ₃							
200	1,030	-3,2289	5,6934	-2,59160	0,028	1000	Keyes (1931); Циклис (1953); Keyes (1931); Казарновский (1940); Циклис (1953)
250	1,064	-1,8621	2,8771	-0,91245	0,016	1500	
300	1,007	-1,1923	1,5312	-0,43936	0,010	1600	

В табл. 4 не приведено уравнение сжимаемости H₂O вида (1.3.56), поскольку оно неудовлетворительно описывает экспериментальные данные (Kennedy, 1950; Вукалович, 1967; Maier, Frank, 1966; Koster, Frank, 1968; Rice, Walsh, 1957; Burnham et al., 1969).

Таблица 5

Коэффициенты летучести индивидуальных газов. Водород, $T_{\text{крит.}} = -239,9^{\circ}\text{C}$ $P_{\text{крит.}} = 13,0$ бар

Температура		Давление (бар) и						
$^{\circ}\text{C}$	t	100	200	400	600	800	1000	1500
		4,76	9,52	19,0	28,6	38,1	47,6	71,5
100	9,05	1,052	1,107	1,225	1,358	1,502	1,660	2,110
100	9,05	(1,046)	(1,102)	(1,222)	(1,357)	(1,505)	(1,669)	(2,156)
150	10,3	1,047	1,096	1,200	1,313	1,435	1,565	1,929
150	10,3	(1,040)	(1,088)	(1,198)	(1,309)	(1,434)	(1,571)	(1,967)
200	11,5	1,042	1,086	1,182	1,289	1,404	1,529	1,885
200	11,5	(1,050)	(1,095)	(1,198)	(1,289)	(1,409)	(1,512)	-
250	12,7	1,038	1,078	1,164	1,258	1,361	1,471	1,786
300	13,9	1,035	1,072	1,152	1,240	1,335	1,437	1,727
300	13,9	(1,053)	(1,092)	(1,171)	(1,256)	(1,345)	(1,441)	-
350	15,1	1,033	1,067	1,142	1,223	1,310	1,404	1,671
400	16,35	1,031	1,062	1,131	1,206	1,286	1,372	1,616
400	16,35	(1,031)	(1,064)	(1,133)	(1,205)	(1,280)	(1,359)	-
450	17,6	1,028	1,058	1,121	1,190	1,264	1,343	1,565
500	18,8	1,026	1,054	1,113	1,176	1,244	1,316	1,519
500	18,8	(1,020)	(1,048)	(1,108)	(1,180)	(1,243)	(1,300)	-
550	20,0	1,024	1,050	1,105	1,163	1,226	1,293	1,479
600	21,2	1,023	1,047	1,097	1,151	1,208	1,269	1,439
650	22,4	1,021	1,044	1,090	1,140	1,193	1,249	1,403
700	23,6	1,020	1,041	1,084	1,130	1,179	1,230	1,371
750	24,8	1,019	1,038	1,079	1,121	1,166	1,214	1,343
800	26,0	1,018	1,036	1,074	1,114	1,155	1,199	1,317
850	27,3	1,017	1,034	1,069	1,107	1,145	1,186	1,294
900	28,5	1,016	1,032	1,066	1,101	1,137	1,175	1,276
950	29,7	1,015	1,031	1,063	1,097	1,131	1,167	1,262
1000	30,9	1,015	1,030	1,061	1,093	1,126	1,160	1,250

$\tau = P/P_{\text{крит.}}$									
2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
95,2	119	143	190,5	238	286	334	381,4	428,5	476
2,637	3,244	-	-	-	-	-	-	-	-
(2,773)	(3,541)	-	-	-	-	-	-	-	-
2,344	2,815	3,43	-	-	-	-	-	-	-
(2,459)	(3,048)	(3,771)	-	-	-	-	-	-	-
2,298	2,775	3,315	4,55	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,150	2,567	3,039	4,13	5,43	-	-	-	-	-
2,061	2,443	2,875	3,87	5,05	6,44	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,977	2,326	2,721	3,63	4,70	5,96	7,38	-	-	-
1,895	2,212	2,570	3,39	4,36	5,49	6,77	8,18	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,818	2,106	2,429	3,17	4,04	5,05	6,20	7,46	8,86	-
1,750	2,011	2,303	2,97	3,75	4,66	5,69	6,82	8,07	9,43
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,689	1,926	2,192	2,79	3,50	4,32	5,24	6,25	7,37	8,59
1,629	1,842	2,080	2,62	3,25	3,97	4,79	5,68	6,66	7,74
1,578	1,768	1,982	2,46	3,02	3,67	4,39	5,18	6,05	7,00
1,528	1,702	1,894	2,33	2,82	3,39	4,03	4,73	5,49	6,32
1,485	1,642	1,815	2,20	2,64	3,15	3,71	4,32	4,99	5,72
1,447	1,590	1,745	2,09	2,48	2,93	3,43	3,97	4,56	5,19
1,412	1,541	1,681	1,99	2,34	2,73	3,17	3,63	4,15	4,70
1,385	1,503	1,631	1,91	2,22	2,58	2,96	3,38	3,83	4,32
1,364	1,474	1,592	1,84	2,14	2,46	2,80	3,18	3,59	4,02
1,346	1,449	1,559	1,80	2,06	2,35	2,67	3,01	3,38	3,77

Таблица 6

Азот, $T_{\text{крит.}} = -146,9^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 34,0$ бар

Температура		Давление (бар)							$\pi = P/P_{\text{крит.}}$								
$^{\circ}\text{C}$	t	100	200	400	600	800	1000	1500	2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
		2,95	5,90	11,8	17,7	23,6	29,5	44,2	59,0	73,7	88,5	118	147,5	177	206,5	236	265,5
100	2,96	1,037	1,084	1,212	1,385	1,602	1,863	2,704	3,830	5,225	-	-	-	-	-	-	-
100	2,96	(1,02)	(1,05)	(1,18)	(1,35)	(1,53)	(1,80)	(2,72)	(4,01)	(6,21)	-	-	-	-	-	-	-
150	3,36	1,039	1,089	1,217	1,386	1,594	1,843	2,635	3,683	4,975	6,525	-	-	-	-	-	-
200	3,75	1,041	1,092	1,218	1,378	1,572	1,800	2,519	3,457	4,602	5,969	9,34	-	-	-	-	-
200	3,75	(1,02)	(1,08)	(1,20)	(1,35)	(1,54)	(1,77)	(2,43)	(3,46)	(5,01)	(6,82)	-	-	-	-	-	-
250	4,15	1,041	1,090	1,210	1,361	1,543	1,755	2,418	3,279	4,325	5,570	8,63	12,26	-	-	-	-
300	4,55	1,040	1,087	1,202	1,345	1,514	1,712	2,323	3,110	4,063	5,193	7,96	11,42	15,6	-	-	-
300	4,55	(1,039)	(1,089)	(1,206)	(1,343)	(1,502)	(1,685)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
350	4,95	1,040	1,085	1,195	1,329	1,488	1,671	2,232	2,950	3,816	4,839	7,34	10,4	14,2	18,5	-	-
400	5,34	1,039	1,083	1,188	1,315	1,463	1,633	2,149	2,804	3,589	4,515	6,77	9,56	12,9	16,8	21,2	-
400	5,34	(1,042)	(1,089)	(1,186)	(1,317)	(1,454)	(1,608)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
450	5,74	1,038	1,081	1,182	1,301	1,439	1,595	2,069	2,664	3,372	4,205	6,22	8,70	11,7	15,1	19,0	23,4
500	6,14	1,038	1,079	1,175	1,287	1,416	1,561	1,994	2,533	3,170	3,916	5,71	7,92	10,5	13,6	17,0	20,9
500	6,14	(1,046)	(1,090)	(1,185)	(1,293)	(1,414)	(1,547)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
550	6,53	1,037	1,077	1,169	1,274	1,394	1,529	1,925	2,414	2,988	3,657	5,25	7,21	9,52	12,2	15,2	18,6
600	6,93	1,036	1,075	1,163	1,262	1,374	1,498	1,860	2,301	2,816	3,411	4,82	6,54	8,57	10,9	13,5	16,5
600	6,93	(1,035)	(1,072)	(1,154)	(1,247)	(1,351)	(1,463)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
650	7,33	1,035	1,073	1,157	1,250	1,355	1,470	1,800	2,199	2,659	3,187	4,44	5,94	7,71	9,73	12,0	14,6
700	7,72	1,034	1,071	1,151	1,240	1,338	1,444	1,747	2,107	2,520	2,991	4,09	5,42	6,96	8,72	10,7	12,9
750	8,12	1,033	1,069	1,146	1,230	1,321	1,420	1,697	2,023	2,393	2,812	3,78	4,94	6,28	7,81	9,52	11,4
800	8,52	1,033	1,067	1,140	1,220	1,306	1,397	1,653	1,949	2,281	2,656	3,52	4,53	5,70	7,02	8,49	10,1
850	8,91	1,032	1,065	1,136	1,211	1,292	1,378	1,614	1,885	2,186	2,522	3,29	4,19	5,21	6,36	7,64	9,06
900	9,31	1,031	1,063	1,131	1,203	1,279	1,360	1,580	1,829	2,104	2,408	3,10	3,89	4,80	5,82	6,94	8,19
950	9,71	1,030	1,061	1,126	1,195	1,268	1,344	1,551	1,783	2,017	2,317	2,95	3,67	4,49	5,40	6,40	7,50
1000	10,10	1,029	1,059	1,122	1,188	1,258	1,331	1,527	1,747	1,987	2,249	2,84	3,51	4,27	5,11	6,05	7,05

Таблица 7

Окись углерода, $T_{\text{крит.}} = -140,2^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 35,0$ бар

Температура		Давление (бар)						
$^{\circ}\text{C}$	τ	100	200	400	600	800	1000	1500
		2,85	5,70	11,4	17,1	22,8	28,5	42,7
100	2,78	1,028	1,068	1,183	1,348	1,560	1,822	2,682
100	2,78	(1,012)	(1,051)	(1,164)	(1,324)	(1,538)	(1,803)	(2,74)
150	3,16	1,039	1,087	1,121	1,372	1,570	1,807	2,556
150	3,16	(1,072)	(1,126)	(1,251)	(1,417)	(1,627)	(1,781)	(2,434)
200	3,53	1,040	1,089	1,212	1,369	1,559	1,784	2,490
200	3,53	(1,05)	(1,10)	(1,20)	(1,38)	(1,60)	(1,80)	-
250	3,90	1,040	1,087	1,205	1,354	1,533	1,743	2,400
300	4,27	1,039	1,085	1,199	1,339	1,508	1,705	2,315
300	4,27	(1,05)	(1,10)	(1,20)	(1,33)	(1,52)	(1,72)	-
350	4,65	1,039	1,084	1,192	1,325	1,484	1,667	2,231
400	5,02	1,038	1,082	1,186	1,312	1,461	1,631	2,154
400	5,02	(1,040)	(1,093)	(1,211)	(1,343)	(1,491)	(1,656)	-
450	5,39	1,038	1,080	1,180	1,299	1,439	1,598	2,080
500	5,77	1,037	1,078	1,174	1,287	1,417	1,565	2,010
550	6,14	1,036	1,076	1,168	1,275	1,397	1,535	1,945
600	6,51	1,036	1,074	1,162	1,264	1,378	1,507	1,884
650	6,88	1,035	1,073	1,157	1,253	1,361	1,480	1,827
700	7,26	1,034	1,071	1,152	1,242	1,343	1,454	1,773
750	7,63	1,034	1,069	1,147	1,233	1,327	1,431	1,725
800	8,00	1,033	1,067	1,142	1,224	1,313	1,409	1,680
850	8,38	1,032	1,065	1,137	1,215	1,298	1,389	1,639
900	8,75	1,031	1,064	1,133	1,207	1,286	1,370	1,603
950	9,12	1,030	1,062	1,128	1,199	1,274	1,354	1,571
1000	9,49	1,029	1,060	1,124	1,192	1,263	1,339	1,543

 $\pi = P/P'_{\text{крит.}}$

2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
57,0	71,2	85,5	114	142,5	171	199,4	228	256,4	284,9
3,852	5,315	-	-	-	-	-	-	-	-
(4,18)	(6,57)	-	-	-	-	-	-	-	-
3,544	4,757	6,214	-	-	-	-	-	-	-
(3,604)	(5,333)	(7,889)	-	-	-	-	-	-	-
3,413	4,541	5,89	9,21	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,254	4,294	5,53	8,58	12,4	-	-	-	-	-
3,103	4,058	5,20	7,98	11,5	15,6	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,955	3,829	4,87	7,40	10,6	14,3	18,7	-	-	-
2,820	3,619	4,56	6,87	9,72	13,1	17,1	21,6	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,691	3,420	4,28	6,38	8,94	12,0	15,6	19,6	24,2	-
2,567	3,229	4,00	5,88	8,192	10,9	14,1	17,5	21,8	26,3
2,454	3,055	3,76	5,44	7,51	9,97	12,8	16,0	19,6	23,6
2,348	2,893	3,52	5,04	6,88	9,07	11,6	14,4	17,6	21,1
2,250	2,742	3,31	4,66	6,30	8,24	10,5	13,0	15,8	18,9
2,157	2,601	3,11	4,31	5,76	7,46	9,41	11,6	14,1	16,7
2,075	2,475	2,93	4,00	5,29	6,78	8,49	10,4	12,5	14,9
1,999	2,361	2,77	3,72	4,86	6,17	7,66	9,35	11,2	13,2
1,930	2,257	2,62	3,47	4,47	5,63	6,93	8,39	10,0	11,8
1,870	2,167	2,50	3,08	4,17	5,17	6,31	7,59	8,99	10,5
1,818	2,090	2,39	3,08	3,87	4,78	5,79	6,92	8,16	9,51
1,773	2,025	2,30	2,93	3,65	4,46	5,37	6,38	7,48	8,67

Таблица 8

Кислород, $T_{\text{крит.}} = -118,4^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 50,8 \text{ бар}$

Температура		Давление (бар)						
$^{\circ}\text{C}$	t	100	200	400	600	800	1000	1500
		1,98	3,97	7,94	11,9	15,9	19,8	29,8
100	2,41	1,00	1,006	1,048	1,125	1,238	1,384	1,915
100	2,41	(0,981)	(0,988)	(1,032)	(1,109)	(1,217)	(1,352)	-
150	2,74	1,017	1,039	1,103	1,190	1,304	1,438	1,890
200	3,07	1,025	1,055	1,129	1,221	1,333	1,461	1,872
200	3,07	-	(1,020)	(1,080)	(1,160)	(1,258)	(1,375)	-
250	3,39	1,027	1,059	1,135	1,227	1,338	1,462	1,857
300	3,71	1,027	1,058	1,132	1,221	1,327	1,445	1,818
350	4,01	1,027	1,057	1,129	1,214	1,315	1,428	1,779
400	4,36	1,026	1,056	1,126	1,208	1,305	1,411	1,743
450	4,69	1,026	1,055	1,123	1,202	1,294	1,395	1,708
500	5,01	1,026	1,055	1,120	1,196	1,284	1,380	1,675
550	5,33	1,026	1,054	1,117	1,190	1,274	1,366	1,643
600	5,66	1,025	1,053	1,115	1,185	1,265	1,351	1,611
650	5,98	1,025	1,052	1,112	1,179	1,255	1,337	1,582
700	6,31	1,024	1,051	1,109	1,174	1,246	1,324	1,554
750	6,63	1,024	1,050	1,106	1,169	1,238	1,312	1,528
800	6,96	1,024	1,049	1,104	1,164	1,230	1,300	1,502
850	7,28	1,023	1,048	1,101	1,159	1,222	1,288	1,479
900	7,60	1,023	1,047	1,099	1,154	1,215	1,278	1,457
950	7,93	1,023	1,046	1,096	1,150	1,207	1,267	1,436
1000	8,25	1,022	1,045	1,094	1,145	1,200	1,258	1,417

 $\pi = P/P_{\text{крит.}}$

2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
39,7	49,6	59,5	79,4	99,2	119	138,9	158,7	178,6	198,4
2,663	3,63	-	-	-	-	-	-	-	-
(2,63)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,493	3,24	4,15	-	-	-	-	-	-	-
2,393	3,032	3,79	5,65	-	-	-	-	-	-
(2,324)	-	(4,04)	-	-	-	-	-	-	-
2,353	2,956	3,66	5,41	7,57	-	-	-	-	-
2,285	2,849	3,51	5,14	7,14	9,54	-	-	-	-
2,217	2,744	3,36	4,87	6,73	8,94	11,5	-	-	-
2,154	2,646	3,22	4,62	6,34	8,39	10,8	13,5	-	-
2,091	2,550	3,08	4,38	5,96	7,84	10,0	12,5	15,3	-
2,034	2,460	2,95	4,15	5,61	7,34	9,35	11,6	14,2	17,0
1,978	2,375	2,83	3,93	5,28	6,87	8,71	10,8	13,1	15,7
1,924	2,292	2,71	3,73	4,96	6,40	8,08	9,96	12,1	14,4
1,874	2,215	2,60	3,54	4,66	5,98	7,50	9,21	11,1	13,2
1,825	2,140	2,50	3,35	4,37	5,57	6,95	8,50	10,2	12,1
1,781	2,072	2,40	3,18	4,12	5,20	6,45	7,84	9,40	11,1
1,737	2,006	2,31	3,02	3,87	4,85	5,97	7,22	8,62	10,1
1,698	1,947	2,23	2,88	3,64	4,53	5,54	6,66	7,92	9,28
1,661	1,892	2,15	2,74	3,44	4,24	5,15	6,16	7,28	8,49
1,626	1,839	2,07	2,62	3,24	3,96	4,78	5,68	6,67	7,76
1,595	1,792	2,01	2,51	3,08	3,73	4,46	5,26	6,15	7,12

Таблица 9

Метан, $T_{\text{крит.}} = -82,6^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 46,0$ бар

Температура		Давление (бар) и						
$^{\circ}\text{C}$	t	100	200	400	600	800	1000	1500
		2,16	4,31	8,62	12,9	17,2	21,6	32,3
100	1,96	0,957	0,931	0,932	1,002	1,142	1,357	2,187
100	1,96	(0,94)	(0,91)	(0,91)	(0,98)	(1,10)	(1,26)	(1,89)
150	2,21	0,982	0,978	1,009	1,092	1,229	1,423	2,126
150	2,21	(0,98)	(1,00)	(0,99)	(1,07)	(1,19)	(1,35)	(1,94)
200	2,48	1,004	1,017	1,073	1,167	1,300	1,475	2,070
200	2,48	(0,993)	(1,000)	(1,046)	(1,128)	(1,246)	(1,396)	-
250	2,74	1,018	1,044	1,118	1,218	1,348	1,508	2,029
300	3,01	1,027	1,059	1,141	1,244	1,371	1,525	1,998
350	3,27	1,030	1,065	1,150	1,256	1,383	1,533	1,990
400	3,53	1,030	1,064	1,148	1,250	1,372	1,516	1,952
450	3,79	1,029	1,063	1,145	1,244	1,361	1,500	1,916
500	4,05	1,029	1,063	1,142	1,238	1,351	1,484	1,880
550	4,32	1,029	1,062	1,139	1,232	1,340	1,467	1,844
600	4,58	1,029	1,061	1,137	1,226	1,330	1,452	1,811
650	4,84	1,028	1,060	1,134	1,221	1,321	1,437	1,779
700	5,10	1,028	1,059	1,131	1,215	1,311	1,423	1,748
750	5,37	1,028	1,059	1,129	1,210	1,303	1,410	1,721
800	5,63	1,028	1,058	1,128	1,204	1,293	1,395	1,689
850	5,89	1,027	1,057	1,124	1,199	1,285	1,382	1,661
900	6,15	1,027	1,056	1,121	1,194	1,276	1,370	1,634
950	6,41	1,027	1,055	1,119	1,190	1,269	1,368	1,609
1000	6,68	1,026	1,054	1,116	1,185	1,260	1,346	1,584

$\pi = P/P_{\text{крит.}}$									
2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
43,1	53,9	64,7	86,2	107,8	129,3	150,9	172,4	194	215,5
3,461	5,176	-	-	-	-	-	-	-	-
(2,92)	(4,60)	(7,26)	-	-	-	-	-	-	-
3,165	4,538	-	-	-	-	-	-	-	-
(2,85)	(4,26)	(6,41)	-	-	-	-	-	-	-
2,912	3,996	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,733	3,618	-	-	-	-	-	-	-	-
2,615	3,378	-	-	-	-	-	-	-	-
2,579	3,299	-	-	-	-	-	-	-	-
2,513	3,195	3,999	5,96	8,41	11,3	14,8	18,7	-	-
2,448	3,094	3,854	5,70	8,01	10,8	14,0	17,6	21,8	-
2,386	2,997	3,714	5,46	7,63	10,2	13,2	16,7	20,5	24,8
2,323	2,899	3,574	5,21	7,25	9,66	12,5	15,7	19,3	23,3
2,264	2,809	3,442	4,98	6,89	9,15	11,8	14,8	18,1	21,8
2,208	2,721	3,319	4,76	6,55	8,66	11,1	13,9	17,0	20,5
2,154	2,638	3,199	4,55	6,22	8,19	10,5	13,1	16,0	19,2
2,106	2,563	3,093	4,36	5,93	7,77	9,91	12,3	15,0	18,0
2,050	2,477	2,970	4,15	5,59	7,29	9,26	11,5	14,0	16,7
2,002	2,403	2,864	3,96	5,30	6,88	8,70	10,8	13,1	15,6
1,956	2,332	2,764	3,79	5,03	6,49	8,18	10,1	12,2	14,5
1,912	2,265	2,668	3,62	4,77	6,12	7,68	9,42	11,4	13,5
1,869	2,199	2,574	3,46	4,52	5,76	7,19	8,79	10,6	12,5

Таблица 9а

Углекислота, $T_{\text{крит.}} = 31,0^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 73,8 \text{ бар}$

Температура		Давление (бар) и						
$^{\circ}\text{C}$	t	100	200	400	600	800	1000	1500
		1,35	2,70	5,40	8,11	9,46	13,5	20,3
100	1,23	(0,835)	(0,668)	(0,522)	(0,488)	(0,503)	(0,543)	(0,718)
150	1,39	(0,903)	(0,789)	(0,674)	(0,645)	(0,664)	(0,712)	(0,919)
200	1,55	0,936	0,881	0,805	0,769	0,767	0,824	1,129
200	1,55	(0,942)	(0,872)	(0,797)	(0,782)	(0,807)	(0,861)	(1,093)
250	1,71	0,950	0,910	0,855	0,836	0,840	0,906	1,196
250	1,71	(0,952)	(0,912)	(0,871)	(0,872)	(0,904)	(0,962)	(1,203)
300	1,88	0,965	0,937	0,904	0,900	0,910	0,984	1,259
300	1,88	(0,965)	(0,944)	(0,930)	(0,946)	(0,987)	(1,049)	(1,295)
350	2,05	0,977	0,961	0,946	0,957	0,971	1,053	1,315
350	2,05	(0,979)	(0,970)	(0,974)	(1,002)	(1,051)	(1,119)	(1,370)
400	2,21	0,987	0,980	0,981	1,002	1,021	1,108	1,359
400	2,21	(1,004)	(1,004)	(1,022)	(1,060)	(1,116)	(1,190)	(1,441)
450	2,37	0,996	0,997	1,010	1,041	1,063	1,156	1,397
450	2,37	(1,015)	(1,021)	(1,049)	(1,093)	(1,154)	(1,230)	(1,478)
500	2,54	1,004	1,011	1,036	1,076	1,101	1,197	1,429
500	2,54	(1,011)	(1,024)	(1,060)	(1,109)	(1,172)	(1,247)	(1,493)
550	2,70	1,009	1,022	1,055	1,101	1,128	1,227	1,452
550	2,70	(1,006)	(1,021)	(1,062)	(1,114)	(1,177)	(1,252)	(1,489)
600	2,87	1,014	1,030	1,070	1,120	1,148	1,249	1,469
600	2,87	(1,013)	(1,032)	(1,077)	(1,131)	(1,196)	(1,271)	(1,502)
650	3,03	1,016	1,035	1,078	1,131	1,160	1,262	1,477
650	3,03	(1,010)	(1,030)	(1,077)	(1,133)	(1,198)	(1,271)	(1,493)
700	3,20	1,018	1,038	1,085	1,140	1,171	1,275	1,491
700	3,20	(1,000)	(1,025)	(1,062)	(1,117)	(1,180)	(1,251)	(1,461)
750	3,36	1,018	1,038	1,084	1,139	1,169	1,270	1,481
750	3,36	(1,020)	(1,042)	(1,092)	(1,148)	(1,211)	(1,280)	(1,448)
800	3,53	1,018	1,038	1,084	1,137	1,167	1,267	1,474
800	3,53	(1,029)	(1,051)	(1,098)	(1,152)	(1,213)	(1,281)	(1,480)
850	3,69	1,018	1,038	1,083	1,135	1,164	1,262	1,462
850	3,69	(1,020)	(1,040)	(1,086)	(1,138)	(1,197)	(1,262)	(1,451)
900	3,85	1,018	1,037	1,082	1,134	1,162	1,258	1,454
900	3,85	(1,024)	(1,045)	(1,090)	(1,142)	(1,200)	(1,263)	(1,444)
950	4,02	1,018	1,037	1,081	1,132	1,160	1,254	1,444
950	4,02	(1,043)	(1,067)	(1,118)	(1,173)	(1,233)	(1,300)	(1,487)
1000	4,18	1,018	1,037	1,081	1,131	1,158	1,250	1,436
1000	4,18	(1,030)	(1,053)	(1,100)	(1,151)	(1,206)	(1,265)	(1,431)

 $\pi = P/P_{\text{крит.}}$

2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
27,0	33,8	40,5	54,0	67,6	81,1	94,6	108,1	121,6	135
(1,048)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(1,254)	(1,794)	-	-	-	-	-	-	-	-
1,688	2,516	3,591	6,54	-	-	-	-	-	-
(1,453)	(1,987)	(2,778)	-	-	-	-	-	-	-
1,702	2,441	3,390	5,97	9,47	-	-	-	-	-
(1,576)	(2,104)	(2,848)	-	-	-	-	-	-	-
1,716	2,369	3,196	5,43	8,43	12,2	-	-	-	-
(1,670)	(2,194)	(2,906)	(5,181)	-	-	-	-	-	-
1,728	2,303	3,027	4,95	7,52	10,7	14,5	-	-	-
(1,738)	(2,242)	(2,917)	(5,012)	-	-	-	-	-	-
1,736	2,250	2,884	4,55	6,76	9,47	12,7	16,5	-	-
(1,806)	(2,291)	(2,934)	-	-	-	-	-	-	-
1,742	2,200	2,760	4,21	6,11	8,42	11,2	14,4	18,0	-
(1,827)	(2,283)	(2,879)	-	-	-	-	-	-	-
1,747	2,157	2,649	3,91	5,23	7,50	9,82	12,5	15,5	18,9
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,748	2,123	2,565	3,68	5,10	6,80	8,81	11,1	13,7	16,6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,748	2,093	2,494	3,49	4,75	6,24	7,99	9,98	12,2	14,7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,773	2,103	2,482	3,37	4,53	5,89	7,49	9,30	11,3	13,6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,755	2,075	2,442	3,33	4,44	5,75	7,26	8,98	10,9	13,0
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,739	2,050	2,405	3,270	4,34	5,60	7,06	8,72	10,6	12,6
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,721	2,031	2,367	3,22	4,25	5,50	6,92	8,53	10,3	12,3
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,706	1,999	2,331	3,139	4,14	5,31	6,67	8,20	9,92	11,8
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,690	1,974	2,297	3,08	4,04	5,17	6,48	7,96	9,62	11,4
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,674	1,948	2,261	3,01	3,94	5,03	6,29	7,71	9,30	11,1
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,659	1,925	2,227	2,96	3,85	4,90	6,11	7,48	9,00	10,7
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 10

Сероводород, $T_{\text{крит.}} = 100,4^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 90,1$ бар

Температура		Давление (бар) и						
$^{\circ}\text{C}$	τ	100	200	400	600	800	1000	1500
		1,11	2,22	4,45	6,67	8,89	11,12	16,7
300	1,53	0,945	0,897	0,821	0,775	0,758	0,769	0,924
350	1,67	0,956	0,918	0,860	0,828	0,821	0,839	0,995
400	1,80	0,965	0,936	0,893	0,873	0,874	0,898	1,055
450	1,94	0,974	0,953	0,925	0,917	0,927	0,956	1,114
500	2,07	0,982	0,968	0,952	0,953	0,971	1,005	1,116
550	2,20	0,989	0,981	0,976	0,986	1,010	1,048	1,207
600	2,34	0,995	0,994	0,999	1,017	1,047	1,089	1,247
650	2,47	1,000	1,003	1,017	1,041	1,076	1,121	1,280
700	2,60	1,005	1,012	1,032	1,062	1,100	1,148	1,306
750	2,74	1,009	1,019	1,045	1,080	1,121	1,171	1,329
800	2,87	1,011	1,024	1,055	1,092	1,136	1,187	1,345

Таблица 11

Вода, $T_{\text{крит.}} = 374,2^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{крит.}} = 221,5$ бар

$^{\circ}\text{C}$	100	200	400	600	800	1000	1500
100	0,0109	0,0058	0,0033	0,0024	0,0021	0,0018	0,0016
200	0,134	0,0708	0,0392	0,0290	0,0253	0,0213	0,0181
300	0,701	0,372	0,204	0,150	0,124	0,109	0,0906
400	0,874	0,737	0,496	0,373	0,307	0,269	0,225
500	0,923	0,857	0,735	0,616	0,537	0,482	0,405
600	0,952	0,909	0,830	0,751	0,693	0,656	0,580
700	0,969	0,938	0,886	0,838	0,800	0,765	0,719
800	0,980	0,960	0,923	0,890	0,868	0,851	0,806
900	0,987	0,975	0,950	0,931	0,919	0,910	0,889
1000	0,993	0,985	0,963	0,951	0,947	0,944	0,930

 $\pi = P/P_{\text{крит.}}$

2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
22,2	27,8	33,4	44,5	55,6	66,7	77,8	88,9	100	111,2
1,254	1,771	2,469	4,39	7,03	10,4	-	-	-	-
1,304	1,776	2,408	4,13	6,48	9,46	13,1	-	-	-
1,346	1,781	2,355	3,91	6,01	8,66	11,9	15,6	-	-
1,386	1,784	2,303	3,69	5,55	7,88	10,7	14,0	17,7	22,0
1,421	1,787	2,259	3,50	5,16	7,23	9,71	12,6	15,9	19,7
1,451	1,790	2,219	3,34	4,81	6,64	8,82	11,4	14,3	17,5
1,478	1,790	2,178	3,18	4,47	6,07	7,98	10,2	12,7	15,5
1,500	1,791	2,146	3,05	4,21	5,63	7,30	9,24	11,4	13,9
1,517	1,790	2,116	2,93	3,97	5,24	6,72	8,43	10,4	12,5
1,582	1,787	2,091	2,84	3,77	4,90	6,22	7,73	9,43	11,3
1,541	1,786	2,071	2,76	3,62	4,65	5,85	7,23	8,75	10,5

2000	2500	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
0,0016	0,0017	0,0019	-	-	-	-	-	-	-
0,0172	0,018	0,019	0,024	-	-	-	-	-	-
0,0843	0,081	0,083	0,092	0,109	-	-	-	-	-
0,208	0,202	0,204	0,216	0,245	0,287	-	-	-	-
0,375	0,365	0,367	0,389	0,432	0,492	0,520	-	-	-
0,543	0,529	0,531	0,560	0,613	0,688	0,794	0,927	-	-
0,689	0,679	0,683	0,719	0,780	0,862	0,969	1,10	1,25	-
0,787	0,782	0,789	0,830	0,899	0,989	1,10	1,23	1,40	1,60
0,885	0,891	0,904	0,954	1,03	1,13	1,26	1,40	1,55	1,75
0,937	0,951	0,978	1,05	1,12	1,17	1,30	1,44	1,61	1,78

Определение летучести компонентов газовых смесей наиболее часто требуется для решения вопросов, связанных с физическими или химическими равновесиями при повышенных давлениях. В связи с тем, что обширные экспериментальные данные, требуемые для точных вычислений, являются обычно недоступными, приходится применять приближенные методы. Самым фундаментальным из них является правило Льюиса-Рэндалла, или правило летучести: летучесть компонента газовой смеси пропорциональна его мольной доле, при этом коэффициент пропорциональности является летучестью чистого компонента при температуре и давлении рассматриваемой газовой смеси

$$\bar{f}_i = x_i f_i^o, \quad (1.3.68)$$

где $\bar{f}_i$ — летучесть компонента i в смеси, f_i^o — летучесть чистого компонента при температуре и давлении смеси, x_i — мольная доля компонента i в смеси.

Правило летучести предполагает применимость закона аддитивности объемов (закон Амага) в интервале давлений от $P = 0$ до $P = P_{см}$, т.

$$V_{см} = \sum_{i=1}^n \bar{v}_i x_i. \quad (1.3.69)$$

Здесь $\bar{v}_i$ — парциальный мольный объем чистого компонента. В соответствии с законом Амага правило (1.3.68) сводит задачу расчета свойств газов к смеси идеальных газов. По определению мольной доли $x_i = \frac{P_i}{P_{общ}}$, где P_i — парциальное давление. Подставив это значение в (1.3.68), получим:

$$\bar{f}_i = \gamma \cdot P_i \quad (1.3.70)$$

Используя упомянутый прием замены P_i на f_i в выведенных для идеальных газов соотношениях, получим выражение для термодинамической константы равновесия (см. 1.3.2 и 1.3.5):

$$K_f = \frac{\bar{f}_C^q \cdot \bar{f}_D^r}{\bar{f}_A^m \cdot \bar{f}_B^n}. \quad (1.3.71)$$

Имея аналитическое выражение константы равновесия вида (1.3.71), воспользуемся формулами (1.3.68) и (1.3.70) для замены значений летучести компонентов в смеси:

$$K_f = \frac{f_C^q \cdot f_D^r}{f_A^m \cdot f_B^n} \cdot \frac{x_C^q \cdot x_D^r}{x_A^m \cdot x_B^n} \cdot \frac{\gamma_C^q \cdot \gamma_D^r}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} \cdot \frac{p_{\text{общ}}^{q+r} \cdot x_C^q \cdot x_D^r}{p_{\text{общ}}^{n+m} \cdot x_A^m \cdot x_B^n} = \quad (1.3.72)$$

$$= K_x \cdot p_{\text{общ}}^{\Delta v} \cdot K_\gamma$$

$$\text{и } K_f = K_p \cdot K_\gamma \quad (1.3.72a)$$

Здесь K_x — термодинамическая константа равновесия, выраженная через молярные доли (см. 1.3.9), а K_γ — то же в терминах коэффициентов летучести чистых компонентов. Из формулы (1.3.72a) следует, что полученные из термохимических данных константы равновесия реакции (K_f) зависят от давления и для получения величины K_p необходима поправка на коэффициенты летучести (K_γ) газообразных участников реакций. Важным следствием из уравнения (1.3.72a) является зависимость химического равновесия от давления [$K_\gamma = \varphi(p)$] даже в случае протекания реакции без изменения числа молей ($\Delta v = 0$). В качестве примера расчетов констант равновесия реакций при условии соблюдения правила Льюиса-Рэндалла приведем табл. 12–14 (Волков, Рузайкина, 1969).

Для расчетов сжимаемости и коэффициентов летучести смесей газов для первого приближения применяют обычный набор уравнений состояния для "чистых" газов, в которые вводятся новые комбинированные константы как функции молярных долей (Каралетьянц, 1953). В этом случае газовая смесь представляется как смесь идеальных газов, для которой справедливы как закон Дальтона, так и закон Амега. Кроме того, используют модернизированный принцип теории соответственных состояний путем ввода "псевдокритических" параметров $T'_{кр}, P'_{кр}$ вида (Joffe, 1948);

$$T'_{кр} = \sum_{i=1}^n x_i T_i^{кр}, \quad (1.3.73)$$

$$P'_{кр} = \sum_{i=1}^n x_i P_i^{кр}, \quad (1.3.73a)$$

где x_i — молярная доля i -го чистого компонента, а $T_i^{кр}, P_i^{кр}$ — его критические константы. На основе "псевдокритических" парамет-

Таблица 12

Термодинамические константы ряда газов*

Газ	S°, кал моль·град	ΔH_f° ккал моль	$C_p = \varphi(T) = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$			
			a	b	c	$\Delta T^\circ K$
H ₂ O	45,104	-57,796	7,30	2,46	-	373-3000
H ₂	31,208	0	6,52	0,78	0,12	298-3000
H ₂ S	49,16	-4,93	7,81	2,96	-0,46	298-2300
S ₂	54,51	30,68	8,72	0,16	-0,90	298-3000
SO ₂	59,30	-70,944	11,04	1,88	-1,84	298-2000
COS**	55,30	-33,9	11,33	2,18	-1,83	298-1800
CO	47,219	-26,416	6,79	-0,98	-0,11	298-2500
CO ₂	51,06	-94,051	10,57	2,10	-2,06	298-2500
CH ₄	44,292	-17,88	5,65	11,44	-0,46	298-1500

* Данные заимствованы из справочника (Наумов и др., 1971).

** По данным справочника (Термодин. свойства неорг. веществ, 1965).

ров производят графическое определение коэффициентов сжимаемости или их вычисление (Guggenheim, Mac-Glashan, 1951; Prausnitz, 1957).

Однако на практике закон Амага действителен в весьма узких интервалах давлений (до 500 атм) и температур. Кроме того, его действие не распространяется на газы с резко отличающимися критическими параметрами и полярными свойствами молекул.

Учет взаимодействия молекул разного типа, выражаемый вириальными коэффициентами для смесей, позволяет выводить соответствующие уравнения состояния (Кричевский, Казарновский, 1939). Рассматривается бинарная смесь реальных газов на основе уравнения состояния вида (1.3.35):

$$P_{CM} = \frac{(n_1 + n_2)RT}{V_{CM}} + \frac{B_{CM}(n_1 + n_2)^2 RT}{V_{CM}^2} \quad (1.3.74)$$

Здесь n_1 и n_2 — числа молей газов в бинарной смеси; B_{CM} — 2-й вириальный коэффициент для смеси; по закону Амага:

$$V_{CM} = \bar{v}_1 x_1 + \bar{v}_2 x_2 \quad (1.3.74a)$$

Таблица 13

Стандартные энтальпии ($\Delta H_{298,15}^{\circ}$, $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$), свободные энергии (ΔG_T° , $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$) и логарифмы

констант равновесия ($\lg K_f$) ряда реакций для интервала температур $\Delta T = 800-1400^{\circ}\text{K}$ *

Реакция	$\Delta H_{298,15}^{\circ}$	800°K		1000°K		1200°K		1400°K	
		ΔG_T°	$\lg K_f$	ΔG_T°	$\lg K_f$	ΔG_T°	$\lg K_f$	ΔG_T°	$\lg K_f$
(1) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	9,84	2511	-0,8863	1146	-0,2505	-47	0,0086	-1091	0,1704
(2) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-39,4	-3413	0,9330	6960	-1,5221	17530	-3,1948	28200	-4,4055
(3) $\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + 2\text{SO}_2$	58,6	49665	-13,5770	46310	-10,1276	42680	-7,7780	38830	-6,0665
(4) $\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 3\text{H}_2$	49,6	37018	-10,1197	33040	-7,2258	28890	-5,2649	24610	-3,8445
(5) $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{COS} + \text{H}_2\text{O}$	7,3**	6997	-1,9127	6885	-1,5058	6780	-1,2356	6680	-1,0435

* Принято значение $R = 1,9858 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

** По экспериментальным данным (Tetters, Weisemann, 1932) $\Delta H_{298,15}^{\circ}$ реакции (5) составляет 7,0 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ что соответствует $\Delta H_{\text{f COS}}^{\circ} = -34,0 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ (принятая нами величина $\Delta H_{\text{f COS}}^{\circ} = -33,9 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$).

Таблица 14

Константы равновесия K_p некоторых реакций (см. табл. 13) при $P = 1000$ атм

Реакция	$\lg K_p$			
	800°K	1000°K	1200°K	1400°K
(I)	-0,6531	-0,0811	0,1095	0,2257
(II)	-1,9921	-0,8975	-2,7841	-4,1440
(III)	-	-	-	-7,0828
(IV)	-11,1000	-7,7831	-5,6326	-4,0691
(V)	-1,6050	-1,3413	-1,1296	-0,9629

По определению мольной доли:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}; \quad (1.3.74б)$$

$$x_1 + x_2 = 1; \quad (1.3.74в)$$

Кроме того, показано, что второй вириальный коэффициент смеси представляет собой квадратичную функцию мольных долей чистых компонентов, т.е.

$$B_{см} = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2. \quad (1.3.74г)$$

Преобразования уравнения (1.3.74), выполненные рядом исследователей (Темкин, 1943; Кричевский, Казарновский, 1939), привели к появлению ряда уравнений состояния для бинарных смесей со 2-м вириальным коэффициентом. Форма одного из таких уравнений в терминах парциальных давлений чистых компонентов при одном и том же мольном объеме (p_1^0 , p_2^0) широко применяется в химической технологии и получила название уравнения Кричевского-Казарновского:

$$p_{см} = p_1^0 x_1 + p_2^0 x_2 + \frac{B_{11} - 2B_{12} + B_{22}}{B_{22} - B_{11}} (p_1^0 - p_2^0). \quad (1.3.75)$$

Имеется весьма ограниченное число экспериментальных определений вириальных коэффициентов типа B_{12} (Lunbeck, Voerboom, 1951; Кричевский, 1952; Заалишвили и др., 1965). Аналитическая форма их выражения аналогична полученным для вириальных коэффициентов чистых компонентов из статистической механики (Пригожин, Дефэй, 1966). Все приведенные уравнения применимы в узких интервалах P и T и для ограниченного числа газовых смесей.

В самое последнее время (Малинин, Рыженко, 1971) была предпринята попытка получить приближенные величины коэффициентов летучести газов в бинарных смесях для систем $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$, $\text{CO}_2\text{-N}_2$ и $\text{CO}_2\text{-H}_2$. Величины парциальных мольных объемов $\bar{v}_1$ и $\bar{v}_2$ определялись при $(P, T, x = \text{const})$ по уравнениям:

$$\bar{v}_1 = V_{\text{CM}} - x_1 \frac{dV_{\text{CM}}}{dx_2}; \quad (1.3.76)$$

$$\bar{v}_2 = V_{\text{CM}} - x_2 \frac{dV_{\text{CM}}}{dx_1} \quad (1.3.77)$$

как результат представления уравнения закона Амага (1.3.74а) в дифференцированной форме. При этом экспериментальные величины мольных объемов смеси выражаются в виде рядов:

$$V_{\text{CM}} = a + bx_2 + cx_2^2, \quad (1.3.78)$$

где x_2 — мольные доли чистых газов в системах с CO_2 .

Коэффициенты летучести в смеси рассчитывались по уравнению типа (1.3.62):

$$RT \ln \gamma_i^{\text{CM}} = - \int_{P_0=0}^{P=P_{\text{CM}}} (v_i^{\text{ид}} - \bar{v}_i) dP_{\text{CM}}. \quad (1.3.79)$$

Подинтегральный член определялся графически при подстановке данных из уравнений (1.3.76 — 1.3.78).

Полученные результаты приводят, в частности, к интересным выводам о зависимости коэффициентов летучести в смесях от температуры. Установлена инверсия знака отклонения γ_i^{CM} от $\bar{\gamma}_i$ чистого компонента: при низких температурах γ^{CM} возрастает при разбавлении (по отношению к x_{CO_2}) а при высоких — убывает. Помимо этого подтверждена закономерность увеличения отклонения γ^{CM} от закона Амага при возрастании давления. Результаты цитируемой работы бесспорно должны найти применение в ориентировочных расчетах составов газовых смесей, особенно в области геохимии.

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

1. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ
С ПОМОЩЬЮ УРАВНЕНИЯ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС.
МЕТОДЫ НЬЮТОНА И ИХ МОДИФИКАЦИИ

В области химической технологии расчеты газовых равновесий основаны обычно на определении равновесных составов смесей газов при нужных P и T с помощью составления уравнений вида (1.2.6в). Здесь заранее известны стехиометрические уравнения реакций, т.е. число и вид соединений, присутствующих в равновесной смеси. Среди исходных данных обязательно присутствуют величины констант равновесий исследуемых реакций. Формализованное описание систем уравнений имеется во многих работах по химической технологии и теплофизике (Алемасов и др., 1969; Рождественский и др., 1967, 1969; Плешанов и др., 1962, 1970; Kinetics..., 1960; Kinetics..., 1963).

В геохимии первые опыты расчета равновесий имеются в работах по равновесиям в гидротермальных растворах (Хельгесон, 1967; Гаррелс, Крайст, 1968). В качестве исходных уравнений взяты уравнения закона действия масс и баланса масс. Число неизвестных в уравнениях сокращают путем последовательных подстановок.

Принцип сохранения баланса масс заключается в том, что вариации числа молей веществ в химической системе должны удовлетворять требованию: масса каждого элемента постоянна независимо от способа его распределения среди различных веществ в данной системе.

Пусть в системе число элементов — m , а их обозначение Z_j , причем $j=1,2,\dots,m$. Элементы распределены среди p веществ, присутствующих в r фазах. Обозначим вещество через X_i^α ($i=1,2,\dots,p$; $\alpha=1,2,\dots,r$). Эти p веществ являются участниками g линейно независимых химических реакций, обобщенное уравнение которых согласно (1.2.12) имеет вид:

$$\sum_{i,\alpha} v_{ir}^\alpha X_i^\alpha = 0, \quad (\text{II.1.1})$$

причем $r=1,2,\dots,(pr-m)$.

Тогда формула i -го вещества

$$X_i^\alpha = \prod_{j=1}^{j=m} (Z_j)^{a_{ij}} \quad (\text{II.1.2})$$

Здесь a_{ij} — формульные числа, т.е. число атомов j -го элемента в i -м веществе. Если система содержит b_j ($j=1,2,\dots,m$) грамм-ато-

мов элемента Z_j , тогда выражение, представляющее баланс масс элементов, будет таково:

$$\sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i^{\alpha} - b_j = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (\text{II.1.3})$$

где x_i^{α} — молярная доля i -го вещества в фазе α . Поскольку принцип сохранения массы элементов применим к каждой из реакций вида (II.1.1), то справедливо отношение:

$$\sum_{i, \alpha} a_{ij} v_{ir}^{\alpha} = 0. \quad (\text{II.1.4})$$

Значит, имея заранее заданный набор реагирующих веществ с фиксированными a_{ij} , т.е. X_i^{α} (II.1.2), можно составить уравнение баланса масс в терминах Z_j , т.е. в форме, отличной от (II.1.3). Вместо b_j используем отношение числа атомов j -го элемента к числу атомов фиксированного типа (k), выражаемое через отношение молярных долей соединений вида X_i^{α} .

$$\frac{b_j}{b_k} = \frac{\sum_{i=1}^m a_{ij} x_i}{\sum_{i=1}^m a_{ik} x_i} = g_{kj}, \quad \text{где } k = 1, 2, \dots, m-1. \quad (\text{II.1.5})$$

Проиллюстрируем составление уравнения (II.1.5) на приведенном нами ранее (Волков, Рузайкин, 1969) примере системы H-O-C-S, рассчитанной Эллисом (Ellis, 1957). Пусть в системе H-O-C-S образуются 9 газообразных веществ: $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{S}_2, \text{SO}_2, \text{COS}$, а материальный баланс выражен отношением числа атомов: H:O:C:S = M:N:P:Q. Тогда, используя вышеуказанную нотацию, будем иметь $p=9$, $m=4$, $k=3$ и, полагая кислород за j -й элемент, а водород за фиксированный k -элемент, составим уравнение:

$$\frac{N}{M} = g_{kj} = \frac{2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CO}} + x_{\text{H}_2\text{O}} + 2x_{\text{CO}_2} + x_{\text{COS}}}{2x_{\text{H}_2} + x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2\text{S}} + 2x_{\text{CH}_4}}. \quad (\text{II.1.6})$$

* При рассмотрении ионных равновесий величина заряда иона принимается в качестве $(m+1)$ элемента, тогда $b_{m+1} = 0$, $a_{m+1,i}$ — заряд i -го вещества.

Очевидно, что всего будет 3 уравнения ($m-1=3$) баланса масс типа (II.1.6), общий вид которых отвечает форме (II.1.5).

Помимо систем уравнений вида (II.1.3) или (II.1.5) необходимо дать аналитическое выражение закона Дальтона:

$$P_{\text{общ}} = \sum_{i=1}^{i=n} P_i, \quad (\text{II.1.7})$$

$$\text{а поскольку } P_i = P_{\text{общ}} \cdot x_i, \quad (\text{II.1.8})$$

$$\text{то } \sum_{i=1}^{i=n} x_i = 1, \quad (\text{II.1.9})$$

где P_i — парциальное давление i -го компонента, а x_i — его молярная доля.

Последней, третьей, системой уравнений являются уравнения закона действия масс. Обращаясь к выводу уравнения (I.2.37), легко заметить значения P_i по (II.1.8) и получить такую форму выражения закона действия масс:

$$\prod_i^{i=n} x_i^{v_{ir}} = K_p^{(r)} \cdot P_{\text{общ}}^{-v_r}, \quad (\text{II.1.10})$$

где r — число реакций.

Имея набор уравнений вида (II.1.3) или (II.1.5) и (II.1.8), можно переходить к их численному решению методом подстановок. Такой подход применен в ряде исследований по геохимии (Хельгесон, 1967; Гаррелс, Крайст, 1968; Каржавин, Вейдцло, 1970) и химической технологии (Введенский, 1960; Гоникберг, 1969 и др.).

В соответствии с изложенным мы имеем для гомогенной системы ($p=1$) одно уравнение типа (II.1.9), $m-1$ уравнений типа (II.1.5) и $n-m$ уравнений типа (II.1.10), итого n уравнений. После проведения алгебраических преобразований системы (II.1.9; II.1.5) запишем в виде:

$$\sum_{i=1}^{i=n} \gamma_{ij} x_i = \delta_j, \quad (j = \overline{1, m}) \quad (\text{II.1.11})$$

Если взять натуральные логарифмы от обеих частей равенства типа (II.1.10), то получим:

$$\sum_{i=1}^n \epsilon_{is} \ln x_i = \theta_s, \quad (s = \overline{1, r}) \quad (\text{II.1.12})$$

Пусть $n=9$, $m=4$, $r=5$, а уравнения (II.1.9), (II.1.10) имеют вид, эквивалентный общей записи (II.1.11) и (II.1.12). Тогда будем рассматривать алгоритмы решения задачи

$$\sum_{i=1}^9 x_i = 1, \quad (\text{II.1.9})$$

$$\sum_{i=1}^9 a_{ij} x_i = A_j, \quad \sum_{i=1}^9 a_{nj} x_i, \quad (j = \overline{1, 4}) \quad (\text{II.1.13})$$

$$\sum_{i=1}^9 v_{is} \lg x_i = \lg B_s, \quad (s = \overline{1, 5}) \quad (\text{II.1.14})$$

$$x_i > 0, \quad (i = \overline{1, 9}) \quad (\text{II.1.15})$$

методом наименьших квадратов, предложенным В.А. Скоковым (1972).

Допустим, что x_i^0 ($i = \overline{1, 9}$) — начальное приближение для системы (II.1.9), (II.1.13), (II.1.14), (II.1.15). Линеаризуем уравнения (II.1.14), тогда, рассматривая систему линейных уравнений,

$$\sum_{i=1}^9 x_i = 1, \quad (\text{II.1.9})$$

$$\sum_{i=1}^9 a_{ij} x_i = A_j, \quad \sum_{i=1}^9 x_i, \quad (j = \overline{1, 4}) \quad (\text{II.1.13})$$

$$\sum_{i=1}^9 v_{is} x_i = \bar{B}_s, \quad (s = \overline{1, 5}) \quad (\text{II.1.16})$$

$$x_i > 0, \quad (i = \overline{1, 9}) \quad (\text{II.1.15})$$

найдем решение (П.1.9), (П.1.13), (П.1.14) и (П.1.15) по методу наименьших квадратов, при этом системы (П.1.9), (П.1.13), (П.1.16), (П.1.15) не сводятся к системе нормальных уравнений. Решение отыскивается путем минимизации квадратичного функционала

$$I(x_1, x_2, \dots, x_9) = P^2(x_1, x_2, \dots, x_9), \quad (\text{П.1.17})$$

где $P^2(x_1, \dots, x_n)$ вычисляется по начальному приближению x_i^0 ($i = \overline{1, 9}$) и по системе (П.1.9), (П.1.13), (П.1.16) и (П.1.15):

$$P^2(x_1, \dots, x_9) = (A\bar{x} - \bar{x}^0)^2. \quad (\text{П.1.18})$$

Матрица A определяется системой, $\bar{x}$ — вектор решения системы, $\bar{x}^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_9^0)$ — вектор начального приближения.

Метод решения системы в общих чертах проводится по следующей схеме. В окрестностях некоторой точки $\bar{x}^1$ рассматриваем

$$P(\bar{x}) = P(\bar{x}^1) + P'(\bar{x}^1)\bar{y}, \quad (\text{П.1.19})$$

при этом $\bar{y} = \bar{x} - \bar{x}^1$. Обозначим $P(\bar{x}^1) = b$, $P'(\bar{x}^1) = A$, тогда (П.1.17) можно записать

$$f(\bar{x}) = P^2(\bar{x}) = b^2 + 2A b \bar{y} + (A \bar{y})^2 = D \bar{y}. \quad (\text{П.1.20})$$

Вычисляя производную $D \bar{y}$, получим

$$(D \bar{y})' = 2A^*(A \bar{y} + b), \quad (\text{П.1.21})$$

где индекс $*$ означает транспонирование. Условие минимума (П.1.17) примет вид

$$(D^* \bar{y})' = 0, \quad (\text{П.1.22})$$

или

$$\begin{aligned} A^*(A \bar{y} + b) &= 0, \\ A^* A \bar{y} &= -A^* b. \end{aligned} \quad (\text{П.1.23})$$

Таким образом, отыскание последующего приближения эквивалентно решению системы (П.1.23), обычно называемой системой нормальных уравнений, т.е.

$$\bar{x}^{[+]} = \bar{x}^1 + \bar{y}. \quad (\text{П.1.24})$$

В используемом методе $\bar{x}^{j+1}$ отыскивается не путем решения (II.1.23), а непосредственно путем минимизации функционала (II.1.17). Для получения $\bar{y}$ минимизируется функционал (II.1.20) методом сопряженных градиентов:

$$\begin{aligned}\bar{\alpha}^k &= -\Lambda^* (\Lambda \bar{y}^k + \bar{b}), \quad y^0 = 0, \\ \bar{y}^{k+1} &= \bar{y}^k + \alpha_k \bar{p}^k, \\ \bar{p}^k &= \bar{\alpha}^k + \beta_k \bar{p}^{k-1},\end{aligned}\tag{II.1.25}$$

при этом

$$\beta_k = \begin{cases} 0, & \text{если } k=0 \text{ или } \|\bar{\alpha}^k\| \leq 10^{-3} \|\bar{\alpha}^0\| \\ \frac{\|\bar{\alpha}^k\|^2}{\|\bar{\alpha}^{k-1}\|^2}, & \end{cases}$$

в ином случае

(II.1.26)

$$\alpha_k = \frac{(\bar{\alpha}^k, \bar{p}^k)}{(\Lambda \bar{p}^k, \Lambda \bar{p}^k)}.$$

Чтобы повысить точность счета, делается дополнительная замена

$$\bar{s}^k = \frac{\bar{p}^k}{q},\tag{II.1.27}$$

$$\bar{r}^k = \frac{\bar{\alpha}^k}{q}, \quad q = \max_i |\Lambda^* b|_i$$

Тогда (II.1.25) будет иметь вид

$$\begin{aligned}\bar{z}^{k+1} &= \bar{z}^k + \bar{\alpha}_k \bar{s}^k, \\ \bar{s}^k &= \bar{r}^k + \beta_k \bar{s}^{k-1},\end{aligned}\tag{II.1.28}$$

при этом

$$\beta_k = \begin{cases} 0, \text{ если } k=0, \text{ или } \|\bar{r}^k\| \leq 10^{-3} \|\bar{r}^0\| \\ \frac{\|\bar{r}^k\|^2}{\|\bar{r}^{k-1}\|^2}, \text{ в другом случае} \end{cases} \quad (\text{II.1.29})$$

$$\alpha_k = \frac{(\bar{r}^k, \bar{s}^k)}{(A\bar{s}^k, A\bar{s}^k)},$$

$$\bar{r}^k = -A^* (A\bar{z}^k + \frac{\bar{b}}{q}), \quad (\text{II.1.30})$$

$$\bar{z}^0 = 0, k = 1, 2, \dots, k_1,$$

где k_1 — число итераций метода сопряженных градиентов считается переменной величиной и подбирается в процессе счета.

В начале $k_1 \approx k_0$. После выполнения k_1 итераций вычисляется очередное приближение

$$\bar{x}^{l+1} = \bar{x}^l + q\bar{z}^{k_1}, \quad (\text{II.1.31})$$

затем вычисляется значение $f(\bar{x}^{l+1})$. Если выполняется условие

$$f(\bar{x}^{l+1}) \leq f(\bar{x}^l), \quad (\text{II.1.32})$$

то $k_1 := k_1 + 1$, и повторяются (II.1.28) и (II.1.31) для поиска $\bar{x}^{l+2}$. В противоположном случае

$$k_1 := \max \{1, k_1 - 1\}, \quad (\text{II.1.32a})$$

а по направлению $\bar{z}^{k_1}$ делаем шаг до минимума, используя квадратичное приближение функции по направлению

$$\bar{x}^{l+1} = \bar{x}^l + \theta q\bar{z}^{k_1}, \quad (\text{II.1.33})$$

$$\theta = - \frac{(A^* \bar{b}, q\bar{z}^{k_1})}{f(\bar{x}^{k_1}) - f(\bar{x}^l) - 2(A^* \bar{b}, q\bar{z}^{k_1})} \quad (\text{II.1.34})$$

Как правило, $k_1 \leq 3 \times 9 = 27$, следовательно,

$$k_1 := \min \{27, k_1 + 1\}. \quad (\text{II.1.35})$$

Заметим, что в отличие от метода Ньютона и других линейных способов описанный метод обладает более широкой областью сходимости.

Тем не менее сходимость и скорость сходимости метода зависят от начального приближения.

Система из $n=m+1$ уравнений, из которых m — линейные, решается на ЭВМ типа БЭСМ-4 методом наименьших квадратов по алгоритму (Скоков, 1972). Используется транслятор ТА-1М, причем для задачи с $n=9$, $m=4$ время трансляции 5'30", общее время 8'24" (табл. 15; Приложение 1, программа 2).

Более распространенным классом методов являются методы Ньютона-Рафсона (Naphitali, 1960). Если $i = \overline{1, n}$ и систему (II.1.5; II.1.9; II.1.10) выразить в виде

$$F_i(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n) = 0, \quad (\text{II.1.36})$$

то решение системы (II.1.36) можно найти через решение линейной системы:

$$F_i^{(n)} + \sum_{j=1}^{i=n} \left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)^{(n)} \Delta x_j = 0, \quad (\text{II.1.37})$$

где $F_i^{(n)}$ и $\left(\frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right)^{(n)}$ — коэффициенты при первых степенях разложения в ряд Тейлора функций $F_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Решения уравнений (II.1.37) относительно Δx_j , если они существуют, определяют Δx_j в методе Ньютона-Рафсона. Покажем их существование. Пусть

$$\psi^{(n)} = \sum_{i=1}^{i=n} [F_i^{(n)}]^2, \quad (\text{II.1.38})$$

Если произвольное изменение каждого x делается в частном направлении,

$$d\psi = \sum_{i=1}^{i=n} \left[2 F_i \sum_{j=1}^{j=n} \frac{\partial F_i}{\partial x_j} dx_j \right], \quad (\text{II.1.39})$$

в то же время, если dx_j меняется в направлении, определенном (II.1.37), то

$$dx_j = \Delta x dx_j, \quad (\text{II.1.40})$$

так что

$$\frac{d\psi}{dx} = 2 \sum_{i=1}^{i=n} \left[F_i \sum_{j=1}^{j=n} \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \Delta x_j \right]. \quad (\text{II.1.41})$$

Подстановка в (II.1.41) дает

$$\frac{d\psi}{dx} = -2 \sum_{i=1}^{i=n} [F_i^{(n)}]^2. \quad (\text{II.1.42})$$

Если подставить (II.1.38) в (II.1.42), то

$$\frac{d\psi}{dx} = -2\psi, \quad (\text{II.1.43})$$

Отсюда, так как

$$\psi > 0 \quad \text{и} \quad \frac{d\psi}{dx} \leq 0,$$

получим:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{\psi^{(n+1)} - \psi^{(n)}}{x} \right\} = c, \quad (\text{II.1.44})$$

где $c \leq 0$. Отсюда можно найти x достаточно малое, чтобы $\psi^{(n+1)} < \psi^{(n)}$, до того как $\psi^{(n)} = 0$. Следовательно, доказано, что уравнение (II.1.37) может быть разрешено.

Методы расчета газовых равновесий в период, когда еще не было компьютеров, сводили к возможно меньшему числу уравнений (подстановки). Наиболее развитые методы применялись Бринкли с соавторами (Brinkley, 1947; Kandiner, Brinkley, 1950), а также Хаффом и др. (Huff et al., 1951), однако и они имеют много сложностей в отношении произвола выбора реакций и сходимости.

Обычно речь идет о случаях, когда имеют дело с небольшим числом химических реакций, причем заранее точно известно число и вид соединений в реагирующей смеси газов. Однако при увеличении числа компонентов вычислительные трудности становятся принципиальными. Фактически каждая проблема, каждое новое сочетание исходных данных и конечных требований к решению системы заставляет выбирать новую методику.

Равновесные составы вулканических газов, вычисленные по двум математическим моделям расчета системы H-C-O-S при P = 1 атм.

Компоненты	Обр. K1-F - (Heald et al., 1963)					Обр. J - 13 (Jaggar, 1940)		Обр. N - 12 (Chaigneau, et al., 1960)	
	1	2	3	3	4	3	4	3	4
H ₂	0,12	0,13	0,13	0,57	0,54	0,06	0,09	0,15	0,13
H ₂ O	97,2	97,2	97,2	96,9	96,9	70,87	70,51	46,95	47,69
SO ₂	0,03	0,03	0,03	0,18	0,18	10,86	10,95	3,61	3,85
CO ₂	1,90	1,90	1,90	1,89	1,87	18,17	18,13	47,14	47,44
CO	сл.	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,10	0,07
H ₂ S	0,67	0,66	0,66	0,51	0,50	0,06	0,26	0,83	0,68
S ₂	-	-	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,04	0,17	0,12
CH ₄	0,0	$3,5 \cdot 10^{-13}$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$
COS	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,03	0,02
Сумма	99,92	99,92	99,92	100,06	100,00	100,03	99,99	98,98	100,00
T°, K	1025	800	800	1000	1000	1000	1000	1000	1000
H			195,98			141,96		95,86	
C			1,90			18,18		47,27	
O			101,06			128,95		148,58	
S			0,70			10,93		4,80	

1. Экспериментальные данные анализа газа (Heald et al., 1963).

2. Расчетные данные из (Heald et al., 1963).

3. Расчет по методу наискорейшего спуска (Приложение 1, программа 1).

4. Расчет по методу наименьших квадратов (Приложение 1, программа 2).

2. МЕТОДЫ МИНИМИЗАЦИИ ФУНКЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотренная в разделе 1.2 эквивалентность различных критериев химического равновесия указывает на внутреннюю связь между проблемами решения нелинейных уравнений (П.1) и нахождением положения равновесия как минимального значения функции свободной энергии Гиббса в данной системе. Можно сказать, что система уравнений типа (П.1.5; П.1.9; П.1.10) представляет выражение ограничений, накладываемых на значение функции.

Практически численное решение системы нелинейных уравнений как задачи минимизации свободной энергии химической системы было найдено впервые Уайтом и др. (White et al., 1958) для гомогенного равновесия. Затем Бойнтон (Boynnton, 1960) распространил это решение для расчета гетерогенных равновесий.

Пусть необходимо найти числа молей (x_i) в системе из n веществ, образующих смесь реагирующих газов. Свободную энергию Гиббса одного моля i -го газа в дифференциальной форме выразим так:

$$dg_i = RT \left(\frac{dp_i}{p_i} \right), \quad (\text{П.2.1})$$

где p_i — парциальное давление i -го газа. После интегрирования получим выражение для свободной энергии этого газа в системе:

$$\frac{g_i}{RT} = \ln p_i + C, \quad (\text{П.2.2})$$

где $C = \frac{g_i^0}{RT}$ при стандартном давлении $P = 1$ атм. По закону Дальтона

имеем:

$$p_i = \left(\frac{x_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \right) \cdot P, \quad (\text{П.2.3})$$

где P — общее давление, отсюда, подставив значения парциальных давлений p_i из (П.2.3), найдем выражение для функции свободной энергии газовой смеси:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i g_i}{RT} \right) = \sum_{i=1}^n x_i \left(\ln p_i + \frac{g_i^0}{RT} \right) = \sum_{i=1}^n x_i \left[\ln \left(\frac{x_i}{\sum_{i=1}^n x_i} \right) P + \frac{g_i^0}{RT} \right] =$$

$$= \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln \left(\frac{x_i}{\sum_{i=1}^{i=n} x_i} \right) + \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln P + \sum_{i=1}^{i=n} x_i \frac{g_i^0}{RT} \quad (\text{II.2.4})$$

Обозначив $\frac{g_i^0}{RT} + \ln P = c_i$, (II.2.5)

получим:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{i=1}^{i=n} c_i x_i + \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln \frac{x_i}{x^*} \quad (\text{II.2.6})$$

где

$$x^* = \sum_{i=1}^{i=n} x_i$$

- по определению мольной доли.

Представим выражение (II.2.6) в виде функционала $F(\mathbf{x})$, где $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ и перейдем к краткой и обобщенной форме записи:

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{i=n} f_i, \quad (\text{II.2.7})$$

где в соответствии с (II.2.5) и (II.2.6)

$$f_i = x_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{x^*} \right). \quad (\text{II.2.8})$$

Ограничивающие условия для нахождения минимума функционала (II.2.7) выражаются в виде уравнения баланса масс компонентов системы (газообразных веществ).

Пусть m - число различных типов атомов, в смеси газов, a_{ij} - число атомов j -го элемента в i -м веществе, b_j - общее число атомов j -го элемента, тогда условие баланса масс в рассматриваемой гомогенной системе соблюдается при равенстве (см. II. 1,3):

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} x_i - b_j = 0, \quad j = \overline{1, m} \quad (\text{II.2.9})$$

Таким образом, имея в виду, что $G = \varphi(T, P, x)$, на чем мы акцентировали внимание в разделе 1.2, решение задачи химического равновесия гомогенной системы равносильно отысканию множества значений

$$x_1 \geq 0, x_2 \geq 0, \dots, x_n \geq 0, \quad (\text{II.2.10})$$

удовлетворяющих условию (II.2.9) и обращающих в минимум функционал (II.2.7).

Остановимся на использовании метода линейного программирования по Д. Данигу (1966). Обозначим в (II.2.6a)

$$\frac{x_i}{x^*} = u_i, \quad \text{тогда} \quad (\text{II.2.11})$$

$$F(x) = x^* \sum_{i=1}^{i=n} (c_i u_i + u_i \ln u_i) \quad (\text{II.2.12})$$

определяет выпуклую функцию. Рассмотрим выражение

$$\Delta = F(u) + \sum_{i=1}^{i=m} \pi_i^k \sum_{j=1}^{j=n} a_{ij} u_j = \sum_{i=1}^{i=n} (u_i \ln u_i + \bar{c}_i^k u_i), \quad (\text{II.2.13})$$

где π_i^k — симплекс — множители некоторой итерации, определяемые соотношением

$$\pi_i^k A \bar{u}^k = F(\bar{u}^k), \quad (\text{II.2.14})$$

где $A = (a_{ij})$ — матрица системы (II.2.10), $\bar{u}^k$ — k -е приближение к решению задачи (II.2.7–II.2.10). При этом

$$\bar{c}_i^k = c_i + \sum_{j=1}^{j=m} \pi_j^k a_{ij}. \quad (\text{II.2.15})$$

Для нахождения $\min \Delta$ при условии

$$\begin{aligned} i &= n \\ \sum u_i &= 1 \\ i &= 1 \end{aligned} \quad (\text{II.2.16})$$

можно найти безусловный минимум функции

$$\bar{\Delta} = \sum_{i=1}^{i=n} (u_i \ln u_i + \bar{c}_i^k u_i) - \lambda \left(\sum_{i=1}^{i=n} u_i - 1 \right), \quad (\text{II.2.17})$$

где λ — множитель Лагранжа. Приравняв к нулю частные производные

$$\frac{\partial \hat{\Delta}}{\partial u_i} = 1 + \ln u_i + \bar{c}_i^k - \lambda = 0, \quad (\text{II.2.18})$$

можно представить u_i в виде

$$u_i = \Lambda \cdot e^{-\bar{c}_i^k}, \quad (\text{II.2.19})$$

где $\Lambda = e^{\lambda-1} > 0$. Подставляя значения u_i в (II.2.16), можно определить λ и отсюда

$$u_i = \frac{e^{-\bar{c}_i^k}}{\sum_{i=1}^n e^{-\bar{c}_i^k}}, \quad (\text{II.2.20})$$

так что в точке минимума условие $u_i > 0$ выполняется. В таком случае эти значения и являются значениями u_i^{k+1} , с которых начинается следующая итерация.

Начальным приближением u_i^0 является любое решение (II.2.9), (II.2.10).

Вследствие особой важности множителей Лагранжа для реализации рассматриваемой модели, рассмотрим детально их сущность. Пусть $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ — функция нескольких переменных. Предполагая, что Φ — непрерывная функция, имеющая производные, рассмотрим полный дифференциал

$$d\Phi = \sum_{i=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} dx_i. \quad (\text{II.2.21})$$

Если Φ имеет экстремум, то производная от Φ по любой переменной = 0. Разделив (II.2.21) на dx_i , получим $\frac{\partial \Phi}{\partial x_i}$. Чтобы убедиться, что $\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} = 0$ независимо от того, по какому x_i производится дифференцирование, положим $d\Phi = 0$ в уравнения (II.2.21), т.е.

$$d\Phi \approx 0 = \sum_{j=1}^n \frac{\partial \Phi}{\partial x_j} dx_j, \quad (\text{II.2.22})$$

Переменные $x_1, x_2, \dots, x_n$ не все являются независимыми, они связаны рядом уравнений. Предположим вид этих уравнений таков:

$$\psi_1(x_1, \dots, x_n) = 0,$$

$$\psi_2(x_1, \dots, x_n) = 0, \quad (\text{II.2.23})$$

$$\psi_m(x_1, \dots, x_n) = 0.$$

Если число уравнений m , а число переменных n , то число степеней свободы $n-m$. Если $m=n$, все переменные определены, Φ имеет только одно значение и бессмысленно говорить о минимизации. Если $n > m$, существует некоторая свобода выбора переменных с целью минимизации (или максимизации) Φ . Не все dx_i в (II.2.22) являются независимыми. Если взять полный дифференциал от ψ_j , где $j = 1, 2, 3, \dots, m$ представляющих m уравнений связи, то, учитывая, что $\psi_j = 0$, получим:

$$d\psi_j = 0 = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \psi_j}{\partial x_i} dx_i, \quad j = 1, 2, 3, \dots, m. \quad (\text{II.2.24})$$

Из (II.2.24) следует, что dx_i не могут изменяться произвольно. Действительно только $(n-m)$ из dx_i могут изменяться произвольно, а остальные m должны измениться так, чтобы удовлетворять уравнению (II.2.24).

Вместо того, чтобы пытаться решить, какие m из dx_i должны быть зависимы, а какие $(n-m)$ независимы, мы используем множителя Лагранжа. Вводится набор произвольных функций $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$. Умножим $d\psi_1$ на λ_1 , $d\psi_2$ на λ_2 и т.д. в результате чего получим:

$$d\Phi = 0 = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \Phi}{\partial x_i} dx_i, \quad (\text{II.2.25})$$

$$\left. \begin{aligned} \lambda_1 d\psi_1 = 0 &= \lambda_1 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \psi_1}{\partial x_i} dx_i, \\ \lambda_2 d\psi_2 = 0 &= \lambda_2 \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \psi_2}{\partial x_i} dx_i, \\ \dots \quad \dots \quad \dots \\ \lambda_m d\psi_m = 0 &= \lambda_m \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial \psi_m}{\partial x_i} dx_i, \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.2.26})$$

Сложив уравнения (II.2.25) и прибавив подобные члены, получим

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_i} + \dots + \lambda_m \frac{\partial \psi_m}{\partial x_i} \right) dx_i = 0, \quad (\text{II.2.27})$$

Теперь потребуем, чтобы $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$ выбирались так, чтобы выражение в скобках было бы равно 0 для каждого dx_i . Таким образом, получим n уравнений, каждое из которых имеет вид:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x_i} + \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial x_i} + \dots + \lambda_m \frac{\partial \psi_m}{\partial x_i} = 0. \quad (\text{II.2.28})$$

Поскольку мы имеем n уравнений, содержащих искусственно введенные функции λ (последних всего m , причем $n > m$), можно найти значения λ из m уравнений и подставить их в оставшиеся $n-m$ уравнений. Тогда эти $n-m$ уравнений вместе с исходными m уравнениями связи (II.2.23) образуют n уравнений, достаточных для нахождения n значений x_i . Физический смысл множителей Лагранжа сводится к понятию функции статистического распределения энергии или вещества в системе. Множители Лагранжа близки по смыслу к химическому потенциалу (Трайбус, 1970).

В работе Уайта и др. (White et al., 1958) минимизация свободной энергии химической системы проводилась методом наискорейшего спуска, который усовершенствуется и широко применяется для практических расчетов в химической физике (Oliver et al., 1962; Boynton, 1960; White, 1967), а в последнее время в геохимии (Heald, Naughton, 1962; Карпов, Трошина, 1967; Волков, Рузайкин, 1969, 1971, 1972; Волков и др., 1972; Карпов, 1972; Карпов, Казымы, 1972) и космохимии (Eck et al., 1966; Shimazu, 1967).

Рассмотрим метод наискорейшего спуска в форме, предложенной Уайтом и др. (White et al., 1968). Пусть $\bar{x}$ — любое решение (II.2.9), (II.2.10). Положим $\Delta_i = x_i - \bar{x}_i$ и рассмотрим квадратичное приближение $F(\bar{x})$ вблизи точки $\bar{x}^*$

$$Q(\bar{x}) = F(\bar{x}^*) + \sum_{i=1}^{i=n} \frac{\partial F}{\partial x_i} \bigg|_{\bar{x}=\bar{x}^*} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} \frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_j} \bigg|_{\bar{x}=\bar{x}^*} \Delta_i \Delta_j \quad (\text{II.2.29})$$

Будем минимизировать $Q(\bar{x})$ при условии (II.2.9), т.е. отыщем минимум функции

$$Q(\bar{x}) = Q(\bar{x}^*) + \sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j \left(- \sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} x_i + b_j \right), \quad (\text{II.2.30})$$

где λ_j — множители Лагранжа. Уравнения

$$\sum_{i=1}^{i=n} a_{ij} x_i = b_j, \quad (j = \overline{1, m})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x_i} = 0 \quad (i = \overline{1, n}) \quad (\text{II.2.31})$$

образуют систему из $n+m$ уравнений, решение которой позволяет найти $\min Q(\bar{x})$, следовательно, $\min F(\bar{x})$.

В интересующем нас случае имеем:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_i} = \left[c_i + \ln \frac{x_i}{x^*} \right] - \left[\frac{x_i}{x_i^*} - \frac{x^*}{x^{**}} \right] - \sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j a_{ji} = 0, \quad (\text{II.2.32})$$

так как $x_i^* > 0$, то из (II.2.32) находим

$$x_i = -f_i(\bar{x}^*) + \frac{x_i^*}{x^{**}} x^* + \left(\sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j a_{ji} \right) x_i^*, \quad (\text{II.2.33})$$

где

$$f_i(\bar{x}^*) = x_i^* \left[c_i + \ln \frac{x_i^*}{x^{**}} \right].$$

Суммируя (II.2.33) по i , получим:

$$\sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j b_j = \sum_{i=1}^{i=n} f_i(\bar{x}^*). \quad (\text{II.2.34})$$

Обозначим

$$r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^{i=n} (a_{ij} a_{ki}) x_i^*, \quad j, k = \overline{1, m}. \quad (\text{II.2.35})$$

шественно большей размерности. Размерность растет, вообще говоря, пропорционально числу фаз вещества, входящих в смесь.

3. МЕТОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ

Применительно к расчету равновесного состава гомогенной химической системы описан в работе Пэсси и др. (Passy et al., 1968), обстоятельный разбор имеется в книге Р. Даффина и др. (1972). Сущность метода заключается в том, что вместо решения задачи (II.2.7-II.2.10) предлагается решать так называемую двойственную задачу, т.е. отыскивать максимальное значение некоего функционала при заданной системе ограничений, которое совпадает с решением интересующей нас задачи. При этом, как правило, решение двойственной задачи отличается простотой, например, в интересующей нас модельной задаче удается уменьшить число переменных и соответственно сэкономить вычислительное время.

На основе работы Пэсси и др. (Passy et al., 1968) дадим описание задачи геометрического программирования эквивалентной (II.2.7-II.2.10) и алгоритма ее решения применительно к гомогенным системам. Пусть необходимо найти

$$\min h_0(t) \quad (\text{II.3.1})$$

в области D_1 , определяемой следующим образом:

$$t_j > 0, j = 1, \dots, m, \quad (\text{II.3.2})$$

$$h_p(t) = \sum_{k=1}^{k=n} c_{pk} \prod_{j=1}^{j=m} t_j^{\alpha_{pkj}}, \quad p = 0, 1, \quad (\text{II.3.3})$$

где вещественные постоянные $c_{pk} > 0$ и α_{pkj} известны, а числа m и n совпадают с данными к задаче (II.2.7-II.2.10). Тогда двойственная задача будет иметь вид:

Найти

$$\max V(l) = \max \prod_{p=0}^{p=1} \prod_{k=1}^{k=n} \left(\frac{c_{pk} N_p}{n_{pk}} \right)^{n_{pk}} \quad (\text{II.3.4})$$

в области D_2 , задаваемой условиями

$$n_{pk} \geq 0, p = 0, 1, \quad k = \overline{1, n} \quad (\text{II.3.5})$$

$$k = n \\ \sum_{k=1} n_{0k} = 1, \quad (\text{II.3.5a})$$

$$p=1 \quad k=n \\ \sum_{p=0} \sum_{k=1} a_{pkj} n_{pk} = 0, \quad (\text{II.3.5б})$$

$$k = n \\ N_p = \sum_{k=1} n_{pk}, \quad p = 0, 1. \quad (\text{II.3.5в})$$

Связь между задачами (II.3.1-II.3.3.) и (II.3.4-II.3.5в) задается соотношениями

$$h_0(t) \left| \begin{array}{l} \geq \min_{t \in D_1} h_0(t) = \max_{t \in D_2} V(t) > V_1 \end{array} \right|_{t \in D_2} \quad (\text{II.3.6})$$

Если двойственный максимизирующий вектор $\bar{T}^*$ известен, тогда минимизирующий вектор $\bar{T}^*$ можно найти путем решения любых n независимых уравнений, выбранных из следующих:

$$j = m \\ \sum_{j=1} a_{0kj} \ln t_j = \ln \frac{n_{0k} h_0(\bar{T}^*)}{c_{0k}}, \quad k = \overline{1, n} \quad (\text{II.3.7})$$

$$j = m \\ \sum_{j=1} a_{pkj} \ln t_j = \ln \frac{n_{pk}}{N_p c_{pk}}, \quad k = \overline{1, n}, p = 0, 1. \quad (\text{II.3.8})$$

Переформулируем теперь двойственную задачу в терминах задачи (II.3.7-II.3.10).

Пусть $n_{pi} = x_i$ - число молей i -го компонента газовой смеси, тогда

$$l = (n_{11}, \dots, n_{in}) \quad (\text{II.3.9})$$

со строго положительными компонентами.

В этом случае уравнения баланса масс примут вид

$$\sum_{k=1}^{np} a_{1kj} n_{1k} - b_j = 0, \quad j = \overline{1, m}, \quad (\text{II.3.10})$$

где $a_{1kj} = a_{kj}$ — число атомов j -го элемента в k -м веществе, b_j — общее число атомов j -го элемента. Тогда функционал свободной энергии гомогенной смеси имеет вид в безразмерных величинах:

$$\frac{G(\bar{1})}{RT} = \sum_{k=1}^{np} n_{1k} \left(\ln \frac{n_{1k}}{N_1} - \ln c_{1k} \right). \quad (\text{II.3.11})$$

Таким образом, задача (II.3.7–II.3.10) эквивалентна следующей двойственной задаче геометрического программирования:

$$V\left(\frac{\hat{1}}{1}\right) = \exp\left(\frac{G(\hat{1})}{RT}\right), \quad (\text{II.3.12})$$

где $\hat{1} = (n_{01}, n_{11}, \dots, n_{1n})$, причем $c_{01} = 1$. Тогда уравнение баланса имеет вид

$$n_{01} = 1, \quad (\text{II.3.13})$$

$$\sum_{p=0}^{p=1} \sum_{k=1}^{np} a_{pkj} n_{pk} = 0, \quad j = \overline{1, m}, \quad (\text{II.3.14})$$

где

$$j_{01j} = -b_j \text{ и } n_0 = 1.$$

Соответствующая прямая задача геометрического программирования задается многочленом

$$\prod_{j=1}^{j=m} t_j^{-b_j}. \quad (\text{II.3.15})$$

При этом в интересующем случае ограничивающими условиями будет

$$h_1(t) \leq 1. \quad (\text{II.3.16})$$

Метод решения для задачи гомогенного равновесия связан с определением седловой точки функции Лагранжа

$$\max_{\lambda_1} \min_{t > 0} \left[\prod_{j=1}^{j=m} t_j^{-b_j} h_1(\bar{t})^{\lambda_1} \right], \quad (\text{II.3.17})$$

где λ_i - множитель Лагранжа, а $h_i(\bar{t})$ - функция, задаваемая (П.3.3), если положить $c_{ik} = \left[\exp \left(\frac{G^e}{RT} \right)_k P \right]^{-1}$ где $\left(\frac{G^e}{RT} \right)_k$ - функция свободной энергии i -го компонента смеси, а P - давление.

Пусть

$$L(\lambda_1) = \inf \left[\prod_{j=1}^{j=m} t_j^{-b_j} h_i(\bar{t})^{\lambda_1} \right]. \quad (\text{П.3.18})$$

При этих обозначениях задача сводится к определению максимума $L(\lambda_1)$, где λ_1 не ограничено никакими условиями. Однако поиск λ_1^* , координаты максимума, может быть произведен для конечного интервала $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$, границами которого будут:

$$\lambda_{\max} = \sum_{j=1}^{j=m} b_j, \quad (\text{П.3.19})$$

$$\lambda_{\min} = \min_{i=1}^{i=n} \sum_{j=1}^{j=m} n_{ij},$$

ограниченные (П.3.10). В большинстве случаев $\lambda_{\min}$ может быть найдено в результате несложного анализа исходных данных. Первая часть алгоритма заключается в определении начального приближения для $\lambda_{\min}$ и $\lambda_{\max}$. Далее используется дихотомический процесс, т.е. двукратное деление интервала $[\lambda_{\min}, \lambda_{\max}]$, при этом вычисляется $L\left(\frac{\lambda_{\min} + \lambda_{\max}}{2}\right)$, и находится соответствующее значение t . Известно, что такой процесс сходится к седловой точке (λ^*, t^*) , которая определяет равновесный состав химической системы в соответствии с (П.3.7 и П.3.8).

В работе Пэсси и др. (Passy et al., 1968) имеются рекомендации по преодолению вычислительных трудностей, возникающих при получении расчетного равновесного состава. Следует упомянуть, что имеются исследования, примером которых является работа Бигелоу и др. (Bigelow et al., 1970), где рассматриваются различные аспекты задач химического равновесия, где ограничения на функционал вида (П.2.9-П.2.10) представлены в виде неравенства. В связи с тем, что авторы не рассматривают в настоящей работе соответствующих задач, следует ограничиться упоминанием о направлении в исследованиях. Отметим, что достаточно полный обзор применения методов математического моделирования в прикладной термодинамике имеется в работе Зелезника и Гордона (Zeleznik, Gordon, 1968).

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В разделе II. 2 дано описание методов расчета гомогенных химических равновесий, там же указано на возможность применения математического моделирования для гетерогенных систем. Полезность такого обобщения можно усматривать еще и в том, что здесь применимы методы расчета равновесного состояния, описанные в разделах II. 2 и II. 3.

Математическая модель расчета равновесия идеальной гетерогенной системы, состоящей из n веществ, образованных m элементами и образующих p фаз, описывается в терминах раздела II. 2. Основу модели составляет работа Бойнтона (Boynnton, 1960). Функционал свободной энергии системы имеет вид

$$F(\vec{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^p x_i^{\alpha} f_i^{\alpha}, \quad (\text{II.4.1})$$

где x_i^{α} - число молей i -го вещества в фазе α . Другая величина представляется обычно в виде

$$f_i^{\alpha} = \left(\frac{G^{\circ}}{RT} \right)_i^{\alpha} + \delta_{g\alpha} \ln P + \ln \frac{x_i^{\alpha}}{\bar{x}^{\alpha}}, \quad (\text{II.4.2})$$

где $\left(\frac{G^{\circ}}{RT} \right)_i^{\alpha}$ - свободная энергия одного моля i -го вещества в фазе α при стандартном давлении $P^{\circ}=1$ атм; $\delta_{g\alpha}$ - символ Кронекера, равный 1, если $\alpha=g$ и 0 в остальных случаях, g - индекс газовой фазы; P - общее давление; $\bar{x}^{\alpha} = \sum_{i=1}^n x_i^{\alpha}$. Баланс масс, выступающий как ограничение

на функционал свободной энергии (II.4.1), примет вид

$$\sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^p a_{ij}^{\alpha} x_i^{\alpha} = b_j, \quad (j = \overline{1, m}), \quad (\text{II.4.3})$$

где a_{ij}^{α} - число атомов j -го элемента в i -м веществе, находящемся в фазе α ; b_j - общее число атомов j -го элемента. Кроме этого, необходимо, чтобы числа молей, соответствующие равновесному состоянию системы были неотрицательны, т.е.

$$x_i^{\alpha} > 0, \quad (i = \overline{1, n}, \alpha = \overline{1, p}). \quad (\text{II.4.4})$$

Таким образом, соотношения (II.4.1.), (II.4.3) и (II.4.4) дают полное описание задачи нахождения равновесия идеальной гетерогенной системы, когда в качестве критерия равновесности выступает минимум

свободной энергии системы. Отыскание минимума функционала $F(\bar{x})$, точнее его квадратичного приближения, методом наискорейшего спуска проводится путем выбора начального приближения $\bar{y}$ для вектора чисел молей $\bar{x}$, описывающего равновесное состояние системы. Тогда по аналогии с соотношением (II.2.33) можно выписать искомые числа молей в виде

$$x_i^\alpha = f_i^\alpha(\bar{y}) + y_i^\alpha u^\alpha + \sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j a_{ij}^\alpha y_i^\alpha, \quad (\text{II.4.5})$$

где y_i^α — компоненты $\bar{y}$, λ_j — неопределенные множители Лагранжа, а

$$u^\alpha = \frac{\bar{x}^\alpha}{\bar{y}^\alpha}, \quad \bar{y}^\alpha = \sum_{i=1}^{i=n} y_i^\alpha.$$

Таким образом, для нахождения величины x_i^α необходимо определить наборы величин u^α и λ_j^α . Пусть

$$r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=p} a_{ij}^\alpha a_{ik}^\alpha y_i^\alpha, \quad (\text{II.4.6})$$

и

$$N_j^\alpha = \sum_{i=1}^{i=n} a_{ij}^\alpha y_i^\alpha, \quad (\text{II.4.7})$$

где N_j^α — число грамм-атомов j -го вещества в фазе α . Отсюда из (II.4.5) и (II.4.3), используя (II.4.6) и (II.4.7), получим m уравнений относительно компонентов $\bar{\lambda}$ и $\bar{u}$:

$$\sum_{k=1}^{k=n} r_{jk} \lambda_j + \sum_{\alpha=1}^{\alpha=p} u^\alpha N_j^\alpha = b_j + \sum_{i=1}^{i=n} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=p} a_{ij}^\alpha f_i^\alpha(\bar{y}), \quad (j = \overline{1, m}) \quad (\text{II.4.8})$$

Другая группа из p независимых уравнений может быть получена из (II.4.5) суммированием по всем j для каждой фазы α :

$$\sum_{j=1}^{j=m} \lambda_j N_j^\alpha = \sum_{i=1}^{i=n} f_i^\alpha(\bar{y}) = F^\alpha(\bar{y}), \quad (\alpha = \overline{1, p}), \quad (\text{II.4.9})$$

где $F^\alpha(\bar{y})$ — функция свободной энергии фазы α начального приближения $\bar{y}$ системы.

Таким образом, для получения набора величин $\bar{y}$ и $\bar{x}$ имеются $m+r$ независимых уравнений. Система (II.4.8) и (II.4.9) позволяет организовать итерационный процесс получения решения задачи (II.4.1), (II.4.3) и (II.4.4), сходимость которого определяется выбором начального приближения $\bar{y}$. Кроме того, эффективность решения задачи в данном случае, в связи с ростом размерности решаемой задачи как от числа фаз, так и от числа реагирующих элементов, определяется предварительным анализом компонентов гетерогенной системы.

В заключение заметим, что в случае $p=1$ описанная модель эквивалентна модели (II.2.7), (II.2.9), (II.2.10), следовательно, для расчета равновесия может быть использована программа 1 (приложение 1).

5. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАВНОВЕСИЯ НЕИДЕАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Материал, изложенный в разделе I.3, показывает, что для расчета равновесий в системах с реальными газами достаточно ввести поправки на неидеальность в форме коэффициентов летучести. Бойнтон (Boonton, 1963) рассмотрел метод минимизации свободной энергии в применении к неидеальным системам.

Термодинамическое описание выводится на основании уравнении свободной энергии системы (ср. II. 2.6) в форме

$$G(T, P, x) = G^{\circ}(T) + RT \ln P + RT \ln x_i \gamma_i. \quad (\text{II.5.1})$$

Поскольку основой для получения исходных данных является уравнение состояния, используем его выражение через степенной ряд по давлению (I. 3.29), записав в форме

$$z = 1 + B'(T, \bar{x}) P^{-1}, \quad (\text{II.5.2})$$

где z — коэффициент сжимаемости.

Имея в виду зависимости между γ и B' (I.3.67) и B' и B (I.3.30), уравнение (II.5.1) приводится к виду:

$$G(T, P, x) = G^{\circ}(T) + RT \ln P + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + PB(T, \bar{x}). \quad (\text{II.5.3})$$

Развернув выражение 2-го вириального коэффициента как функции температуры и состава, получим:

$$B(T, \bar{x}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n B_{ij}(T) x_i x_j, \quad (\text{II.5.4})$$

дифференцируя (II.5.3), в соответствии с определением химического потенциала, получим:

$$\begin{aligned} \mu_j(T, P, x) = & \mu_j^0(T) + RT \ln P + RT \ln x_j + \\ & + 2P \sum_{j=1}^n x_j B_{ij}(T) - P \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n x_j x_k B_{jk}(T). \end{aligned} \quad (\text{II.5.5})$$

Для вычисления равновесного состава рассматривается функция свободной энергии Гиббса, представленная в виде ряда Тейлора около выбранного множества чисел молей. Обычно ограничиваются второй производной, выражаемой в форме:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial n_i \partial n_j} = & RT \left\{ \frac{\delta_{ij}}{n_i} - \frac{1}{n^*} + \frac{2B_{ij}P}{n^{*2}RT} - \frac{2P}{RT} \sum_{k=1}^n \frac{[B_{ik} + B_{jk}]n_k}{n^{*2}} + \right. \\ & \left. + \frac{2P}{RT} \frac{B(T, x)}{n^*} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{II.5.6})$$

Здесь $n^* = \sum_{i=1}^n n_i$, а $B(T, \vec{x})$ определяется по (II.5.4), δ_{ij} — символ Кронекера. Безразмерное квадратичное приближение $Q = \frac{G}{RT}$ в терминах чисел молей, выбранных в качестве начального приближения выглядит так:

$$\begin{aligned} Q = & \sum_{i=1}^n n_i \left\{ \frac{\mu_i^0}{RT} + \ln P + \ln \frac{n_i}{n^*} - \frac{P}{RT} \left[2 \sum_{j=1}^m \frac{n_j}{n^*} B_{ij} - \right. \right. \\ & \left. \left. - n^* B(\vec{m}) \right] \right\} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (n_j - m_j)(n_i - m_i) \left\{ \frac{\delta_{ij}}{m_j} - \frac{1}{m^*} + \frac{2PB_{ij}}{m^{*2}RT} - \right. \\ & \left. - \frac{2P}{RT} \sum_{k=1}^n \frac{[B_{ik} + B_{jk}]m_k}{(m^*)^2} + \frac{2P}{RT} \cdot \frac{B(\vec{m})}{m^*} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{II.5.7})$$

где $\bar{m} = (m_1, \dots, m_n)$ — начальное приближение для чисел молей $n_i (i = \overline{1, n})$, $B(\bar{m})$ определяется (II.5.4), $m^* = \sum_{i=1}^n m_i$, $B_{ik} = B_{ik}(T)$ — известные величины в уравнении состояния, определенные в (II.5.4); δ_{ij} — символ Кронекера; n_i — неизвестные числа молей. Итерационный процесс по определению n_i строится так же, как описано в разделе II, 2 для получения x_i . Молярные числа должны удовлетворять балансу масс компонентов в смеси, следовательно, имеет место соотношение

$$\sum_{i=1}^n v_{ir} n_i = b_r, \quad (II.5.8)$$

где b_r — число молей r -го компонента в системе, v_{ir} — число молей, которые используются из r -го компонента, чтобы образовать один моль i -го вещества. При расчете удобно пользоваться функцией

$$E(\bar{n}) = Q(\bar{n}) + \sum_{r=1}^n \lambda_r \left[b_r - \sum_{i=1}^n a_{ir} n_i \right], \quad (II.5.9)$$

где $Q(\bar{n})$ — функция, определяемая соотношением (II.5.7), λ_r — неопределенные множители Лагранжа. Определение минимального значения $E(\bar{n})$ производится с помощью решения системы уравнений

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = 0, \quad (i = \overline{1, n}). \quad (II.5.10)$$

Выражая n_i через λ_r из (II.5.10) и подставляя в (II.5.8), разрешают их относительно λ_r , после чего непосредственно вычисляют n_i . Формально числа молей определяются из следующей системы:

$$\sum_{i=1}^n n_i F_{ij} = H_j + \sum_{r=1}^n \lambda_r v_{jr} m_j, \quad (j = \overline{1, n}), \quad (II.5.11)$$

где

$$F_{ij} = \delta_{ij} - \frac{m_i}{n^*} \left\{ 1 - \frac{2B_{ij}P}{RT} + \frac{2P}{RT} \sum_{k=1}^n \frac{m_k}{m^*} [B_{ik} + B_{jk}] - \frac{P}{RT} B(\bar{m}) \right\}. \quad (II.5.12)$$

$$H_j = m_j \left\{ 1 - \frac{u_j(\bar{m})}{RT} - \sum_{k=1}^n [F_{jk} - \delta_{jk}] \right\}. \quad (II.5.13)$$

Используя правило Крамера, можно выписать окончательное решение, соответствующее равновесному состоянию смеси неидеальных газов

$$p_i = \frac{\sum_{j=1}^n \left[H_j + \sum_{r=1}^n \lambda_r \nu_{jr} \right] A_{ij}(F_{kl})}{|F_{kl}|}, \quad (\text{II. 5.14})$$

где $|F_{kl}|$ — определитель матрицы F_{kl} из (II.5.12), $A_{ij}(F_{kl})$ — алгебраическое дополнение к элементу этой матрицы, стоящему на пересечении i -го столбца и j -й строки. Объем вычислений на каждой итерации равен решению линейных уравнений относительно n -чисел молей и m -составляющих эти компоненты смеси. Следует иметь в виду, что в отличие от идеальной системы матричные элементы F_{kl} выражаются сложнее, а именно, каждый из них есть сумма $(n+2)(n-1)$ членов.

Можно рассмотреть более простой метод, основанный на линейном приближении для (II.5.3), что позволит использовать технику метода Ньютона-Рафсона, описанную в разделе II.1. В связи с тем, что на каждом шагу в этом случае приходится решать n уравнений вместо $n+m$, то он более популярен у расчетчиков.

6. ПРИНЦИП ДВОЙСТВЕННОСТИ В МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В разделе II.3 при описании метода геометрического программирования уже использовался подход к решению экстремальной задачи (II.2.7), (II.2.9) и (II.2.10) с помощью рассмотрения ее двойственной задачи. Нам удобно воспользоваться описанием двойственной задачи, данным Дорном (Dorn, 1960). Пусть свободная энергия Гиббса для газовой смеси задается в виде (II.2.6)

$$F(\bar{x}) = \sum_{i=1}^n f_i = \frac{G}{RT} c_i x_i + \sum_{j=1}^m x_j \ln \frac{x_j}{x}.$$

Тогда равновесному состоянию смеси будет отвечать такой набор $(x_1, \dots, x_n) = \bar{x}$, который будет одновременно обращать в минимум $F(\bar{x})$ и удовлетворять ограничениям (II.2.9) и (II.2.10):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i &= b_j, & (j = \overline{1, m}), \\ \text{и } x_i &\geq 0, & (i = \overline{1, n}). \end{aligned}$$

Двойственная задача в этом случае имеет вид
найти максимум

$$H(\bar{u}) = \sum_{j=1}^m b_j u_j, \quad (\text{II.6.1})$$

при этом набор $\bar{u} = (u_1, \dots, u_m)$ должен отвечать ограничению

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} u_j \leq \ln \left(\frac{x_i}{x^*} \right) + c_i, \quad (i = \overline{1, n}). \quad (\text{II.6.2})$$

Смысл величин u_j заключается в том, что она отражает энергетический вклад j -го элемента в реакцию. Заметим, что для равновесного состояния должно выполняться равенство

$$\sum_{i=1}^n c_i x_i + \sum_{i=1}^n x_i \ln \left(\frac{x_i}{x^*} \right) = \sum_{j=1}^m b_j u_j. \quad (\text{II.6.3})$$

Таким образом, для свободной энергии Гиббса для смеси газов выражении (II.2.6) и (II.6.1) дают оценки первая — сверху, а вторая — снизу. Последнее обстоятельство позволяет предложить метод вычисления равновесного состояния смеси газов. Из балансового уравнения (II.2.9) можно получить

$$\sum_{i=1}^n x_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{x^*} - \sum_{j=1}^m a_{ij} u_j \right) = \sum_{i=1}^n x_i \left[c_i + \ln \frac{x_i}{x^*} \right] - \sum_{j=1}^m b_j u_j. \quad (\text{II.6.4})$$

Но в силу (II.6.3) для равновесных наборов $\bar{x}$ и $\bar{u}$ соотношение (II.6.4) тождественно равно нулю. Далее, поскольку справедливы (II.2.10) и (II.6.2), получим

$$x_i \left(c_i + \ln \frac{x_i}{x^*} - \sum_{j=1}^m a_{ij} u_j \right) = 0, \quad (i = \overline{1, n}). \quad (\text{II.6.5})$$

Отсюда (II.6.5) будет иметь место только, когда

$$c_i \ln \frac{x_i}{x^*} = \sum_{j=1}^m a_{ij} u_j, \quad (i = \overline{1, n}). \quad (\text{II.6.6})$$

Теперь, рассматривая одновременно систему уравнений (II.6.3) и (II.6.6) относительно $\bar{x}$ и $\bar{u}$, ее можно решить приближенно. Оценку точности решения целесообразно давать по разности между верхней и нижней оценками для свободной энергии Гиббса, вычисляемыми по приближенным значениям для $\bar{x}$ и $\bar{u}$. В заключение еще раз отметим практическую целесообразность перехода к двойственной задаче, связанную с уменьшением размерности решаемой задачи в случае $m < n$.

Глава III.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСИЙ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Термодинамический анализ геологических процессов становится одним из основных методов геохимических исследований. Вопросы происхождения и эволюции вулканических газов в последние годы также стали обсуждаться с позиций химической термодинамики, что позволяет надеяться на успешное решение этих старых геологических проблем.

Первая попытка применения термодинамических расчетов для интерпретации анализов вулканических газов сделана Эллисом (Ellis, 1957). Были рассчитаны равновесные концентрации газов в системе $H-C-O-S$, исходя из нескольких вариантов элементарного состава; последний приблизительно соответствовал молекулярным отношениям элементов в вулканических газах.

Расчеты выполнялись по способу, наложенному в (II.1), методом подстановок в интервале $\Delta T = 600-1400^\circ K$ и P от 1 до 1000 атм. Эллис показал, что равновесная идеальная газовая смесь, элементарный состав которой близок к вулканическим газам, содержит наблюдаемый в природе набор соединений. Количественные соотношения этих веществ также приблизительно отвечают аналитическим данным. Важно отметить, что термодинамические данные показали, что при возрастании давления (при $T = const$) или при падении $T(P = const)$ происходит сдвиг равновесий в сторону образования H_2S и CO_2 .

Это позволило предположить, что первичный магматический газ при P около 1000 атм и $T = 1400^\circ K$ состоит из H_2O , CO_2 , H_2S и H_2 . Расчеты Эллиса показали, что вулканические газы можно рассматривать как системы, достигшие равновесия, а термодинамика газовых реакций применима в качестве инструмента геохимика.

Большой интерес вызвали в свое время работы К. Краускофа (1960, 1961), посвященные оценке возможности переноса металлов в паробразном состоянии в составе "магматического газа". Главным допущением в расчетах явилось равновесие газ-растлав. Была продемонстрирована связь минеральных парагенезисов с составом магматической газовой фазы. Согласно расчетам К. Краускофа в условиях $P_{H_2O} = 1000$ атм, $T = 873^\circ K$ в окислительной обстановке ($p_{O_2} = 10^{-15}$ атм), в составе "магматического газа" преобладают CO_2 и SO_2 , а восстановительные условия ($p_{O_2} = 10^{-21}$ атм) характеризуются наличием CH_4 и H_2S . Соответственно изменяются минеральные парагенезисы и формы нахождения металлов (табл. 16).

Мацуо (Matsuo, 1960, 1962) рассматривал процессы образования вулканических газов в связи с гетерогенными окислительно- восстано-

Таблица 16

Равновесные парциальные давления магматического газа при 873°K и $P_{H_2O} = 1000$ атм для крайних значений P_{O_2} (Краускопф, 1960, 1961)

Компоненты	Окислительные условия $P_{O_2} = 10^{-15}$ атм	Восстановительные условия, $P_{O_2} = 10^{-21}$ атм
H_2	0,04	40
HCl	10	10
Cl_2	$10^{-8,5}$	$10^{-4,5}$
HF	10^{-1}	10^{-1}
CO_2	50	10
CO	$10^{-3,1}$	0,2
CH_4	$10^{-9,6}$	40
N_2	10	9
NH_3	$10^{-4,5}$	1
H_2S	1	30
S_2	$10^{-1,4}$	10^{-6}
SO_2	29	$10^{-6,1}$

* Приняты следующие общие давления (Cl) = 10 атм, (F) = 10^{-1} атм, (S) = 30 атм, (N) = 10 атм, (C) = 50 атм.

вительными реакциями между H_2O и силикатами и сульфидами железа. При этом допускалось, что вода и углеродсодержащие газы возникают при взаимодействии магм с породами земной коры. Мануо пришел к выводу о влиянии химического состава магмы на состав равновесной с ней газовой фазы. В частности, по расчету в основных лавах должны содержаться более высокие концентрации H_2 и более низкие — SO_2 по сравнению с лавами кислого состава.

Кроме того, на материале коллекций Джаггара и Шепарда (Jaggat, 1940; Shepherd, 1938) были рассчитаны константы равновесия ряда газовых равновесий и по графику $\log K_p - T$ вычислены температуры равновесия для каждого из рассмотренных образцов вулканических газов. Аналитические и вычисленные данные обнаружили близкое соответствие. Таким образом, вновь была показана возможность достижения химического равновесия при образовании вулканических газов.

Новейшие исследования по проблеме выполнены Хилдом и Ноутоном (Heald, Naughton, 1962; Heald et al., 1963; Naughton et al., 1963; Heald, 1968). Они провели наиболее полный расчет парциальных давлений компонентов газовой системы H-C-O-S. Атомные отношения этих элементов отсвечали реальным анализам вулканических газов из лавового озера Килауэа, а расчеты проводились с помощью ЭВМ. Особое внимание уделялось окислительно-восстановительным реакциям между газами, построенным диаграммы зависимости состава газовой смеси от P_{O_2} показано, что изменение концентраций газов с увеличением P_{O_2} аналогично повышению T при $P = \text{const}$.

Одним из наиболее интересных результатов является совпадение данных измерения PO_2 в расплавленных базальтах, проведенных Фудали (Fudali, 1965), с данными расчетов химического равновесия вулканических газов. Авторы приходят к выводу о возможности равновесия в газовой фазе вулканических эманаций.

Это подтверждается путем сравнения термодинамического расчета гомогенных газовых реакций с данными аналитического определения состава газов вулканов, причем теоретически вычисленный состав равновесной смеси при температуре отбора проб газов практически совпадает с результатами анализа.

Разработка специальной электрохимической ячейки (Sato, Wright, 1966) для экспериментального определения f_{O_2} в расплавленных лавках (скважины, пробуренные на лавовом озере Килауэа) позволила провести уникальные исследования. Оказалось, что величина f_{O_2} практически постоянна (при $t = 850-1065^\circ\text{C}$ $\log f_{\text{O}_2}$ от -11 до -9), а при экстраполяции данных до 1200°C совпадает с данными Фудали (Fudali, 1965), полученными для расплавленных базальтов в лабораторных условиях. Экспериментально установленная зависимость f_{O_2}/T совпадает с расчетами, проведенными Хиллом и др. (Heald et al., 1963). Кроме того, показано, что величины всех f_{O_2} попадают на графике в поле устойчивости магнетита, между кривыми буферов HM и QMF (Eugster, Wones, 1962). Последний факт является аргументом в пользу допущения равновесности вулканических газов и лав. Финлейсон и др. (Finlayson et al., 1968) обобщили результаты исследований состава газов из скважин, пробуренных в 1965 г. с поверхности базальтового лавового озера Макаулухи (Гавайские острова). Показано практическое совпадение результатов экспериментального определения f_{O_2} в области температур $> 700^\circ\text{C}$ и расчетов Хилла (Heald et al., 1963). На основании обобщения данных по расчету и определению состава вулканических эманаций авторы предлагают следующий ряд относительной растворимости газов в магмах: $\text{Ar} \rightarrow \text{N}_2(\text{NH}_3) \rightarrow \text{CO}_2(\text{CO}, \text{CH}_4) \rightarrow \text{SO}_2(\text{H}_2\text{S}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{H}_2)$. В скобках указаны восстановленные формы, образование которых определяется f_{O_2} .

Авторы рассматриваемой работы считают, что равновесный с расплавом состав "магматического газа" должен содержать лишь около 60% водяного пара. Такое количество H_2O соответствует рассчитанному в работе Хилла (Heald et al., 1963) составу равновесного вулканического газа после "снятия" близповерхностной contamination воды и экспериментальным данным 1965 г. по скважинам Макаулухи.

Классические анализы Шепарда и Джатгара продолжают служить базой для геохимических исследований вулканических газов. Нордли (Nordlie, 1971) провел детальную работу по реконструкции состава газов, неконтаминированных воздухом и водяным паром в поверхностных условиях. Был предложен ряд приемов пересчета данных анализов Шепарда и Джатгара, в результате чего оказалось, что пересчитанные анализы соответствуют условиям гомогенного равновесия этих газовых смесей. Еще раз получено подтверждение правильности оценок f_{O_2} в гавайских вулканических газах.

В настоящей работе расчеты равновесий в вулканических газах выполнены на материале (8 анализов) классических гавайских коллекций Джаггара (Jaggar, 1940) и Шепарда (Shepherd, 1938). Кроме того, использованы 3 анализа Хилда (Heald et al., 1963) и 1 Шенью (Chaigneau et al., 1960). К сожалению, уникальность объектов, где можно отобрать высокотемпературные вулканические газы и огромные трудности взятия проб резко сокращают базу для термодинамического анализа проблемы (табл. 17).

Таблица 17

Анализы вулканических газов лавовых озер (в объёме, %)

№ обр.	H ₂ O	H ₂	CO ₂	CO	SO ₂	S ₂	SO ₃	Cl ₂	N ₂
J-8	36,18	0,48	47,68	1,46	11,15	0,04	0,42	0,04	2,41
J-11	61,56	0,32	20,93	0,59	11,42	0,25	0,55	0,00	4,13
J-13	67,52	0,96	16,96	0,58	7,91	0,09	2,46	0,10	3,35
J-16	66,25	0,67	18,03	0,56	8,53	0,15	2,53	0,08	3,11
J-18	61,88	0,83	17,55	0,74	10,81	0,22	3,22	0,13	4,50
S-3	17,97	1,56	33,48	1,42	29,83	1,79	-	0,17	12,88
S-5	64,71	1,53	9,54	1,12	9,90	2,72	-	0,00	10,47
S-7	64,18	0,76	17,25	0,62	9,75	1,07	-	0,25	5,88
KI-F	18,0	2,2·10 ⁻²	0,37	Сл.	5,7·10 ⁻²	-	-	-	68,0
KI-II	10,0	2,9·10 ⁻³	0,24	Сл.	1,5·10 ⁻³	-	-	-	69,0
Ka-4***	96,7	0,43	2,30	0,086	9,6·10 ⁻⁴	-	-	-	0,5
N-12	43,20	0,75	40,90	2,45	4,40	-	-	-	8

* При пересчете анализов помимо O₂, N₂, H₂O, CO₂ в пропорции, отвечающей составу воздуха, вычтен весь кислород, азот, аргон, хлор, а сумма приведена к 100% (кроме образцов Хилда, где "активные газы" определялись отдельно).

Анализы Джаггара и Шепарда приведены в первоисточниках уже в пересчитанной форме, за вычетом кислорода, а также N₂, H₂O и CO₂ в пропорции, отвечающей составу воздуха. В табл. 18 те же анализы даны за вычетом оставшегося азота и хлора и сопоставлены с вычисленными для температуры 1400° K. Видно, что все образцы газов имеют состав, достаточно близкий к равновесному, однако полного совпадения по всем компонентам нет ни в одной пробе. Отметим, что максимальное приближение к равновесию обнаружено в обр. J-8. В соответствии с данными интересного исследования Нордли (Nordlie, 1971) содержание группы водородсодержащих газов в нем наиболее близко к "магматическому газу".

Ar+ р. газы	Сумма	Примечания	Число атомов элементов*			
			H	C	O	S
0,14	100,00	В оригинале все анализы приведены за вычетом O ₂ , N ₂ , H ₂ O, CO ₂ в пропорции, отвечающей составу воздуха, t = 1200°C, P = 1 атм (Jaggard, 1940).	75,26	50,45	160,59	11,93
0,31	100,06		129,42	22,51	134,21	13,04
0,66	100,59		141,96	18,18	128,95	10,93
0,08	99,99		138,36	19,22	130,98	11,76
0,12	100,00	Лавовое озеро Халемаумай (Гавайи)	131,68	19,20	134,31	15,19
0,45	99,55	Определены суммы SO ₂ +SO ₃ ** t = 1200°C, P = 1 атм (Shepherd, 1938). Лавовое озеро Халемаумай (Гавайи)	45,38	40,56	169,69	38,83
0,00	99,99		147,98	11,91	116,97	17,14
0,18	99,94		138,72	19,09	126,89	12,69
-	100,57	Лавовое озеро Килауэа-Ики (Heald et al., 1963). Определены O ₂ -14%; H ₂ S -0,12%; T = 1025°	195,98	1,90	101,06	0,70
-	100,28	Определены O ₂ -21%; H ₂ S - -0,04%; T = 1000° K	195,48	2,26	101,85	0,43
-	100,00	Определены CH ₄ 0,023%; H ₂ S -0,31%; T = 800° K CS ₂ -2,6 × 10 ⁻² %	195,41	2,35	101,71	0,08
0,30	100,0	Лавовое озеро Ньярагонго (Chaigneau et al., 1960). Образцы отбирались при P = 10 атм, t = 1020°C	95,86	47,27	148,58	4,80

** При пересчете на число атомов SO₃ пересчитан на SO₂.

*** Газ отобран из высокотемпературной фумаролы близ лавового фонтана Капохо.

Таблица 18

Сопоставление экспериментальных и вычисленных данных по составу вулканических газов лавовых озер (в %)

Газ	J-8		J-11		J-13		J-16		J-18		S-3	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
H ₂	0,49	0,41	0,33	0,71	1,00	0,17	0,69	0,10	0,87	0,19	1,81	0,44
H ₂ O	37,14	37,20	64,38	63,92	69,98	70,81	68,49	69,08	64,97	65,65	20,88	21,86
SO ₂ +SO ₃	11,88	11,86	12,52	12,90	10,75	10,93	11,44	11,76	14,73	15,19	34,67	34,23
H ₂ S	-	0,04	-	0,08	-	$7 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-4}$	-	$2 \cdot 10^{-3}$	-	0,39
CO	1,50	1,19	0,62	0,54	0,60	0,10	0,58	0,06	0,78	0,12	1,65	1,69
CO ₂	48,95	49,28	21,89	21,97	17,58	18,09	18,64	19,16	18,42	19,08	38,91	38,81
S ₂	0,04	0,02	0,26	0,03	0,09	$4 \cdot 10^{-5}$	0,16	$7 \cdot 10^{-6}$	0,23	$2 \cdot 10^{-4}$	2,08	2,07
T°K	1473	1400	1473	1400	1473	1400	1473	1400	1473	1400	1473	1400

Продолжение табл. 18

Газ	S-5		S-7		KI-F		KI-H		Ka-4		N-12	
	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.	эксп.	выч.
H ₂	1,71	2,24	0,81	1,76	0,12	0,13	0,03	0,09	0,43	0,65	0,82	0,95
H ₂ O	72,28	70,28	68,55	66,77	97,2	97,2	97,3	97,3	97,2	97,0	47,11	46,87
SO ₂ +SO ₃	11,06	12,04	10,41	10,46	0,03	0,03	0,016	0,038	$9,7 \cdot 10^{-4}$	0,02	4,80	4,59
H ₂ S	-	1,80	-	0,84	0,67	0,66	0,41	0,39	0,03	0,06	-	0,12
CO	1,25	0,78	0,66	1,04	сл.	$6 \cdot 10^{-4}$	сл.	$5 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,01	2,67	2,00
CO ₂	10,66	11,16	18,43	18,03	1,90	1,90	2,26	2,26	2,21	2,34	44,60	45,26
S ₂	3,04	1,87	1,14	0,59	-	$6 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	$7 \cdot 10^{-5}$	-	0,04
T°K	1473	1400	1473	1400	1025	800	1000	800	800	1000	1293	1400

Таблица 19

Сопоставление вычисленных и экспериментальных данных по равновесному составу образца $Kl - F$ ($H_2O = 97,2\%$)

Газ	$T=1025^\circ K$ (Heald et al., 1963), эксп.	$T=800^\circ K$ (наст. раб.), выч.	$T=1000^\circ K$ (наст. раб.), выч.	$T=1025^\circ K$ (Heald et al., 1963), $H_2O = 50\%$, выч.
H_2	4,5	4,8	18,0	2,8
SO_2	1,1	1,1	5,7	0,2
H_2S	25,0	24,3	18,2	23,9
CO	Сл.	$6 \cdot 10^{-4}$	0,3	1,3
CO_2	70,0	69,8	59,8	70,0

В табл. 19 показаны экспериментальные и вычисленные для температуры отбора газа составы образца $Kl-F$, причем вычисления велись по двум вариантам: 1) элементарный состав соответствует экспериментальному с $97,2\% H_2O$; 2) элементарный состав соответствует экспериментальному отношению атомов $C:S$, однако отношение $H:O$ соответствует $50\% H_2O$. Из табл. 19 следует, что расчетный состав при температуре отбора газа очень сильно отличается от истинного. В то же время при $50\% H_2O$ наблюдается близкое совпадение данных. При $T = 800^\circ K$ расчетный состав практически полностью совпадает с данными анализа.

Для образцов газов с Нырагонго и обр. Ка - 4 характерна иная закономерность: равновесный состав близок к зафиксированному в анализе при более низкой температуре. Это, очевидно, связано с различиями условий отбора проб: в одних случаях в смеси газов как бы сохраняется "замороженное" более высокотемпературное равновесие ($N - 12, Ка - 4$), в других - скорость охлаждения газов меньше скорости "приспособления" смеси к новому равновесию (см. табл. 18).

Для изучения закономерностей изменения составов вулканических газов в зависимости от T и P были вычислены равновесные составы 12 газовых смесей, элементарные составы которых соответствуют природным образцам (табл. 20, 21) и приведены результаты расчетов при $P = 1$ атм и температурах $1000, 1200, 1400^\circ K$, а в табл. 22 в качестве примера показана зависимость состава смеси газов при фиксированной температуре ($T = 1200^\circ K$) от давления (1, 10, 25 кбар рис. 20 - 22). В табл. 21 и на рис. 8-19 представлены результаты равновесных расчетов с помощью диаграмм вида $\lg p_i - T$.

Все расчеты проводились на основании математической модели, описанной выше. Численная реализация выполнена методом наискорейшего спуска на БЭСМ-4 (Пинская, Рузайкин, 1968). Исходные термодинамические данные газообразных веществ вычислены по данным

Равновесные составы вулканических газов (P=1 атм, мол.%) для изотерм 1000, 1200, 1400°K

Газ	J-8			J-11			J-13		
	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°
H ₂	0,06	0,24	0,41	0,09	0,36	0,71	0,06	0,17	0,17
H ₂ O	37,22	37,20	37,18	64,24	64,12	63,92	70,87	70,80	70,81
SO ₂	11,27	11,47	11,84	12,49	12,62	12,90	10,86	10,91	10,93
H ₂ S	0,34	0,18	0,04	0,37	0,24	0,08	0,06	0,01	7·10 ⁻⁴
CO	0,06	0,44	1,18	0,02	0,17	0,54	0,01	0,03	0,10
CO ₂	50,38	50,00	49,27	22,48	22,33	21,97	18,17	18,15	18,09
S ₂	0,15	0,13	0,02	0,09	0,09	0,03	5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	4·10 ⁻⁵
CH ₄	2·10 ⁻¹²	7·10 ⁻¹²	3·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹²	5·10 ⁻¹²	9·10 ⁻¹⁴	6·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁴
COS	0,02	0,02	5·10 ⁻³	4·10 ⁻³	5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁵
O ₂	2·10 ⁻¹³	4·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁷	4·10 ⁻¹³	5·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁷	1·10 ⁻¹²	9·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁶

Продолжение табл. 20

Газ	J-16			J-18			5-3		
	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°
H ₂	0,04	0,12	0,10	0,05	0,16	0,19	0,04	0,17	0,44
H ₂ O	69,10	69,10	69,08	65,72	65,66	65,65	21,77	21,94	21,86
SO ₂	11,72	11,75	11,76	15,10	15,16	15,19	33,46	33,56	34,23
H ₂ S	0,03	0,01	2·10 ⁻⁴	0,07	0,02	2·10 ⁻³	0,88	0,58	0,39
CO	8·10 ⁻³	0,03	0,06	0,01	0,06	0,12	0,06	0,43	1,69
CO ₂	19,21	19,19	19,16	19,19	19,14	19,08	40,45	40,06	38,81
S ₂	3·10 ⁻³	6·10 ⁻⁴	7·10 ⁻⁶	0,01	4·10 ⁻³	2·10 ⁻⁴	2,22	2,31	2,07
CH ₄	4·10 ⁻¹⁴	4·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹⁵	3·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹³	2·10 ⁻¹⁴	8·10 ⁻¹³	4·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹¹
COS	3·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	0,06	0,07	0,07
O ₂	2·10 ⁻¹²	5·10 ⁻⁹	9·10 ⁻⁶	1·10 ⁻¹²	3·10 ⁻⁹	2·10 ⁻⁶	2·10 ⁻¹³	3·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻⁸

Газ	S-5			S-7			KI - F		
	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°
H ₂	0,21	0,86	2,23	0,18	0,71	1,76	0,57	1,39	1,95
H ₂ O	70,55	70,64	69,97	67,42	67,33	66,77	96,91	96,37	96,02
SO ₂	11,32	11,36	11,90	9,62	9,79	10,46	0,18	0,46	0,67
H ₂ S	3,24	2,48	1,79	1,76	1,32	0,84	0,51	0,23	0,03
CO	0,02	0,20	0,78	0,04	0,27	1,04	0,01	0,04	0,08
CO ₂	11,87	11,69	11,11	19,04	18,79	18,03	1,89	1,86	1,82
S ₂	1,28	1,63	1,67	0,54	0,68	0,59	4·10 ⁻³	5·10 ⁻³	8·10 ⁻⁴
CH ₄	1·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻¹¹	3·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻¹¹	6·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹¹	4·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹¹
COS	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	3·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁵
O ₂	8·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰	2·10 ⁻⁸	1·10 ⁻¹³	1·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁸	1·10 ⁻¹⁴	8·10 ⁻¹¹	5·10 ⁻⁸

Газ	KI-H			Ka-4			N-12		
	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°	1000°	1200°	1400°
H ₂	0,45	1,02	1,19	0,65	0,82	0,81	0,15	0,54	0,95
H ₂ O	97,02	96,65	96,54	96,99	96,88	96,89	46,95	46,90	46,87
SO ₂	0,16	0,36	0,42	0,02	0,07	0,08	3,61	3,96	4,59
H ₂ S	0,27	0,07	5·10 ⁻³	0,06	6·10 ⁻³	3·10 ⁻⁴	0,83	0,49	0,12
CO	0,01	0,03	0,06	0,01	0,02	0,04	0,10	0,74	2,00
CO ₂	2,25	2,22	2,20	2,34	2,33	2,31	47,14	46,50	45,26
S ₂	2·10 ⁻³	6·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁷	0,17	0,16	0,04
CH ₄	3·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹¹	2·10 ⁻¹²	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹²	4·10 ⁻¹³	3·10 ⁻¹¹	1·10 ⁻¹⁰	6·10 ⁻¹¹
COS	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁵	6·10 ⁻⁵	7·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁷	0,03	0,03	0,01
O ₂	3·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰	1·10 ⁻⁷	2·10 ⁻¹⁴	2·10 ⁻¹⁰	3·10 ⁻⁷	7·10 ⁻¹⁴	1·10 ⁻¹⁰	5·10 ⁻⁸

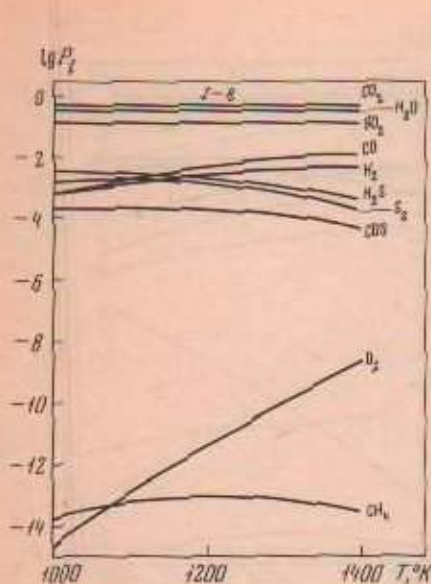


Рис. 8. Зависимость равновесного состава образца J-8 (Jaggar, 1940) от температуры ($P = 1$ атм)

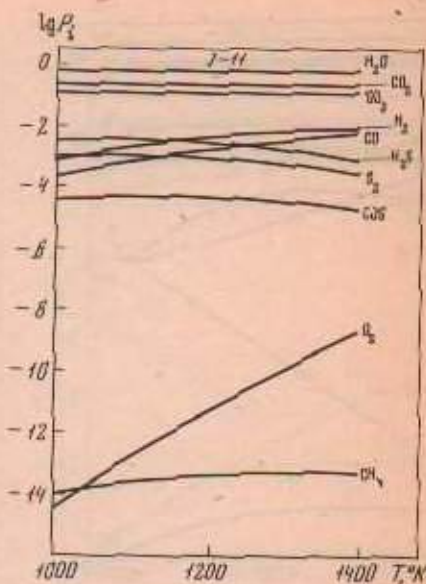


Рис. 9. Зависимость равновесного состава образца J-11 (Jaggar, 1940) от температуры ($P = 1$ атм)

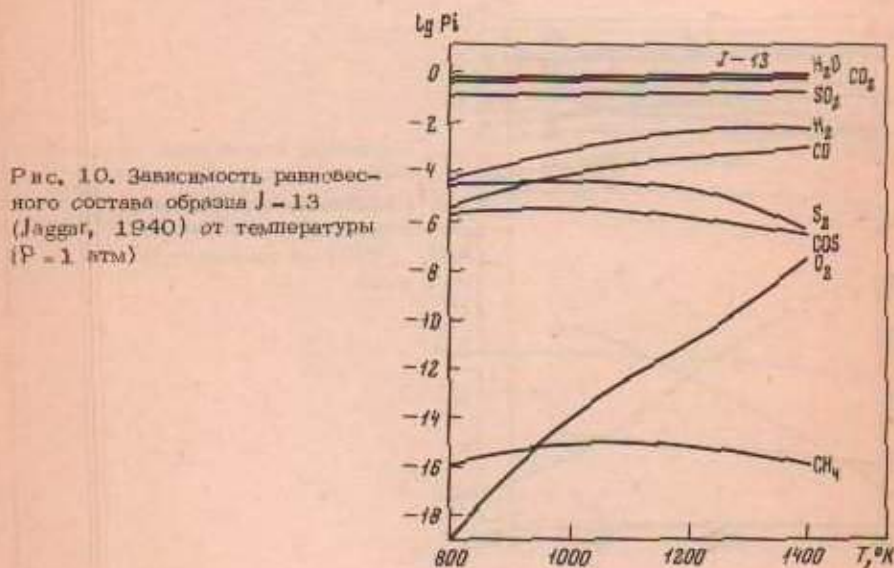


Рис. 10. Зависимость равновесного состава образца J-13 (Jaggar, 1940) от температуры ($P = 1$ атм)

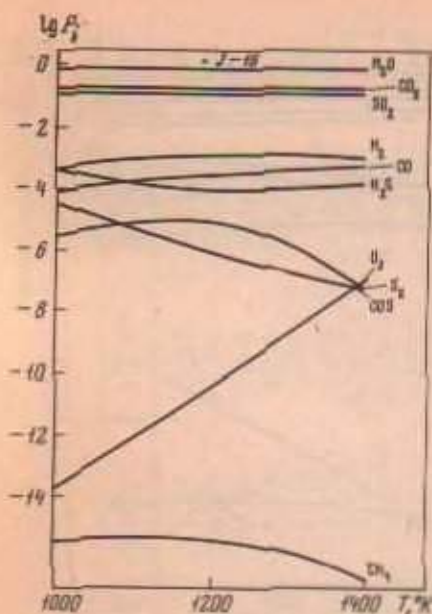


Рис. 11. Зависимость равновесного состава образца J-16 (Jagger, 1940) от температуры ($P=1$ атм)

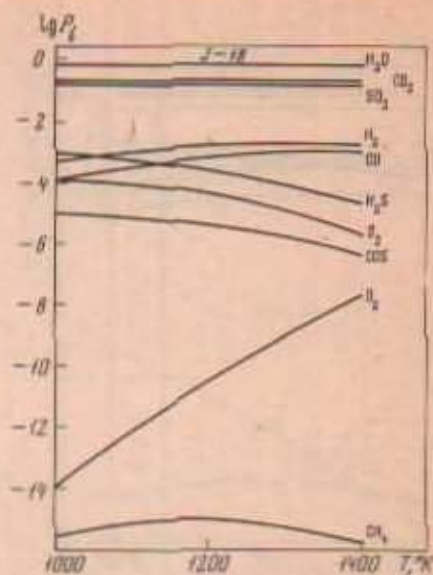


Рис. 12. Зависимость равновесного состава образца J-18 (Jagger, 1940) от температуры ($P=1$ атм)

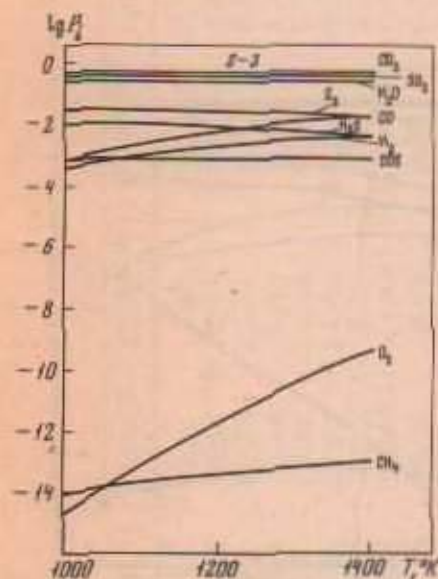


Рис. 13. Зависимость равновесного состава образца S-3 (Shenphen, 1938) от температуры ($P=1$ атм)

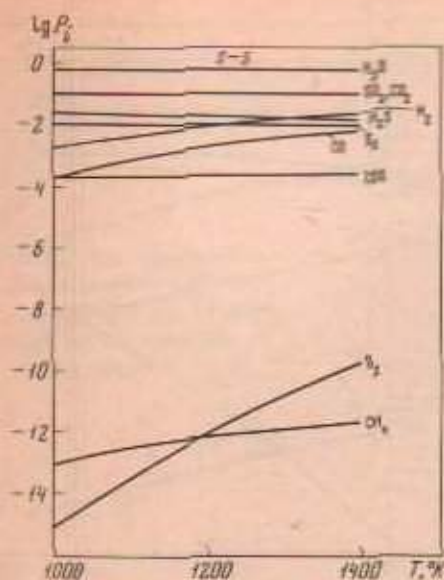


Рис. 14. Зависимость равновесного состава образца S-5 (Shepherd, 1938) от температуры (P=1 атм)

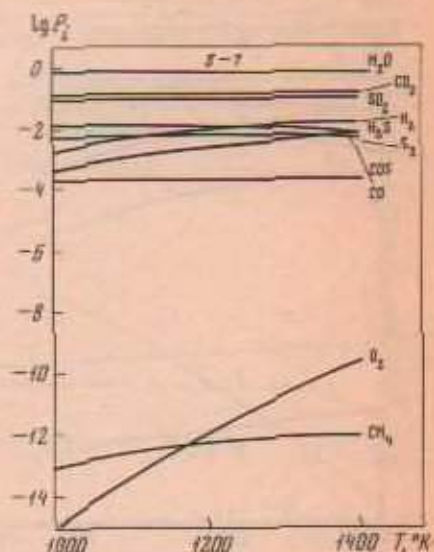
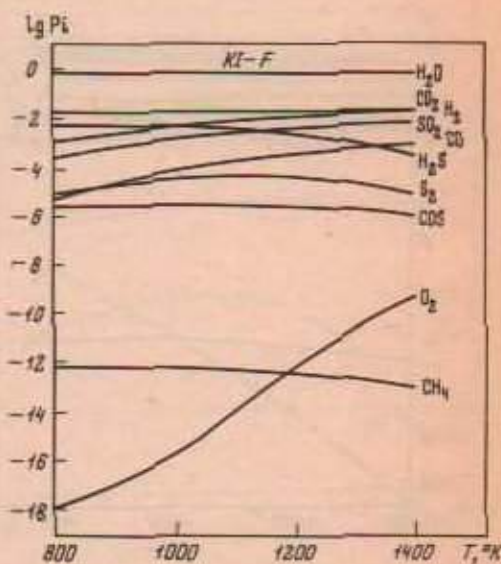


Рис. 15. Зависимость равновесного состава образца S-7 (Shepherd, 1938) от температуры (P=1 атм)

Рис. 16. Зависимость равновесного состава образца KI-F (Herald et al., 1963) от температуры (P=1 атм)



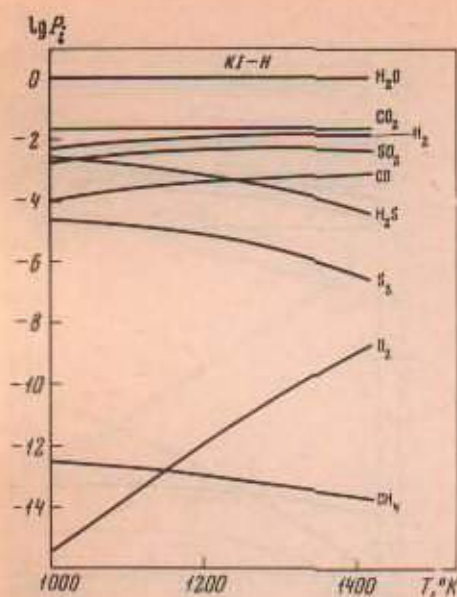


Рис. 17. Зависимость равновесного состава образца KI-H (Heald et al., 1963) от температуры ($P=1$ атм)

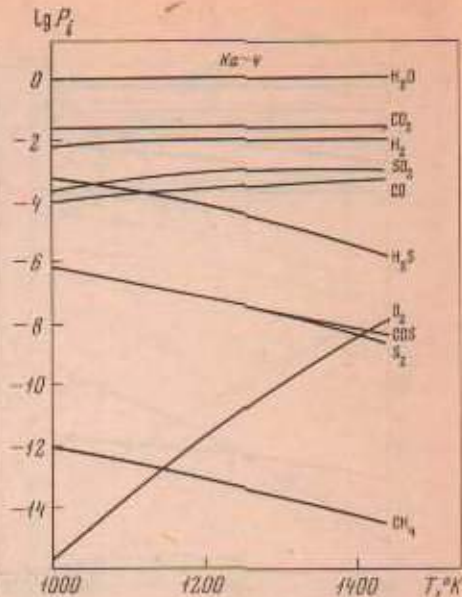


Рис. 18. Зависимость равновесного состава образца Ka-4 (Heald et al., 1963) от температуры ($P=1$ атм)

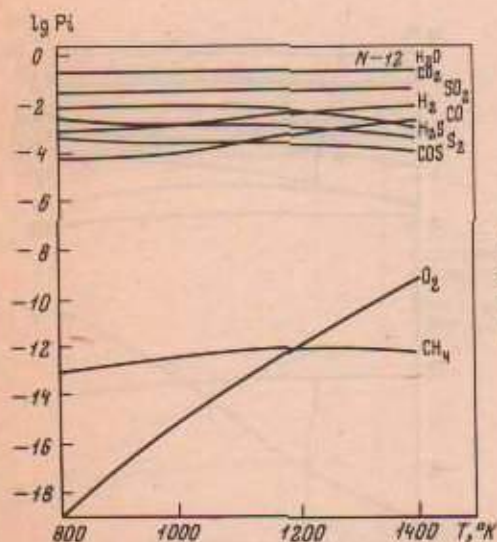


Рис. 19. Зависимость равновесного состава образца N-12 (Chaigneau et al., 1960) от температуры ($P=1$ атм)

Рис. 20. Зависимость
равновесного состава
образца J-13 (Jagger,
1940) от давления
($T=1200^{\circ}\text{K}$)

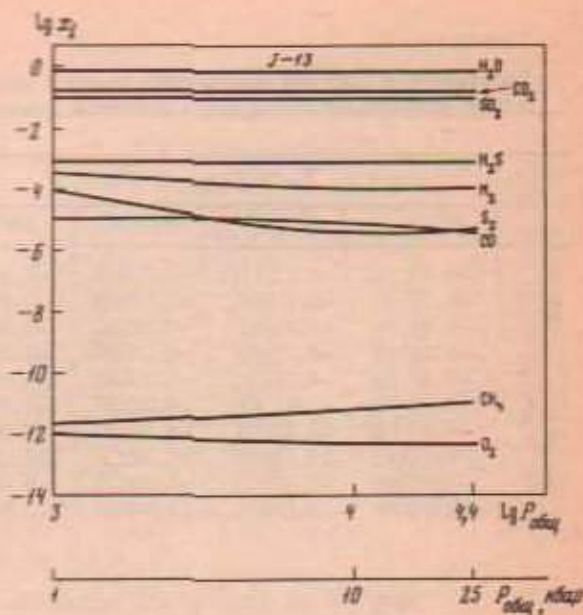


Рис. 21. Зависимость
равновесного состава
образца N-12 (Chaigneau
et al., 1960) от давления
($T=1200^{\circ}\text{K}$)

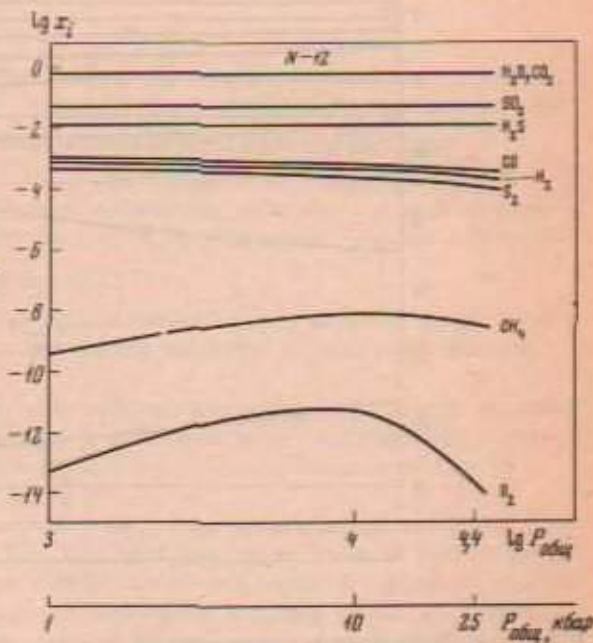


Таблица 21

Рассчитанные составы равновесной газовой смеси при $P=1$ атм и $T=800^\circ$ в виде логарифмов парциальных давлений отдельных компонентов

Газ	J-13 (Jaggar, 1940)				N-12	
	800°	1000°	1200°	1400°	800°	1000°
H ₂	-4,2218	-3,2218	-2,2304	-2,2304	-3,0458	-2,8239
H ₂ O	-0,1490	-0,1496	-0,1500	-0,1489	-0,6729	-0,6717
SO ₂	-0,9648	-0,9642	-0,9622	-0,9614	-1,4559	-1,4425
CO ₂	-0,2596	-0,2593	-0,2539	-0,2574	-0,6147	-0,6734
CO	-5,3979	-4,0000	-3,5229	-3,0000	-4,2218	-4,000
H ₂ S	-3,0969	-3,2218	-4,0000	-5,1549	-2,1308	-2,0809
S ₂	-4,5229	-4,3070	-4,6990	-6,3979	-2,5850	-2,7696
CH ₄	-16,0000	-15,0458	-15,2218	-16,0000	-13,0000	-12,5229
COS	-5,6990	-5,3010	-6,0000	-6,6990	-3,3010	-3,5229
O ₂	-18,3279	-14,0000	-11,0458	-7,5229	-19,2218	-15,1549

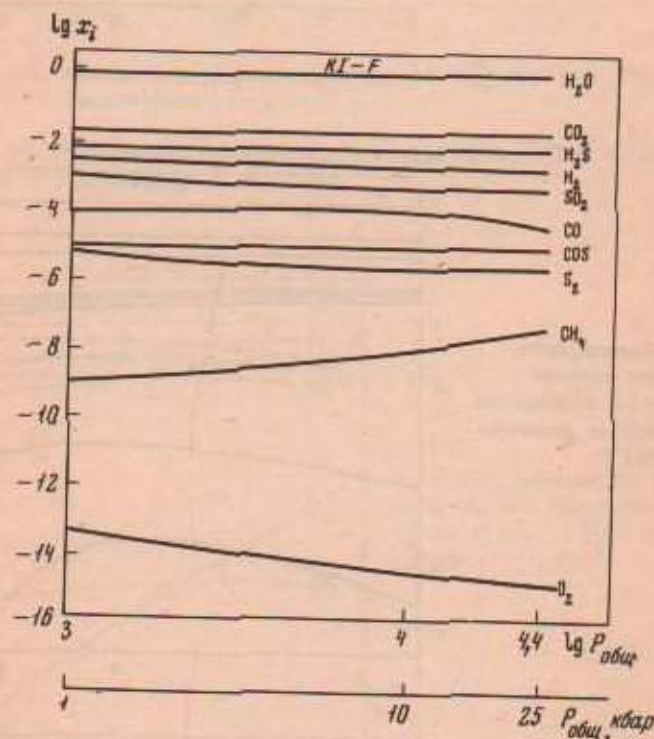


Рис. 22. Зависимость равновесного состава образца KI-F (Heald et al., 1963) от давления ($T=1200^\circ\text{K}$)

1400°K, представленные

(Chaigneau et al., 1960)		KI-F (Heald et al., 1963)			
1200°	1400°	800°	1000°	1200°	1400°
-2,2676	-2,0023	-2,8827	-2,2503	-1,8582	-1,7120
-0,6712	-0,6709	-0,0120	-0,0139	-0,0176	-0,0201
-1,4023	-1,3392	-3,4815	-2,7520	-2,3363	-2,1778
-0,6675	-0,6556	-1,7212	-1,7233	-1,7316	-1,7431
-3,1308	-2,6990	-5,2366	-4,0909	-3,4318	-3,0862
-2,3098	-2,9208	-2,1765	-2,2898	-2,6459	-3,5229
-2,7959	-3,3979	-5,0000	-4,3979	-4,3010	-5,0969
-12,0000	-12,2218	-12,1612	-12,2596	-12,3768	-13,0000
-3,5229	-4,0000	-5,6990	-5,5229	-5,5229	-6,0000
-12,0000	-9,3010	-18,0000	-15,9208	-12,1192	-9,3372

Справочника (Термодинам. свойства..., 1962) по формуле

$$\frac{G^\circ}{RT} = -\frac{\Phi^*}{R} + \frac{\Delta H_{f,0^\circ\text{K}}}{RT},$$

где G° — свободная энергия Гиббса; Φ^* — приведенный термодинамический потенциал; $\Delta H_{f,0^\circ\text{K}}$ — стандартная теплота образования из элементов при 0°K ; R — газовая постоянная ($1,9873 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$), T — абсолютная температура; $\Delta H_{f,0^\circ\text{K}}$ вычисляется по формуле $\Delta H_{f,0^\circ\text{K}} = -T - \Delta(H_T - H_{T,0^\circ\text{K}})$, где H_T — полная энтальпия, величины которой табулированы, так же как и значения $H_T - H_{0^\circ\text{K}}$. Величины $\frac{G^\circ}{RT}$ для 10 газообразных веществ сведены в табл. 23.

Исследование равновесий вулканических газов лавовых озер методами математического моделирования приводит к ряду эмпирических выводов.

1. Все газовые смеси, отвечающие элементарному составу их природных эквивалентов, отличаются относительным постоянством содержания главных компонентов (H_2O , CO_2 , SO_2) при изменении P и T в рассчитанных интервалах.

2. При постоянном давлении увеличение температуры приводит к возрастанию содержания SO_2 при одновременном падении концентрации H_2S . Увеличение давления при $T = \text{const}$ действует в противоположном направлении. Эта особенность проявляется в смене типов S -содержащих газообразных веществ: при низких температурах доминирует H_2S , а при высоких — SO_2 .

Таблица 22

Равновесные составы вулканических газов при $T=1200^{\circ}\text{K}$ и давлениях $P=1, 10, 25$ кбар (в мол. %)

Газ	Kf-F			J-13			N-12		
	1	10	25	1	10	25	1	10	25
H ₂	0,32	0,19	0,16	0,03	0,01	0,01	0,07	0,03	0,02
H ₂ O	97,07	97,16	97,18	70,88	70,89	70,89	46,87	46,85	46,85
SO ₂	0,1	0,05	0,04	10,86	10,85	10,85	3,67	3,65	3,65
CO ₂	1,89	1,9	1,9	18,17	18,17	18,18	47,11	47,16	47,17
CO	0,01	0,01	$4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,05	0,03
H ₂ S	0,6	0,64	0,66	0,07	0,08	0,08	0,99	1,05	1,06
S ₂	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,04	0,02	0,01
CH ₄	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$
COS	$7 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,06	0,09	0,07
O ₂	$4 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$

Таблица 23

Величины свободной энергии $\frac{G^\circ}{RT}$ компонентов
вулканического газа

Компонент	Температура, °K			
	800	1000	1200	1400
H ₂ O	-58,6335	-52,3993	-48,4097	-45,6861
H ₂	-15,6926	-16,4721	-17,1137	-17,6611
CO	-40,8567	-38,2396	-36,6286	-35,5760
CO ₂	-85,2322	-74,5217	-67,6007	-62,8181
CH ₄	-32,8105	-32,0243	-31,7881	-31,8453
COS	-49,7429	-46,6623	-44,8359	-43,6978
SO ₂	-74,4227	-66,7514	-61,8561	-58,5191
H ₂ S	-27,4450	-27,9183	-28,4193	-28,9173
S ₂	-8,3161	-13,067	-16,3850	-18,8633
O ₂	-24,6752	-25,5075	-26,2029	-26,8022

Парциальные давления малых компонентов (S₂, COS) обнаруживают тенденцию к возрастанию при повышении температуры, если $P = \text{const} > 100$ атм. Существенные концентрации S₂ и COS в высокотемпературном "магматическом газе" не образуются.

3. Основным углеродсодержащим компонентом является CO₂. Метан в газовых смесях исследованного элементарного состава в заметных количествах не образуется во всем исследованном интервале температур и давлений. При постоянном давлении четко проявлено увеличение отношения CO/CO₂ с возрастанием температуры, при этом $P_{CO} < P_{CO_2}$. Возрастание давления при $T = \text{const}$ действует в противоположном направлении.

4. Парциальное давление кислорода закономерно увеличивается при $P = \text{const}$ с возрастанием температуры. Возрастание давления в изотермических условиях существенного влияния на P_{O_2} не оказывает, хотя наблюдается некоторая тенденция к его уменьшению с ростом P . Рассчитанные величины P_{O_2} , характеризующие вулканические газы над базальтовыми (Гавайи) и ультраосновными-щелочными (Нырагонго) лавами, составляют при 1400°K ($P = 1$ атм) 10^{-6} - 10^{-8} атм. Эти данные совпадают с вычисленными Хиллом (Held et al., 1963) и определенными Фудали (Fudali, 1965) в лабораторных условиях над расплавами. Уникальные экспериментальные исследования Сато и Райта (Sato, Wright, 1966) и Финлейсона и др. (Finlayson et al., 1968) по определению P_{O_2} в расплавленных лавах Кишува окончательно подтвердили полученные величины. Графическая иллюстрация зависимости парциального давления кислорода от температуры вулканических газов по расчетным и экспериментальным данным приведена на рис. 23-24.

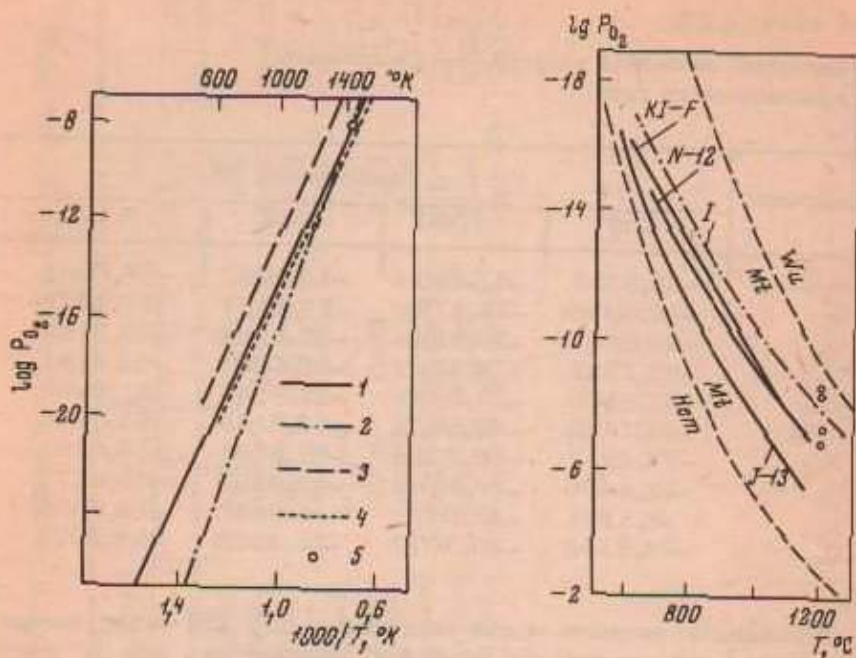


Рис. 23. Зависимость парциального давления кислорода (P_{O_2}) вулканических газов от температуры. На графике показаны усредненные данные по экспериментальному определению P_{O_2} газов лавовых озер (Sato, Wright, 1966; Finlayson et al., 1968) и в расплавленных базальтах (Fudali, 1965). Кроме того, дан усредненный график зависимости P_{O_2}/T по нашим расчетам и вычисленные величины Хилла и др. (Heald et al., 1963) для образца KI-F.

1 - Sato, Wright (1966); 2 - Finlayson et al. (1968); 3 - настоящая работа; 4 - Heald et al. (1963); 5 - Fudali (1965).

Рис. 24. Зависимость парциального давления кислорода (P_{O_2}) вулканических газов от температуры.

1 - кривая зависимости P_{O_2}/T для газов коллекции Джартара-Шепарда для состава C:S = 1,5 по Нордли (Nordlie, 1971), KI-F то же для образца KI-F (Heald et al., 1963) по нашим расчетам. J-13 - то же для образца J-13 (Jaggard, 1940) по нашим расчетам. N-12 - то же для образца N-12 (Chaigneau et al., 1960) по нашим расчетам. Кружками обозначены экспериментальные данные Фудали (Fudali, 1965); пунктиром показаны кривые буферов юстит - магнетит и магнетит - гематит, построенные по данным Справочника JANAF (1965).

5. Расчеты, выполненные на материале анализов высокотемпературных вулканических газов, позволяют предполагать, что состав магматической газовой фазы базальтовых магм приближается к составу трехкомпонентной смеси $H_2O-CO_2-SO_2$ с содержанием водяного пара примерно в 50% (табл. 24).

Таблица 24

Состав высокотемпературного вулканического газа по данным расчетов и лучших коллекций

Источник	Состав, мол. %							Примечание
	H_2O	H_2	N_2	CO_2	CO	SO_2	H_2S	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Макаопухи, лавовое озеро, скважина, обр. 53MD-6 (Finlayson et al., 1968)	64,6	-	-	13,7	-	22,7	-	1,4% воздуха; весь O_2 и N_2 вычтен, $t = 1100^\circ C$
Килауэа, лавовое озеро, обр. KI-F пересчитано на 50% H_2O (Heald et al., 1963)	50	1,4	-	35,8	0,6	0,1	12,1	87% воздуха; весь O_2 и N_2 вычтен, $t = 750^\circ C$
Килауэа, лавовое озеро, среднее из анализов Джаггара (Jaggar, 1940) и Шепарда (Shepherd, 1933)	53,50	0,87	10,06	21,80	0,77	11,90	0,28	0,24% Ar, 0,49% S_2 , 0,09% Cl_2 , вычтен весь O_2 , а также N_2 , H_2O и CO_2 в пропорции состава воздуха, $t = 1200^\circ C$
То же, вычислено после снятия контаминации (Nordlie, 1971)*	30,85	0,30	-	41,08	0,09	27,58	0,07	$1 \times 10^{-3}\%$ S_2 , $7,2 \times 10^{-6}\%$ SO_3 , 0,03% HCl, $t = 1200^\circ C$

Таблица 24 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
То же, вычислено по расчету равновесного состава (наст. работа)	58,40	0,75	-	24,53	0,89	14,97	0,11	Среднее из 8 анализов, качество которых оценено их авторами на "отлично". Вычислено для $T = 1400^{\circ}\text{K}$
Ньярагончо, лавовое озеро, обр. N-12 (Chaigneau et al., 1960)	47,11	0,82	-	44,60	2,67	4,80	-	8,30% N_2 , весь N_2 выгн. $t = 1020^{\circ}\text{C}$

*Расчет состава с заданным $\text{C/S} = 1,5$.

- Алемасов В.Е., Драгалю А.Ф., Быченко В.И., Тринос В.Н., Кречетников Ю.Д. Равновесный состав, термодинамические свойства реагирующих смесей реальных газов. - В сб. "Термодинамические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы", т. 2. Изд-во Комитета стандартов, мер и измер. приборов, 1969.
- Введенский А.А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Гостехиздат, 1960.
- Волков В.П., Рузайкин Г.И. О газовых равновесиях и методах их расчета в связи с проблемами петрогенезиса. - *Геохимия*, 1969, 8.
- Волков В.П., Рузайкин Г.И. Термодинамический расчет газовых реакций как критерий химического равновесия вулканических эманаций. - В сб. "Вулканизм и глубины Земли". Изд-во "Наука", 1971.
- Волков В.П., Рузайкин Г.И. Математическое моделирование равновесия природных газовых систем. - *Геохимия*, 1972, 12.
- Волков В.П., Рузайкин Г.И., Ершов Э.Б. Газовые равновесия в вулканическом процессе и их математическое моделирование. - В сб. "I Междунар. геол. конгресс", т. 1, 1972.
- Вукалович М.П. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Изд-во "Машиностроение", 1967.
- Вукалович М.П., Алтушкин В.В. Термодинамические свойства двуокиси углерода. Атомиздат, 1965.
- Гаррелс Р. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.
- Гаррелс Р.М., Крайст У.Л. Растворы, минералы, равновесия. Изд-во "Мир", 1968.
- Гоидхберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд-во "Химия", 1969.
- Дациг Л. Линейное программирование, его обобщения и применение. Изд-во "Мир", 1966.
- Даффин Р., Питерсон Э., Зенер К. Геометрическое программирование. Изд-во "Мир", 1972.
- Долж Б. Химическая термодинамика. ИЛ, 1950.
- Завишвили Ш.Д., Белоусова З.С., Колыско П.З. Второй виртуальный коэффициент паров и их смесей. - *ЖФХ*, 1965, 39, 447.
- Загорученко В.А., Вассерман А.А. Уравнения состояния и термодинамические свойства CH_4 - *Инж.-физ. ж.*, 1961, 4, 59.
- Казарновский Я.С. Сжимаемость аммиака при повышенных температурах и повышенных давлениях. - *Acta phys. chim. USSR*, 1940, 12, 573.
- Каралетяни М.Х. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
- Каржавин В.К., Вендило В.П. Термодинамическое равновесие и условия существования углеводородных газов в магматическом процессе. - *Геохимия*, 1970, 10.
- Карпов И.К. Расчет химических равновесий в открытых системах путем численной минимизации на ЭВМ потенциала Коржинского. - *Докл. АН СССР*, 1972, 205, 1221.

- Карпов И.К., Казьмин Л.А. Расчет сложных химических равновесий в поликомпонентных гетерогенных системах в геохимии. - Геохимия, 1972, 4.
- Карпов И.К., Трошина Т.М. Применение линейного программирования для расчета химических равновесий в минеральных парагенезисах. - Докл. АН СССР, 1967, 176, 693.
- Краускопф К. Содержание тяжелых металлов в магматическом паре при 600°C. - В сб. "Проблемы эндогенных месторождений", т. 1. ИЛ, 1960.
- Краускопф К. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. - В сб. "Геохимические исследования". ИЛ, 1961.
- Кричевский И.Р. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Геохимиздат, 1952.
- Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. Изд-во "Химия", 1970.
- Кричевский И.Р., Казарновский Я.С. Уравнение состояния для газовых смесей. - ЖФХ, 1939, 13, 378.
- Малинин С.Д., Рыженко Б.Н. К вопросу о выполнении "правила летучести" в системах $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2\text{-CH}_4$; $\text{CO}_2\text{-N}_2$ и $\text{CO}_2\text{-H}_2$. - Геохимия, 1971, 8.
- Мейсон Э., Сперлинг Т. Виральное уравнение состояния. Изд-во "Мир", 1972.
- Мельник Ю.П. Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Изд-во "Наукова Думка", 1972.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Холаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). Атомиздат, 1971.
- Пинская Е.Н., Рузайкин Г.И. Определение экстремума функционала методом наискорейшего спуска. - В сб. "Труды Семинара молодых проектировщиков-мелиораторов", 2, ЦЕНТИ Гидродвоз, 1968.
- Плешанов А.С. Общий расчет состава и термодинамический анализ произвольных реагирующих газовых систем. - В сб. "Физическая газодинамика". Изд-во АН СССР, 1962.
- Плешанов А.С., Плешанов И.В. Оптимальный состав произвольной реагирующей газовой системы. - В сб. "Теплофизические свойства газов". Изд-во "Наука", 1970.
- Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск, изд-во "Наука", 1966.
- Путилов К.А. Термодинамика. Изд-во "Наука", 1971.
- Рождественский И.Б., Олевинский К.К., Шевелев В.П. Состав и термодинамические функции реагирующей газовой или гетерогенной системы. - Теплофизика высоких температур, 1969, 7, №1.
- Рождественский И.Б., Шевелев В.П., Олевинский К.К. Расчет состава и термодинамических функций произвольных реагирующих газовых систем. - В сб. "Свойства газов при высоких температурах". Изд-во "Наука", 1967.
- Рыженко Б.Н., Волков В.П. Коэффициенты летучести индивидуальных газов в широком диапазоне температур и давлений. - Геохимия, 1971, 7.
- Рябинин Ю.Н. Газы при больших плотностях и высоких температурах. Физматгиз, 1959.
- Скоков В.А. Алгоритм решения линейных и нелинейных задач методом наименьших квадратов на языке АЛГОЛ-60. - Стандартные программы решения задач матем. программирования ВЦ МГУ. 1972, вып. 25.
- Темкин М.И. Летучести в газовых смесях. - ЖФХ, 1943, 17, 414.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ, т. I, II. Отв. ред. В.П. Глушко. Изд-во АН СССР, 1962.
- Термодинамические свойства неорганических веществ, Атомиздат, 1965.
- Трайбус М. Термостатика и термодинамика. Изд-во "Энергия", 1970.

- Хаззе Р. Термодинамика необратимых процессов. Изд-во "Мир", 1967.
- Хельгесон Г. Комплексообразование в гидротермальных растворах. Изд-во "Мир", 1967.
- Циклис Д.С. Сжимаемость азота при давлениях до 1000 атм. - Докл. АН СССР, 1951, 79, 289.
- Циклис Д.С. Сжимаемость азота при давлениях до 10 000 атм. - Докл. АН СССР, 1953, 91, 889.
- Циклис Д.С., Куликова А.И. Определение сжимаемости кислорода при давлениях до 10 000 атм и температурах до 400°C. - ЖФХ, 1965, 39, 172. 1752.
- Amagat M. Memories sur l'elasticite et la dilatabilite des fluides jusqu'aux très hautes pressions.-Ann. Chim. Phys., 1893, 29, 68.
- Anderson G.M. The calculated fugacity of water to 1000°C and 10 000 bars.-Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, 28, 713.
- Bain R.W. Steam Tables. Nat. Eng. Lab. H.M.S.O., Edinburgh, 1964.
- Benedict M. P-V-T properties of nitrogen at high density. II. Results obtained by a piston displacement method.-J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2233.
- Bigelow J., Dehaven J., Shapiro N. Chemical equilibrium problems with unbounded constraint sets.-SIAM J. on Appl. Mathem., 1970, 18, 768.
- Boynton F.P. Chemical equilibrium in multicomponent polyphase systems.-J. Chem. Phys., 1960, 32, 1880-81.
- Boynton F.P. Computation of equilibrium composition and properties in a gas obeying the virial equation of state.-In: "Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems", p.187, 1963.
- Brinkley S. Calculation of the equilibrium composition of systems of many constituents.-J. Chem. Phys., 1947, 15, 107.
- Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. Thermodynamic properties of water to 1000°C and 10 000 bars. Dep. Geochim. Miner., Penn. St. Univ., 1968.
- Burnham C.W., Holloway J.R., Davis N.F. The specific volume of water in the range 10-8900 bars, 20 to 900°C.-Amer. J.Sci., 1969, 267A, 70.
- Chaigneau M., Taxiéff H., Fabre R. Composition des gaz volcanique du las de lave permanent du Nyiragongo (Congo belge).-Compt. rend. Acad. Sci., 1960, 250, No 4.
- Deffet L., Lialine L., Ficks F. The compressibility of methane up to 300 kg/cm² and 150°C.-Ind. Chim. Belge, 1964, 29, 879.
- Deming W.E., Shupe L.E. 1. Some physical properties of compressed gases. I. Nitrogen. Phys. Rev., 1931, 37, 638.
- Deming W.E., Shupe L.E. 2. Some physical properties of compressed gases. II. Carbon monoxide.- Phys. Rev., 1931, 38, 2245.
- Deming W.E., Shupe L.E. Some physical properties of compressed gases. III. Hydrogen.- Phys. Rev., 1932, 40, 848.
- Denbigh K. The principles of chemical equilibrium, 1971.
- Dodge B.F. Physico-chemical factors in high-pressure design.-Ind. Eng. Chem., 1932, 24, 1353.
- Dorn W.S. Variational principles for chemical equilibrium.- J. Chem. Phys., 1960, 32, 1490.
- Eck R., Lippincott E., Dayhoff M., Pratt Y. Thermodynamic equilibrium and the inorganic origin of organic compounds.-Science, 1966, 153, 628.

- Ellis A. Chemical equilibrium in magmatic gases.- Am. J. Sc., 1957, 255, 416.
- Eugster H., Wones D. Stability relations of the ferruginous biotite, annite.- J. Petrol., 1962, 3, 82.
- Finlayson J., Barnes I., Naughton J. Developments in volcanic gas research, Hawaii.- In: The crust and upper mantle of the Pacific area. Geophys. Monogr., 1968, 12, 428.
- Fudali R. Oxygen fugacities of basaltic and andesitic magmas.- Geochim. Cosmochim. Acta, 1965, 29, No 9.
- Goug Jen su. Modified law of corresponding state for real gases.- Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 803.
- Goug Jen-su, Chien Hou-chang. Generalized equation of state for real gases.- Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 802.
- Guggenheim E.A., McGlashan M.L. Corresponding states in mixtures of slightly imperfect gases.- Proc. Royal Soc., Ser.A., 1951, 206, 448.
- Heald E. Graphical representation of homogeneous chemical equilibria.- Am. J. Sc., 1968, 266, 389.
- Heald E., Naughton J. Calculation of chemical equilibria in volcanic systems by means of computers.- Nature, 1962, 193, 642.
- Heald E., Naughton J., Barnes J. The chemistry of volcanic gases. II. Use of equilibrium calculations in the interpretation of volcanic gas samples.- J. Geophys. Res., 1963, 68, 345.
- Holborn L., Otto J. The isotherms of various gases between 400°C and - 183°C. Z. Physik., 1925, 33, 1.
- Holser W. T. Fugacity of water at high temperatures and pressures.- J. Phys. Chem., 1954, 58, 316.
- Hougen O.A., Watson K.M., Ragatz R.A. Chemical process principles. N-Y., 1959.
- Huff V., Gordon S., Morrel V. General method and thermodynamic tables for computation of equilibrium composition and temperature of chemical reaction, NASA Report 1037, 1951.
- Jaggar T.A. Magmatic gases.- Am. J. Sc., 1940, 238, 313.
- JANAF Thermochemical tables, 1965.
- Joffe J. Fugacities in gas mixtures.- Ind. Eng. Chem., 1948, 40, 1738.
- Johnston H.L., White D. P-V-T relationships of gaseous normal hydrogen from its boiling point to room temperature and from 0-200 atm.- Trans. Amer. Soc. Mech. Eng., 1950, 72, 785.
- Juza J. An equation of state of water and steam. Praha, Academia, 1966.
- Juza J., Knoníček V., Šifner O. The specific volume of CO₂ at 700-4000 bars and 50-475°C.- Physica, 1965, 31, 1735.
- Kamerlingh-Onnes H. Expression of the equation of state of gases and liquids by means of series.- Comm. Phys. Lab. Leiden Univ., 1901, No 71.
- Kandiner H., Brinkley S. Calculation of complex equilibrium relations.- Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 850.
- Kennedy G.C. P-V-T relations in water at elevated temperatures and pressures.- Am. J. Sci., 1950, 248, 540.
- Kennedy G.C. P-V-T relations in CO₂ at elevated temperature and pressures.- Amer. J. Sci., 1954, 252, 225.
- Keyes F.G. The P-V-T values for ammonia to 1000 atm. from 30° to 200°C. - J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 965.
- Keyes F.G., Burks H.G. The isometrics of gaseous methane.- J. Amer. Chem. Soc., 1927, 49, 1403.

- Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems, Ed. Bahn G., Zukowski E., 1960.
- Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems, Ed. Bahn G., 1963.
- Kirkwood J., Oppenheim I. Chemical thermodynamics, 1961.
- Koster H., Frank E.U. Die density von Wasser bis 25 zu 600°C und bis 5000 zu 10 000 bar.- Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., 1968, 72.
- Kvalnes H.M., Gaddy V.L. The compressibility isotherms of methane at pressures to 1000 atmospheres and temperatures from -70 to 200°C. - J. Amer. Chem. Soc., 1931, 53, 394.
- Lunbeck R.J., Boerboom A.J. On the second virial coefficient of gas mixtures.- Physica, 1951, 17, 76.
- Mac-Cormick K.E., Schneider W.G. Carbon dioxide in the temperature range 0-600°C and pressure up to 50 atmospheres.- J. Chem. Phys., 1950, 18, 1269.
- Maier S., Frank E.U. Die density von Wasser bis 200 zu 850°C bis 1000 zu 6000 bar.- Ber. Bunsen Ges., Phys. Chem., 1966, 70, 639.
- Majumdar A.J., Roy R. Fugacities and free energies of CO₂ at high pressure and temperatures.- Geochim. Cosmochim. Acta, 1956, 10, 311.
- Matsuo S. On the origin of volcanic gases.- J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1960, 8, 222.
- Matsuo S. Establishment of chemical equilibrium in gases obtained from the lava-lake of Kilauea.- Bull. Volcanol., 1962, 24, 53.
- Michels A., Abels J.C., Seldam C.A., de Graaff W. Polynomial representation of experimental data; application to virial coefficients of gases.- Physica, 1960, 26, 381.
- Michels A., de Graaff W., Wassenaar T., Levelt M.H., Louwerse P. Compressibility isotherms of hydrogen and deuterium at temperatures between -175 and +150°C (at densities up to 960 Amagat).- Physica, 1959, 25, No 25.
- Michels A., Goudekot M. Compressibilities of hydrogen between 0°C and 150°C up to 3000 atmospheres.- Physica, 1941, 8, 347.
- Michels A., Lupton J.M., Wassenaar T., de Graaff W. Isotherms of carbon monoxide between 0 and 150°C and pressures up to 3000 atmospheres.- Physica, 1952, 18, 121.
- Michels A., Nederbargt G.W. Isotherms of methane between 0 and 150°C and densities 19 and 53 Amagat (pressure between 20 and 80 atmospheres).- Physica, 1936, 3, 569.
- Michels A., Wouters H., de Boer J. Isotherms of nitrogen between 200 and 300 atm and 0 and 150°C.- Physica, 1936, 3, 585.
- Naphtali L. A note on Newton-Raphson technique.- In: "Kinetics, equilibria and performance of high-temperature systems", p. 184, 1960.
- Naughton J.J., Heald E.F., Barnes I.L. The chemistry of volcanic gases, I. Collection and analysis of equilibrium mixtures, by gas chromatography.- J. Geophys. Res., 1963, 68, 539.
- Nelson L.C., Obert E.F. 1. How to use the new generalized compressibility charts.- Chem. Eng., 1954, 61, 203.
- Nelson L.C., Obert E.F. 2. Generalized P-V-T properties of gases.- Trans. ASME, 1954, 76, 1057.
- Newton R.H. Activity coefficients of gases.- Ind. Eng. Chem., 1935, 27, 302.
- Nordlie B. The composition of the magmatic gas of Kilauea and its behavior in the near surface environment.- Am. J. Sci., 1971, 271, 417.

- Obert E.F. Concepts of thermodynamics. N-Y., 1960.
- Obert E.F., Gaggioli R.A. Thermodynamics. McGraw Hill, N-Y., 1963.
- Olds R., Reamer H., Sage B., Lacey W. Volumetric behavior of methane.- Ind. Eng. Chem., 1943, 35, 922.
- Oliver R., Stephanou S., Baier R. Calculation of free-energy minimization.- Chem. Metall. Eng., 1962, 69, 121.
- Passy U., Wilde D. Algorithm of geometrical programming for the solution of chemical equilibria problems.- SIAM J. Appl. Mathem., 1968, 16, 363.
- Perry J.H. Chemical engineers handbook. N-Y., 1954.
- Pistorius C.W., Sharp W.E. Properties of water. P.VI.- Am. J. Sci., 1960, 258, 757.
- Pitzer K.S. The volumetric and thermodynamic properties of fluids, I. Theoretical basis and virial coefficients.- J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3327.
- Pitzer K.S., Lippman D.Z., Curl R.F., Huggins C.M., Petersen D.E. The volumetric and thermodynamic properties of fluids, II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy.- J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 3433.
- Prausnitz J.M. Fugacities in simple gas mixtures.- Chem. Eng. Sci., 1957, 6, 112.
- Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W.N. Volumetric behavior of H₂S.- Ind. Chem. Eng., 1950, 42, 140.
- Rice M.H., Walsh M. Equation of state of water to 250 kilobars.- J. Chem. Phys., 1957, 26, 824.
- Sato M., Wright T. Oxygen fugacities directly measured in magmatic gases.- Science, 1966, 153, 1103.
- Shaw H.K., Wones D.R. Fugacity coefficients for hydrogen gas between 0 and 1000°C for pressure to 3000 atm.- Amer. J. Sci., 1964, 262, 918.
- Shepherd E. The gases in rocks and some related problems.- Am. J. Sci., 1936, 235A, 311.
- Shimazu Y. Thermodynamical aspects of formation processes of the terrestrial planets and meteorites.- Icarus, 1967, 6, 143.
- Su G.J. Sci. Doct. thesis, Mass. Inst. Technol., 1937.
- Terres E., Wesemann H. Über Gleichgewichtsmessungen der Telereaktionen bei der Umsetzung von schwefelkohlenstoff mit Wasserdampf im Temperaturgebiet von 350 bis 900°C.- Angew. Chem., 1932, 45, 795.
- Verhoogen J. Thermodynamics of a magmatic gas phase.- Univ. Calif. Publs. Geol. Sci., 1949, 28, 91.
- Viswanath D.S., Gouq Jen-sau. Generalized thermodynamic properties of real gases, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 1955, 11, 202.
- White W. Numerical determination of chemical equilibrium and the partitioning of free energy.- J. Chem. Phys., 1967, 46, 4117.
- White W., Johnson S., Dantzig G. Chemical equilibrium in complex mixtures.- J. Chem. Phys., 1958, 28, 751.
- Wiebe R., Gaddy V.L. The compressibilities of hydrogen and of four mixtures of hydrogen and nitrogen at 0, 25, 50, 100, 200 and 300° and to 1000 atmospheres.- J. Amer. Chem. Soc., 1938, 60, 2300.
- Zeleznik F., Gordon S. Calculation of complex chemical equilibria.- Ind. Eng. Chem., 1968, 60, 27.

Приложение I

Программа 1. КНИЖ. МЕТОДЫ ПРИМЕНЕНИЯ СЛОЖНОЙ ЭНЕРГИИ
УПРАВЛЕНИЯ СИСТЕМАМИ МЕТОДОМ НАКЛАДЫВАЮЩЕГО СЛУСЛА

0-я карта	301600000001000000	4-я карта	301301400100005740
	000000100000000003		30130574013406110
1-я карта	301047770001000000		30130611014206100
	30551777774501000		3013014101010106140
	30551777773207700		30140064077100010
	30140114077001010		30130143000100660
	30137724077001100		30130144010400710
	30140050010001040		30140050010100010
	30137725010401020		30130145000100740
	30130100772401070		30160066750176100
	3013010101010401200	5-я карта	300000000000000000
	30130104010001210		30101400007300000
	30650100010107710		30160074750176100
	30140114077101030		300000000000000000
2-я карта	30130771010001110		30130146010106330
	30140114010407720		30130533014706410
	30660100077207730		30560110055707570
	30130103077301120		300000000000000000
	30130773010401060		300000000000000000
	30130106010001050	6-я карта	300000000000000000
	30130124010004020		300000000000000000
	30130125010104050		300000000000000000
	30130405012604120		300000000000000000
	30130127010404150		306740000000000000
	30130412013004220		307240000000000000
	30130131010404230		310074000000000000
3-я карта	30130132010104650		310074000000000000
	30130130013007700		307040000000000000
	30130465077004720	7-я карта	30160551031103100
	30130133010105100		300000000000000000
	30130510013405250		300000000000000000
	30130525013405410		300000000000000000
	30130135010405520		30160447033703100
	30330101010007740		31127777040100010
	30130136077405630		31127777040400010
	30130563012605700		300000000000400000
	30130772010000010		30001300000040010
	30130137000105660		300000000000700000
			30000760000040020
			31127777045200010
			31127777050100010

12-я карта

300000000000007700
900000000000007500
320552004000000100
300107700000107700
80130216772602160
30130750772607500
30330751772407520
303307500752000000
803600000216000000
350140000077040000
30830216075002160
300000000000000000

13-я карта 3 0 5 2 0 0 0 0 0 0 0 0 0 7 7 0 0
3 5 0 5 4 0 0 0 4 0 0 0 0 0 0 0 1 0
3 0 0 1 0 7 7 0 0 0 0 1 0 7 7 0 0
3 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
3 0 0 0 3 7 9 0 0 0 0 0 6 0 4 0 0
9 0 1 3 0 1 5 1 0 7 5 1 0 2 0 1 0
3 0 1 3 0 2 1 6 6 7 5 2 0 2 1 6 0
3 0 1 3 0 2 2 5 7 7 2 5 0 2 2 5 0
9 0 1 3 0 2 3 1 7 7 2 6 0 2 3 1 0
3 0 1 3 0 2 3 4 7 7 2 1 0 2 3 4 0
3 0 1 3 0 7 5 1 7 7 2 4 0 7 5 1 0
3 0 3 3 0 1 5 0 0 7 5 1 0 0 0 0 0

14-я карта

30750152020002040
30330205015302050
30330216015402160
30330225015502250
30330231015602310
30330234015702340
30000151000002010
30000160000007510
30000161000001730
30520000000007710
30000000000007700
30000000000000000

15-й карт

30010770000107700
30130257772202570
30000000000000000
30000000000000000
305600000027402640
30320160772207500
30000000000000000
30010771000107710
30330750772207500
30330266075002660
30830750075100000
30760000026600000

16-й карта	30000000000000000000	20-й карта	30000000000000000000
30330257016002570		30000000000000000000	
30330263772202630		30000000000000000000	
30330173772201730		30000000000000000000	
30330274772102740		30000000000000000000	
30330751772307510		30000000000000000000	
30150751772400000		30000000000000000000	
30760173025302560		30000000000000000000	
30130257015002570		30000000000000000000	
30130263016202630		30000000000000000000	
30130274015702740		30000000000000000000	
30560163034102640		30000000000000000000	

17-й марта	21-й марта
300000000000000000	300000000000000000
30140064015001620	300000000000000000
30140050015001570	300000000000000000
30130157015001550	300000000000000000
30130162015001580	300000000000000000
30137724016201600	300000000000000000
30650150016207700	300000000000000000
30330770015707710	300000000000000000
30140077077101530	300000000000000000
30140130015201540	35001300000040010
30140114015300010	300000000000000000
30130750000100010	30520000000001600

18-я карта	30130164000101610	22-я карта	32011500120016000
30140130077100010		30000000000000000	
30130001015700010		30330100772407500	
30130165000102030		305200000000007600	
30130203016602270		3005200001200000010	
30130227016702330		30010760000107600	
30130170015002570		30000000000000000	
30130166016600010		300007600000016010	
30130233000102620		30330100772407510	
30130171016202630		30000000000000000	
30130172016702740		305200000000007600	
30002724000007510		3005200001100000010	

19-я карта	23-я карта
30560000023007520	340520000000100010
303200000031000000	300107600001076000
300000000000000000	300000000000000000
300000000000000000	300000000000000000
300000000000000000	301304200101042000
300000000000000000	301304237721042300
300000000000000000	303307517724075100
300000000000000000	307100000416000000
300000000000000000	301304100101041000
300000000000000000	301304137721041300
300000000000000000	301304150102041500
300000000000000000	301304170102041700

24-я карта 30330420010304200
30130423772104230
30330750772407500
30760000050700000
30330410010304100
30330413010404130
30330415010504150
30330417010304170
30330423010604230
30030107000001500
30160551031103100
30016000776107640

25-я карта 30050762076407610
30520000000000000
30330100772407500
300000000000007600
320560012000000010
30010760000107600
30150454011004540
30330730772407500
30760000045400000
30330454011104540
30010764076007700
32050770110607700

26-я карта 33020770120010000
30000000000000000
30020761076207630
305200000000007600
37021000110015000
340315000000000010
30010760000107600
30320000063000000
30010760011200000
30710000047700000
30560117055204460
30020760011300000

27-я карта 30567761051207560
34011500000000000
30760000051000000
36041100150000010
30020000000100010
30020001075600000
30760755051007540
30000001000007560
30000000000000000
30050756011407560
30520000000007600
30050756076300010

28-я карта 30010762000107610
32050756150000010
340111000000100010
30040001076107700
30160521750176100
30000770000407710
34011400077100010
32050001150000010
30010760000107600
30000000000000000
30010760000000000
307100000067000000

29-я карта 30000000000007550
34051500075600010
35011100000110000
34041000076107700
30160535750176100
30000770000407710
34011400077107710
35051000077112000
32010755120007550
30000000000000000
30560000065100000
30720755002707560

30-я карта 30160545750176100
31721000002707770
30160547750176100
31721500002714770
30520000044700000
30560123044704460
30770000000000000
30160000001000000
30000000000000000
30000000000000000
30000000000000000
30000000000000000
30007745000007540

31-я карта 30520000000000000
30050757011307580
30000000000000000
30000000000000000
30330100772407500
30520000000007600
30000000000000000
30010760000107600
30000000000000000
30021300076016000
30520000000000000
350020000000040000

32-я карта 30000000000000000
30130566010105660
30130571772505710
30130573012005730
30330750772407500
30710000065600000
30330566010305660
30330571012105710
30330573012205760
30000100000001500
30160617031103100
34011100000000000

33-я карта 30360000056000000
30000000000000000
30520000000007620
32010762110007620
30000000000000000
30520000000007560
30560762053007610
35006000000011000
30000000000000000
30320000060700000
30000000000000000
30000000000000000

34-я карта 30000000000000000
30000000000000000
30000000000000000
30000000000000000
36041500100000010
30030001011200000
30760000063500000
30000000000000000
30320000047600000
30520000000000000
36041500100000010
30030001011300000

35-я карта 307500000064300000
30000000000000000
30320000050000000
30007761000007560
30320000050100000
30000000000000000
30000000000000000
30000000000000000
30560000053107550
30020755075400000
30360000065700000
30060077075607560

36-я карта 30030756011600000
30360000047600000
30320000051200000
30160660750176100
30720755002707560
30160000054400000
350010000000011000
31120077066200010
3000761000007620
30320000010000000
30000000000000000
30000000000000000

37-я карта 30030756011600000
30360000047600000
30320000051100000

38-я карта 32247016725534263
"Контроль-
ная служба
программ"

Карта № 1 00000657000000001
для счета 10160000055000000
в печатях 00000476000000001
оконча- 10560117070004460
тельного 00000630000000001
результата 01600000072600000
000007000000000001
10160701750176100
10720755002707560
10160703750176100
10721100002711110
10160705750176100

Карта № 2 для счета 1 0 7 2 1 5 0 0 0 0 2 7 1 5 1 1 0
с печатью окончатель- 1 0 3 2 0 0 0 0 0 5 5 2 0 0 0 0 0
ного результата

При решении задачи на ЭВМ с помощью данной программы необходимо иметь следующие массивы исходных данных:

1. Карту с указанием m — числа строк в матрице, n — числа переменных или числа столбцов в матрице (a_{ij})

3 1 0 0 (m) | (n) | 0 0 0 0 | 0 ¹
 первый второй
 адрес адрес

2. Карты со строками матрицы (a_{ij})
(их число равно числу строк матрицы);
3. Карту с контрольной суммой строк карт матрицы (a_{ij});
4. Карту с вектором b — правой частью системы уравнений баланса масс.
5. Карту с контрольной суммой строк карты для вектора b .
6. Карту со значениями c_i для функционала свободной энергии.

Порядок ввода в машину: программа; карта размерности решаемой задачи; карты массива (a_{ij}), карта с контрольной суммой строк (a_{ij}); карты с вектором b ; карта с контрольной суммой компонент вектора b ; карты со значением контрольной суммы компонент вектора b ; карты со значениями c_i ; карта с контрольной суммой значений c_i .

Программа может работать при одноразовом вводе для расчета многих наборов значений P и T .

```

1.  'BEGIN'
2.  'PROCEDURE' WINSS(X,F,EPS,PX,PX1,B,N,A,N1,KO);
3.  'VALUE' N,N1,EPS,KO;
4.  'REAL' 'ARRAY' X,B,A; 'REAL' F,EPS; 'INTEGER' KO,N,N1;
5.  'PROCEDURE' PX,PX1;
6.  'BEGIN' 'REAL' 'ARRAY' U[1:10],Z2[1:N1],P0,X1,Z1,
7.  Y1[1:N]; 'INTEGER' M,K1,I,J,I1,J1;
8.  'REAL' 'ARRAY' Z3[1:N];
9.  'SWITCH' S:=M1,M2,M3,M4,M5,M6,M7;
10. K:=KO; PX(X,B); U[2]:=0;
11. 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N1 'DO'
12. U[2]:=U[2]+B[I]*X[I];
13. M:=PX1(X,A); 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
14. X1[I]:=-X[I]; 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N1 'DO'
15. Z2[I] =B[I]; M2:
16. I1:=1; 'GO TO' L2; M1: U[10]:=0; 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
17. 'BEGIN' Z3[I]:=-Z1[I]; 'IF' ABS(Z1[I])>U[10] 'THEN'
18. U[10]:=ABS(Z1[I]) 'END';
19. P1041(U,X);
20. 'IF' U[10]'НЕ БОЛЬШЕ' EPS 'THEN' 'GO TO' OUT;
21. U[1]:=U[2]; 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N
22. 'DO' Y1[I]:=0; K1:=0;
23. M1: 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
24. Z1[I]:=Y1[I]; I1:=3; 'GO TO' L1;
25. M3: 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N1 'DO'
26. Z2[I]:=Z2[I]+B[I]/U[10]; I1:=4; 'GO TO' L2;
27. M4: U[3]:=0; 'FOR' I:=1 'STEP' 1
28. 'UNTIL' N 'DO'
29. 'BEGIN' P0[I]:=-Z1[I]; U[3]:=U[3]+Z1[I]*Z1[I]
30. 'END';
31. U[4]:=U[3]:=SQRT(U[3]); U[7]:=-U[3]*-3;
32. 'FOR' J1:=1 'STEP' 1 'UNTIL' 3*N 'DO'
33. 'BEGIN' U[8]:=0; 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N 'DO'
34. 'BEGIN' U[8]:=-U[8]-Z1[I]*P0[I]; Z1[I]:=-P0[I]
35. 'END';
36. I1:=5; 'GO TO' L1;
37. M5: U[9]:=0; 'FOR' I:=1 'STEP' 1 'UNTIL' N1 'DO'
38. U[9]:=U[9]+Z2[I]*Z2[I];
39. 'IF' U[9]'НЕ БОЛЬШЕ' -18 'THEN' 'GO TO' M1;
    
```

```

40. U[5]:=U[8]/U[9];
41. 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
42. 'BEGIN'Z1[I]:=Y1[I]:=Y1[I]+U[5]*P0[I];
43. 'END';
44. I1:=6;'GO TO'L1;
45. M5;'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N1'DO'
46. Z2[I]:=Z2[I]+B[I]/U[10];
47. I1:=7;'GO TO'L2;
48. M7:U[3]:=0;'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
49. U[3]:=U[3]+Z1[I]*Z1[I];
50. U[3]:=SQRT(U[3]);
51. 'IF'U[3]'НЕ БОЛЬШЕ'-18'THEN''GO TO'MM1;
52. U[6]:=(U[3]/U[4])+2;U[4]:=U[3];
53. 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
54. P0[I]:=U[6]*P0[I]-Z1[I];
55. K1:=K1+1;'IF'K'НЕ БОЛЬШЕ'K1'THEN''GO TO'MM1;
56. 'IF'U[3]'НЕ БОЛЬШЕ'U[7]'THEN''GO TO'MM
57. 'END'SG;'GO TO'MM;
58. MM1:'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
59. X[I]:=X1[I]+Y1[I]*U[10];PX(X,B);
60. U[2]:=0;'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N1'DO'
61. U[2]:=U[2]+B[I]*B[I];
62. 'IF'U[2]'НЕ БОЛЬШЕ'U[1]'THEN'
63. 'BEGIN''IF'K<3*N'THEN'K:=K+1;'GO TO'MM2
64. 'END';
65. 'GO TO'MM3;
66. MM2:U[1]:=U[2];'GO TO'M;
67. L1:'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N1'DO'
68. 'BEGIN'Z2[I]:=0;'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N
69. 'DO'Z2[I]:=A[I,J]*Z1[J]+Z2[I]
70. 'END';'GO TO'S[I1];
71. L2:'FOR'J:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
72. 'BEGIN'Z1[J]:=0;'FOR'I:=1'STEP'1
73. 'UNTIL'N1'DO'Z1[J]:=Z1[J]+A[I,J]*Z2[I]
74. 'END';'GO TO'S[I1];
75. MM3:U[9]:=0;'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
76. U[9]:=U[9]+Z3[I]*Y1[I]*U[10];
77. MM4:U[5]:=-U[9]/(U[2]-U[1]-2*U[9]);
78. 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
79. X1:=X1[I]+U[5]*Y1[I]*U[10];
80. PX(X,B);U[2]:=0;
81. 'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'N1'DO'

```

```

82. U[2]:=U[2]+B[I]*B[I];
83. 'IF'U[1]<U[2]'THEN''GO TO'MM4;
84. 'IF'K=1'THEN''GO TO'MM2;
85. K:=K-1;'GO TO'MM2;
86. OUT:F:=U[2];
87. 'END';
88. 'PROCEDURE'FUNC(X,B);'ARRAY'X,B;
89. 'BEGIN''INTEGER'K,M;'REAL'C,D;
90. C:=0;'FOR'K:=1'STEP'1'UNTIL'9'DO'
91. C:=C+EXP(X[K]);B[1]:=C-1;
92. B[2]:=-X[1]+X[2]-X[4]+X[5]+0.6863*0;
93. B[3]:=-4*X[1]+2*X[2]-X[4]+X[8]+0.9330*0;
94. B[4]:=-4*X[1]-4*X[2]+2*X[3]-X[7]+13.5770*0;
95. B[5]:=3*X[1]-2*X[2]+X[3]-X[6]+10.1197*0;
96. B[6]:=X[2]-X[4]-X[6]+X[9]+1.9127*0;
97. B[7]:=-01*EXP(X[1])-01*EXP(X[2])+EXP(X[4])
98. +EXP(X[5])-01*EXP(X[6])+0.9616*EXP(X[8])+EXP(X[9]);
99. B[8]:=-02*EXP(X[1])-03*EXP(X[2])+2*EXP
100. (X[3])+2*EXP(X[4])+EXP(X[5])-02*EXP
101. (X[6])-2*02*EXP(X[8])+EXP(X[9]);
102. B[9]:=-04*EXP(X[1])-04*EXP(X[2])+EXP(X[3])
103. +0.993*EXP(X[6])+2*EXP(X[7])-2*04*
104. EXP(X[8])+EXP(X[9])'END';
105. 'PROCEDURE'GRAD(X,A);'ARRAY'X,A;
106. 'BEGIN''INTEGER'M;
107. 'FOR'M:=1'STEP'1'UNTIL'9'DO'
108. A[1,M]:=EXP(X[M]);
109. A[2,1]:=A[2,4]:=-1;A[2,2]:=A[2,5]:=1;
110. 'FOR'M:=3,6,7,8,9'DO'A[2,M]:=0;
111. A[3,1]:=-4;A[3,2]:=2;A[3,4]:=-1;A[3,8]:=1;
112. 'FOR'M:=3,5,6,7,9'DO'A[3,M]:=0;
113. A[4,1]:=4;A[4,2]:=-4;A[4,3]:=2;A[4,7]:=-1;
114. 'FOR'M:=4,5,6,8,9'DO'A[4,M]:=0;
115. A[5,1]:=3;A[5,2]:=-2;A[5,3]:=1;A[5,6]:=-1;
116. 'FOR'M:=4,5,7,8,9'DO'A[5,M]:=0;
117. A[6,2]:=A[6,9]:=1;A[6,4]:=A[6,6]:=-1;
118. 'FOR'M:=1,3,5,7,8'DO'A[6,M]:=0;
119. A[7,1]:=-01*A[1,1];A[7,2]:=-01*A[1,2];
120. A[7,3]:=A[7,7]:=0;
121. A[7,4]:=A[1,4];A[7,5]:=A[1,5];
122. A[7,6]:=-01*A[1,6];A[7,8]:=0.9616*A[1,8];
123. A[7,9]:=A[1,9];

```

```

124.  A[8,1]:=G2*A[1,1];A[8,3]:=2*A[1,3];
125.  A[8,2]:=-G3*A[1,2];
126.  A[8,4]:=2*A[1,4];A[8,5]:=A[1,5];
127.  A[8,6]:=-G2*A[1,6];A[8,8]:=-2*G2*A[1,8];
128.  A[8,7]:=0;A[8,9]:=A[1,9];
129.  A[9,1]:=-G4*A[1,1];A[9,2]:=-G4*A[1,2];
130.  A[9,3]:=A[1,3];A[9,6]:=0.993*A[1,6];
131.  A[9,7]:=2*A[1,7];A[9,8]:=-2*G4*A[1,8];
132.  A[9,9]:=A[1,9];A[9,4]:=A[9,5]:=0*END';
133.  'REAL'F,G,G1,G2,G3,G4;'ARRAY'X[1:9],
134.  A[1:9,1:9];'INTEGER'I;
135.  'ARRAY'B[1:9];
136.  G:=LN(10);G1:=0.016;G2:=1.030;
137.  G3:=0.030;G4:=0.007;
138.  P0042(X);
139.  'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'9'DO'
140.  X[I]:=LN(X[I]);
141.  MINSS(X,F,-8,FUNC,GRAD,B,A,9,9,1);
142.  P1041(F,X);
143.  'FOR'I:=1'STEP'1'UNTIL'9'DO'
144.  X[I]:=EXP(X[I]);P1041(X);
145.  'END';STOP

```

Приложение 2.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЛЕТУЧЕСТИ ВОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР
20 - 1000°C И ДАВЛЕНИЙ ДО 10 КБАР ПО БЭРНЕМУ,
ХОЛЛОВЭЮ И ДЭВИСУ (BURNHAM ET AL., 1968)

t°C	Давление, бар							
	100	200	300	400	500	600	700	800
20	0,005	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
40	0,006	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000
60	0,007	0,004	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001
80	0,010	0,005	0,004	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002
100	0,016	0,008	0,006	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003
120	0,025	0,013	0,009	0,007	0,006	0,005	0,005	0,004
140	0,042	0,022	0,015	0,012	0,010	0,009	0,008	0,007
160	0,067	0,035	0,025	0,019	0,016	0,014	0,013	0,012
180	0,103	0,054	0,038	0,030	0,025	0,022	0,020	0,018
200	0,153	0,081	0,057	0,045	0,038	0,033	0,030	0,027
220	0,220	0,116	0,081	0,064	0,054	0,047	0,042	0,039
240	0,306	0,161	0,113	0,089	0,075	0,065	0,059	0,054
260	0,411	0,216	0,152	0,119	0,100	0,088	0,079	0,072
280	0,537	0,282	0,198	0,156	0,131	0,114	0,103	0,094
300	0,682	0,360	0,252	0,199	0,167	0,146	0,131	0,120
320	0,788	0,445	0,313	0,246	0,206	0,181	0,163	0,150
340	0,817	0,542	0,381	0,300	0,253	0,222	0,199	0,182
360	0,836	0,640	0,453	0,358	0,302	0,264	0,238	0,219
380	0,855	0,703	0,528	0,420	0,355	0,311	0,280	0,257
400	0,873	0,738	0,599	0,481	0,409	0,359	0,325	0,299
420	0,888	0,768	0,653	0,542	0,463	0,409	0,370	0,340
440	0,898	0,794	0,694	0,595	0,517	0,460	0,417	0,384
460	0,911	0,816	0,726	0,641	0,565	0,506	0,462	0,427
480	0,920	0,835	0,753	0,677	0,609	0,551	0,505	0,469
500	0,929	0,851	0,779	0,711	0,647	0,593	0,548	0,512
520	0,937	0,867	0,802	0,739	0,681	0,631	0,588	0,551
540	0,941	0,879	0,819	0,763	0,711	0,665	0,622	0,587
560	0,948	0,891	0,836	0,786	0,739	0,695	0,657	0,623
580	0,951	0,898	0,849	0,804	0,762	0,721	0,684	0,653
600	0,955	0,908	0,864	0,821	0,781	0,744	0,712	0,683
620	0,961	0,917	0,876	0,836	0,803	0,767	0,738	0,708
640	0,965	0,924	0,887	0,854	0,821	0,790	0,760	0,734
660	0,968	0,930	0,895	0,864	0,834	0,806	0,780	0,757
680	0,971	0,937	0,906	0,878	0,849	0,824	0,799	0,777
700	0,974	0,944	0,915	0,888	0,864	0,840	0,816	0,797
720	0,977	0,949	0,923	0,899	0,875	0,853	0,833	0,815
740	0,979	0,954	0,930	0,907	0,887	0,865	0,850	0,830
760	0,983	0,958	0,935	0,915	0,896	0,878	0,862	0,847
780	0,984	0,961	0,938	0,921	0,904	0,885	0,872	0,858
800	0,985	0,966	0,947	0,928	0,913	0,899	0,885	0,872

t°C	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
80	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
100	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
120	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003
140	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
160	0,011	0,010	0,010	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009
180	0,017	0,016	0,015	0,015	0,014	0,014	0,014	0,014
200	0,025	0,024	0,023	0,022	0,021	0,021	0,020	0,020
220	0,036	0,034	0,033	0,031	0,030	0,030	0,029	0,028
240	0,050	0,047	0,045	0,043	0,042	0,041	0,040	0,039
260	0,067	0,064	0,061	0,058	0,056	0,055	0,053	0,052
280	0,088	0,083	0,079	0,076	0,073	0,071	0,069	0,068
300	0,112	0,105	0,100	0,096	0,093	0,090	0,088	0,086
320	0,140	0,131	0,125	0,120	0,115	0,112	0,109	0,107
340	0,170	0,160	0,152	0,146	0,141	0,137	0,133	0,130
360	0,204	0,192	0,182	0,175	0,168	0,163	0,159	0,156
380	0,240	0,226	0,215	0,206	0,199	0,193	0,188	0,184
400	0,279	0,263	0,250	0,240	0,231	0,224	0,219	0,214
420	0,318	0,301	0,286	0,275	0,265	0,257	0,251	0,245
440	0,359	0,340	0,324	0,311	0,300	0,291	0,284	0,278
460	0,400	0,379	0,362	0,348	0,336	0,326	0,318	0,311
480	0,441	0,419	0,400	0,385	0,372	0,362	0,353	0,345
500	0,482	0,459	0,440	0,423	0,410	0,399	0,389	0,381
520	0,521	0,498	0,477	0,461	0,448	0,434	0,424	0,416
540	0,558	0,533	0,512	0,495	0,480	0,468	0,458	0,449
560	0,593	0,570	0,549	0,532	0,517	0,504	0,493	0,484
580	0,625	0,601	0,581	0,563	0,549	0,536	0,525	0,516
600	0,657	0,632	0,612	0,595	0,580	0,567	0,557	0,547
620	0,686	0,662	0,643	0,626	0,611	0,599	0,588	0,579
640	0,711	0,690	0,672	0,656	0,642	0,629	0,619	0,610
660	0,734	0,716	0,698	0,683	0,669	0,657	0,647	0,639
680	0,757	0,739	0,722	0,708	0,695	0,684	0,674	0,666
700	0,777	0,762	0,746	0,733	0,720	0,710	0,700	0,692
720	0,798	0,781	0,767	0,754	0,743	0,733	0,724	0,717
740	0,816	0,800	0,787	0,775	0,764	0,755	0,747	0,740
760	0,830	0,819	0,807	0,796	0,786	0,778	0,770	0,764
780	0,845	0,831	0,820	0,810	0,801	0,793	0,786	0,781
800	0,859	0,848	0,838	0,829	0,821	0,814	0,807	0,802
820	-	0,861	0,852	0,844	0,837	0,830	0,824	0,820
840	-	0,874	0,866	0,858	0,852	0,846	0,841	0,837
860	-	0,885	0,877	0,871	0,865	0,860	0,856	0,852
880	-	0,895	0,889	0,883	0,878	0,873	0,870	0,867
900	-	0,905	0,900	0,895	0,890	0,886	0,883	0,880
920	-	0,913	0,908	0,904	0,900	0,897	0,894	0,892
940	-	0,921	0,917	0,913	0,910	0,907	0,904	0,903
960	-	0,928	0,924	0,921	0,918	0,915	0,913	0,912
980	-	0,935	0,931	0,928	0,926	0,924	0,922	0,921
1000	-	0,940	0,937	0,935	0,933	0,931	0,930	0,930

t°C	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
80	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
100	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
120	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
140	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
160	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009
180	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013
200	0,020	0,020	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019
220	0,028	0,028	0,028	0,027	0,027	0,027	0,027	0,027
240	0,039	0,038	0,038	0,038	0,037	0,037	0,037	0,037
260	0,051	0,051	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050
280	0,067	0,066	0,066	0,065	0,064	0,064	0,064	0,064
300	0,085	0,083	0,083	0,082	0,081	0,081	0,081	0,081
320	0,105	0,104	0,102	0,101	0,101	0,100	0,100	0,100
340	0,128	0,126	0,125	0,123	0,122	0,122	0,121	0,121
360	0,153	0,151	0,149	0,147	0,146	0,145	0,145	0,144
380	0,180	0,178	0,175	0,174	0,172	0,171	0,170	0,170
400	0,210	0,207	0,204	0,202	0,200	0,199	0,198	0,197
420	0,241	0,237	0,234	0,232	0,230	0,228	0,227	0,226
440	0,273	0,268	0,265	0,262	0,260	0,258	0,257	0,256
460	0,306	0,301	0,297	0,294	0,292	0,290	0,288	0,287
480	0,339	0,334	0,330	0,326	0,324	0,322	0,320	0,319
500	0,375	0,369	0,364	0,361	0,358	0,355	0,353	0,352
520	0,409	0,403	0,398	0,394	0,391	0,388	0,386	0,385
540	0,442	0,436	0,431	0,426	0,422	0,420	0,418	0,416
560	0,477	0,470	0,465	0,461	0,456	0,453	0,451	0,450
580	0,508	0,502	0,496	0,492	0,487	0,484	0,482	0,480
600	0,540	0,533	0,528	0,523	0,518	0,515	0,513	0,511
620	0,571	0,565	0,559	0,555	0,549	0,546	0,544	0,542
640	0,602	0,596	0,590	0,586	0,580	0,577	0,575	0,573
660	0,631	0,625	0,620	0,615	0,609	0,606	0,604	0,603
680	0,658	0,652	0,647	0,643	0,637	0,635	0,633	0,631
700	0,686	0,680	0,675	0,671	0,666	0,663	0,661	0,660
720	0,710	0,705	0,700	0,697	0,692	0,689	0,688	0,687
740	0,734	0,729	0,725	0,721	0,717	0,715	0,714	0,713
760	0,758	0,753	0,750	0,747	0,743	0,742	0,740	0,740
780	0,775	0,771	0,768	0,765	0,763	0,761	0,761	0,760
800	0,797	0,794	0,791	0,788	0,787	0,786	0,785	0,785
820	0,816	0,812	0,810	0,808	0,807	0,806	0,806	0,806
840	0,833	0,830	0,828	0,826	0,826	0,826	0,826	0,826
860	0,849	0,847	0,845	0,844	0,844	0,843	0,844	0,845
880	0,864	0,862	0,861	0,860	0,860	0,860	0,861	0,862
900	0,878	0,876	0,875	0,875	0,875	0,876	0,877	0,878
920	0,890	0,889	0,888	0,888	0,888	0,889	0,891	0,892
940	0,901	0,901	0,900	0,901	0,901	0,903	0,904	0,906
960	0,911	0,911	0,911	0,912	0,913	0,914	0,916	0,918
980	0,921	0,921	0,921	0,922	0,924	0,925	0,928	0,930
1000	0,930	0,930	0,931	0,932	0,934	0,936	0,939	0,941

t°C	2500	2600	2700	2800	2900	3000	3100	3200
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
80	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
100	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
120	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004
140	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
160	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,010
180	0,013	0,013	0,014	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015
200	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,021	0,021	0,021
220	0,028	0,028	0,028	0,028	0,028	0,029	0,029	0,029
240	0,038	0,038	0,038	0,038	0,039	0,039	0,039	0,040
260	0,050	0,050	0,050	0,051	0,051	0,051	0,052	0,052
280	0,064	0,064	0,065	0,065	0,065	0,066	0,066	0,067
300	0,081	0,081	0,081	0,082	0,082	0,083	0,083	0,084
320	0,100	0,100	0,100	0,101	0,101	0,102	0,103	0,104
340	0,121	0,121	0,122	0,122	0,123	0,123	0,124	0,125
360	0,144	0,144	0,145	0,145	0,146	0,146	0,147	0,148
380	0,170	0,170	0,170	0,170	0,171	0,172	0,173	0,174
400	0,197	0,197	0,197	0,198	0,198	0,199	0,200	0,201
420	0,226	0,226	0,226	0,226	0,227	0,228	0,229	0,230
440	0,256	0,255	0,255	0,256	0,256	0,257	0,258	0,260
460	0,287	0,286	0,286	0,287	0,287	0,288	0,289	0,291
480	0,318	0,318	0,318	0,318	0,319	0,319	0,321	0,322
500	0,351	0,351	0,351	0,351	0,352	0,353	0,354	0,355
520	0,384	0,383	0,383	0,384	0,384	0,385	0,387	0,388
540	0,415	0,414	0,414	0,415	0,415	0,416	0,418	0,419
560	0,449	0,448	0,448	0,448	0,449	0,450	0,451	0,453
580	0,479	0,479	0,478	0,479	0,480	0,481	0,482	0,484
600	0,510	0,509	0,509	0,510	0,511	0,512	0,513	0,515
620	0,541	0,541	0,541	0,541	0,542	0,543	0,545	0,547
640	0,572	0,572	0,572	0,573	0,574	0,575	0,577	0,579
660	0,602	0,602	0,602	0,603	0,604	0,605	0,607	0,609
680	0,631	0,631	0,631	0,632	0,633	0,634	0,636	0,639
700	0,660	0,660	0,660	0,661	0,662	0,664	0,666	0,669
720	0,687	0,687	0,687	0,688	0,690	0,692	0,694	0,696
740	0,713	0,713	0,714	0,715	0,717	0,719	0,721	0,724
760	0,740	0,741	0,741	0,743	0,745	0,747	0,750	0,752
780	0,761	0,761	0,762	0,764	0,766	0,768	0,771	0,774
800	0,786	0,787	0,788	0,790	0,792	0,795	0,798	0,801
820	0,807	0,808	0,810	0,812	0,814	0,817	0,820	0,824
840	0,827	0,829	0,831	0,833	0,836	0,839	0,842	0,846
860	0,846	0,848	0,850	0,852	0,855	0,858	0,862	0,866
880	0,864	0,865	0,868	0,871	0,874	0,877	0,881	0,885
900	0,880	0,882	0,885	0,888	0,891	0,895	0,899	0,903
920	0,895	0,897	0,900	0,903	0,907	0,910	0,915	0,919
940	0,909	0,911	0,914	0,918	0,922	0,926	0,930	0,934
960	0,921	0,924	0,927	0,931	0,935	0,939	0,943	0,948
980	0,933	0,936	0,940	0,944	0,948	0,952	0,957	0,961
1000	0,945	0,948	0,952	0,956	0,960	0,964	0,969	0,974

t°C	3300	3400	3500	3600	3700	3800	3900	4000
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
80	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
100	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003
120	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
140	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007
160	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,011	0,011	0,011
180	0,015	0,015	0,015	0,016	0,016	0,016	0,016	0,017
200	0,021	0,022	0,022	0,022	0,023	0,023	0,024	0,024
220	0,030	0,030	0,031	0,031	0,032	0,032	0,033	0,033
240	0,040	0,041	0,041	0,042	0,043	0,043	0,044	0,045
260	0,053	0,054	0,054	0,055	0,056	0,057	0,057	0,058
280	0,068	0,069	0,069	0,070	0,071	0,072	0,073	0,074
300	0,085	0,086	0,087	0,088	0,089	0,090	0,091	0,092
320	0,104	0,105	0,106	0,108	0,109	0,110	0,112	0,113
340	0,126	0,127	0,128	0,130	0,131	0,133	0,134	0,136
360	0,149	0,151	0,152	0,153	0,155	0,157	0,159	0,160
380	0,175	0,176	0,178	0,179	0,181	0,183	0,185	0,187
400	0,203	0,204	0,206	0,207	0,209	0,211	0,213	0,216
420	0,231	0,233	0,235	0,237	0,239	0,241	0,243	0,246
440	0,261	0,263	0,265	0,267	0,269	0,271	0,274	0,276
460	0,292	0,294	0,296	0,298	0,301	0,303	0,306	0,309
480	0,324	0,326	0,328	0,330	0,332	0,335	0,338	0,341
500	0,357	0,359	0,361	0,364	0,366	0,369	0,372	0,376
520	0,390	0,392	0,394	0,397	0,400	0,403	0,406	0,409
540	0,421	0,423	0,426	0,429	0,431	0,435	0,438	0,442
560	0,455	0,457	0,460	0,463	0,466	0,469	0,473	0,477
580	0,486	0,488	0,491	0,494	0,497	0,501	0,504	0,508
600	0,517	0,520	0,523	0,526	0,529	0,533	0,536	0,540
620	0,549	0,552	0,555	0,558	0,562	0,565	0,569	0,573
640	0,581	0,584	0,587	0,590	0,594	0,598	0,602	0,606
660	0,612	0,615	0,618	0,621	0,625	0,629	0,633	0,638
680	0,641	0,644	0,648	0,651	0,655	0,659	0,664	0,668
700	0,671	0,675	0,678	0,682	0,686	0,690	0,695	0,700
720	0,699	0,703	0,706	0,710	0,714	0,719	0,724	0,729
740	0,727	0,730	0,734	0,738	0,743	0,747	0,752	0,757
760	0,756	0,759	0,763	0,767	0,772	0,777	0,782	0,787
780	0,778	0,782	0,786	0,790	0,795	0,800	0,805	0,810
800	0,805	0,808	0,813	0,817	0,822	0,827	0,833	0,838
820	0,828	0,832	0,836	0,841	0,846	0,851	0,857	0,863
840	0,850	0,854	0,859	0,864	0,869	0,874	0,880	0,886
860	0,870	0,875	0,879	0,884	0,890	0,895	0,901	0,907
880	0,889	0,894	0,899	0,904	0,910	0,915	0,921	0,928
900	0,907	0,912	0,917	0,923	0,928	0,934	0,940	0,947
920	0,924	0,929	0,934	0,939	0,945	0,951	0,957	0,964
940	0,939	0,944	0,950	0,955	0,961	0,967	0,974	0,980
960	0,953	0,958	0,964	0,969	0,975	0,981	0,988	0,994
980	0,966	0,972	0,977	0,983	0,989	0,995	1,001	1,008
1000	0,979	0,984	0,990	0,995	1,001	1,007	1,013	1,020

t°C	4100	4200	4300	4400	4500	4600	4700	4800
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
80	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
100	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
120	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
140	0,007	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009
160	0,011	0,012	0,012	0,012	0,013	0,013	0,013	0,014
180	0,017	0,017	0,018	0,018	0,019	0,019	0,020	0,020
200	0,024	0,025	0,025	0,026	0,027	0,027	0,028	0,028
220	0,034	0,035	0,035	0,036	0,037	0,037	0,038	0,039
240	0,045	0,046	0,047	0,048	0,049	0,050	0,051	0,052
260	0,059	0,060	0,061	0,062	0,064	0,065	0,066	0,067
280	0,075	0,077	0,078	0,079	0,081	0,082	0,083	0,085
300	0,094	0,095	0,097	0,098	0,100	0,102	0,103	0,105
320	0,115	0,116	0,118	0,120	0,122	0,124	0,126	0,128
340	0,138	0,139	0,141	0,143	0,146	0,148	0,150	0,152
360	0,162	0,164	0,167	0,169	0,171	0,174	0,176	0,179
380	0,189	0,192	0,194	0,197	0,199	0,202	0,205	0,208
400	0,218	0,221	0,223	0,226	0,229	0,232	0,235	0,239
420	0,248	0,251	0,254	0,257	0,260	0,264	0,267	0,271
440	0,279	0,282	0,285	0,289	0,292	0,296	0,299	0,303
460	0,312	0,315	0,318	0,322	0,325	0,329	0,333	0,337
480	0,344	0,348	0,351	0,355	0,359	0,363	0,367	0,372
500	0,379	0,383	0,387	0,390	0,395	0,399	0,404	0,408
520	0,413	0,417	0,421	0,425	0,430	0,434	0,439	0,444
540	0,445	0,449	0,454	0,458	0,463	0,467	0,472	0,478
560	0,481	0,485	0,489	0,494	0,499	0,504	0,509	0,514
580	0,512	0,517	0,521	0,526	0,531	0,536	0,542	0,548
600	0,545	0,549	0,554	0,559	0,564	0,570	0,575	0,581
620	0,578	0,583	0,588	0,593	0,598	0,604	0,610	0,616
640	0,611	0,616	0,621	0,626	0,632	0,638	0,644	0,650
660	0,643	0,648	0,653	0,659	0,664	0,670	0,677	0,683
680	0,673	0,679	0,684	0,690	0,696	0,702	0,708	0,713
700	0,705	0,710	0,716	0,722	0,728	0,734	0,741	0,748
720	0,734	0,740	0,745	0,751	0,758	0,764	0,771	0,778
740	0,763	0,768	0,774	0,781	0,787	0,794	0,801	0,808
760	0,793	0,799	0,805	0,811	0,818	0,825	0,832	0,839
780	0,816	0,822	0,828	0,835	0,842	0,849	0,856	0,864
800	0,844	0,850	0,857	0,864	0,871	0,878	0,885	0,893
820	0,869	0,875	0,882	0,888	0,896	0,903	0,911	0,918
840	0,892	0,899	0,905	0,912	0,920	0,927	0,935	0,943
860	0,914	0,920	0,927	0,934	0,942	0,949	0,957	0,965
880	0,934	0,941	0,948	0,955	0,963	0,970	0,978	0,987
900	0,953	0,960	0,967	0,975	0,982	0,990	0,998	1,006
920	0,971	0,978	0,985	0,992	1,000	1,008	1,016	1,024
940	0,987	0,994	1,001	1,009	1,016	1,024	1,032	1,041
960	1,001	1,008	1,015	1,023	1,030	1,038	1,046	1,055
980	1,015	1,022	1,029	1,036	1,044	1,051	1,060	1,068
1000	1,027	1,033	1,041	1,048	1,055	1,063	1,071	1,079

t°C	4900	5000	5100	5200	5300	5400	5500	5600
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
80	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
100	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
120	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007
140	0,009	0,009	0,010	0,010	0,010	0,010	0,011	0,011
160	0,014	0,014	0,015	0,015	0,015	0,016	0,016	0,017
180	0,021	0,021	0,022	0,022	0,023	0,023	0,024	0,025
200	0,029	0,030	0,030	0,031	0,032	0,033	0,034	0,034
220	0,040	0,041	0,042	0,043	0,044	0,045	0,046	0,047
240	0,053	0,054	0,055	0,057	0,058	0,059	0,060	0,062
260	0,069	0,070	0,071	0,073	0,074	0,076	0,078	0,079
280	0,087	0,088	0,090	0,092	0,093	0,095	0,097	0,099
300	0,107	0,109	0,111	0,113	0,115	0,117	0,120	0,122
320	0,130	0,132	0,134	0,137	0,139	0,142	0,144	0,147
340	0,155	0,157	0,160	0,163	0,166	0,168	0,171	0,175
360	0,182	0,185	0,188	0,191	0,194	0,197	0,200	0,204
380	0,211	0,214	0,217	0,221	0,224	0,228	0,232	0,235
400	0,242	0,245	0,249	0,253	0,257	0,261	0,265	0,269
420	0,274	0,278	0,282	0,286	0,290	0,295	0,299	0,304
440	0,307	0,311	0,316	0,320	0,325	0,329	0,334	0,339
460	0,342	0,346	0,351	0,356	0,360	0,366	0,371	0,376
480	0,376	0,381	0,386	0,391	0,396	0,402	0,407	0,413
500	0,413	0,418	0,423	0,429	0,434	0,440	0,446	0,452
520	0,449	0,454	0,460	0,465	0,471	0,477	0,484	0,490
540	0,483	0,489	0,494	0,500	0,506	0,513	0,519	0,526
560	0,520	0,526	0,532	0,538	0,545	0,551	0,558	0,565
580	0,553	0,559	0,566	0,572	0,579	0,586	0,593	0,600
600	0,587	0,594	0,600	0,607	0,614	0,621	0,628	0,636
620	0,622	0,629	0,635	0,642	0,649	0,657	0,664	0,672
640	0,657	0,663	0,670	0,678	0,685	0,692	0,700	0,708
660	0,690	0,697	0,704	0,711	0,719	0,727	0,735	0,743
680	0,722	0,729	0,738	0,744	0,752	0,760	0,768	0,777
700	0,755	0,762	0,770	0,777	0,785	0,794	0,802	0,811
720	0,785	0,793	0,801	0,809	0,817	0,825	0,834	0,843
740	0,815	0,823	0,831	0,839	0,848	0,856	0,865	0,874
760	0,847	0,855	0,863	0,871	0,880	0,889	0,898	0,907
780	0,871	0,879	0,887	0,896	0,905	0,914	0,923	0,932
800	0,901	0,909	0,917	0,926	0,935	0,944	0,953	0,963
820	0,926	0,935	0,943	0,952	0,961	0,970	0,980	0,989
840	0,951	0,959	0,968	0,977	0,986	0,996	1,005	1,015
860	0,974	0,982	0,991	1,000	1,009	1,019	1,028	1,038
880	0,995	1,004	0,013	1,022	1,031	1,041	1,050	1,060
900	1,015	1,024	1,033	1,042	1,051	1,061	1,071	1,081
920	1,033	1,041	1,050	1,060	1,069	1,079	1,089	1,099
940	1,049	1,058	1,067	1,076	1,086	1,095	1,105	1,115
960	1,063	1,072	1,081	1,090	1,100	1,109	1,119	1,129
980	1,078	1,085	1,094	1,103	1,112	1,122	1,132	1,142
1000	1,087	1,096	1,104	1,113	1,123	1,132	1,142	1,152

°C	5700	5800	5900	6000	6100	6200	6300	6400
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
60	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
80	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
100	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
120	0,007	0,007	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009
140	0,011	0,012	0,012	0,012	0,013	0,013	0,014	0,014
160	0,017	0,018	0,018	0,019	0,019	0,020	0,021	0,021
180	0,025	0,026	0,027	0,027	0,028	0,029	0,030	0,031
200	0,035	0,036	0,037	0,038	0,039	0,040	0,041	0,042
220	0,048	0,049	0,050	0,052	0,053	0,054	0,056	0,057
240	0,063	0,065	0,066	0,068	0,069	0,071	0,073	0,074
260	0,081	0,083	0,085	0,087	0,089	0,091	0,093	0,095
280	0,101	0,103	0,106	0,108	0,110	0,113	0,115	0,118
300	0,124	0,127	0,129	0,132	0,135	0,138	0,141	0,144
320	0,150	0,153	0,156	0,159	0,162	0,165	0,169	0,172
340	0,178	0,181	0,184	0,188	0,191	0,195	0,199	0,203
360	0,207	0,211	0,215	0,219	0,223	0,227	0,231	0,236
380	0,239	0,244	0,248	0,252	0,257	0,261	0,266	0,271
400	0,273	0,278	0,283	0,287	0,292	0,297	0,302	0,308
420	0,309	0,314	0,319	0,324	0,329	0,335	0,340	0,346
440	0,344	0,350	0,355	0,361	0,367	0,372	0,378	0,385
460	0,382	0,387	0,393	0,399	0,405	0,412	0,418	0,425
480	0,419	0,425	0,431	0,437	0,444	0,451	0,458	0,465
500	0,458	0,465	0,471	0,478	0,485	0,492	0,499	0,507
520	0,497	0,503	0,510	0,517	0,525	0,532	0,540	0,548
540	0,533	0,540	0,547	0,555	0,562	0,570	0,578	0,586
560	0,572	0,580	0,587	0,595	0,603	0,611	0,619	0,628
580	0,608	0,615	0,623	0,631	0,639	0,648	0,657	0,665
600	0,643	0,651	0,659	0,668	0,676	0,685	0,694	0,703
620	0,680	0,688	0,697	0,705	0,714	0,723	0,732	0,742
640	0,717	0,725	0,734	0,743	0,752	0,761	0,771	0,780
660	0,751	0,760	0,769	0,778	0,788	0,797	0,807	0,817
680	0,785	0,794	0,803	0,813	0,822	0,832	0,842	0,852
700	0,820	0,829	0,838	0,848	0,858	0,868	0,878	0,888
720	0,852	0,861	0,871	0,880	0,890	0,901	0,911	0,922
740	0,883	0,893	0,903	0,912	0,923	0,933	0,944	0,955
760	0,916	0,926	0,936	0,946	0,957	0,967	0,978	0,989
780	0,942	0,952	0,962	0,972	0,982	0,993	1,004	1,015
800	0,973	0,983	0,993	1,004	1,014	1,025	1,036	1,048
820	0,999	1,010	1,020	1,031	1,041	1,053	1,064	1,075
840	1,023	1,035	1,046	1,057	1,068	1,079	1,090	1,102
860	1,049	1,059	1,070	1,080	1,091	1,103	1,114	1,126
880	1,071	1,081	1,092	1,103	1,114	1,125	1,137	1,149
900	1,091	1,102	1,113	1,124	1,135	1,146	1,158	1,170
920	1,109	1,120	1,131	1,142	1,153	1,164	1,176	1,188
940	1,126	1,136	1,147	1,158	1,169	1,181	1,193	1,205
960	1,139	1,150	1,161	1,172	1,183	1,194	1,206	1,218
980	1,152	1,162	1,173	1,184	1,195	1,206	1,218	1,230
1000	1,162	1,172	1,183	1,193	1,204	1,216	1,227	1,239

°C	6500	6600	6700	6800	6900	7000	7100	7200
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
60	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
80	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004
100	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007
120	0,009	0,009	0,010	0,010	0,010	0,011	0,011	0,012
140	0,014	0,015	0,015	0,016	0,016	0,017	0,018	0,018
160	0,022	0,022	0,023	0,024	0,025	0,025	0,026	0,027
180	0,031	0,032	0,033	0,034	0,035	0,036	0,037	0,038
200	0,044	0,045	0,046	0,047	0,049	0,050	0,051	0,053
220	0,059	0,060	0,062	0,063	0,065	0,067	0,068	0,070
240	0,076	0,078	0,080	0,082	0,084	0,086	0,089	0,091
260	0,097	0,099	0,102	0,104	0,107	0,109	0,112	0,115
280	0,120	0,123	0,126	0,129	0,132	0,135	0,138	0,141
300	0,147	0,150	0,153	0,156	0,160	0,163	0,167	0,171
320	0,176	0,179	0,183	0,187	0,191	0,195	0,199	0,203
340	0,207	0,211	0,215	0,220	0,224	0,229	0,233	0,238
360	0,240	0,245	0,249	0,254	0,259	0,264	0,270	0,275
380	0,276	0,281	0,286	0,291	0,297	0,303	0,308	0,314
400	0,313	0,318	0,325	0,330	0,336	0,343	0,349	0,356
420	0,352	0,358	0,364	0,371	0,377	0,384	0,391	0,398
440	0,391	0,398	0,404	0,411	0,418	0,425	0,433	0,440
460	0,432	0,439	0,446	0,453	0,461	0,468	0,476	0,484
480	0,472	0,479	0,487	0,495	0,503	0,511	0,519	0,528
500	0,515	0,523	0,531	0,539	0,547	0,556	0,565	0,574
520	0,556	0,564	0,573	0,581	0,590	0,599	0,609	0,618
540	0,595	0,603	0,612	0,621	0,630	0,640	0,650	0,659
560	0,637	0,646	0,655	0,665	0,674	0,684	0,694	0,704
580	0,675	0,684	0,693	0,703	0,713	0,723	0,734	0,744
600	0,713	0,722	0,732	0,742	0,752	0,763	0,774	0,784
620	0,752	0,762	0,772	0,782	0,793	0,803	0,814	0,826
640	0,790	0,800	0,811	0,822	0,832	0,844	0,855	0,866
660	0,827	0,838	0,848	0,859	0,870	0,882	0,893	0,905
680	0,863	0,873	0,884	0,895	0,907	0,918	0,930	0,942
700	0,899	0,910	0,921	0,933	0,944	0,956	0,968	0,980
720	0,933	0,944	0,955	0,967	0,979	0,991	1,003	1,016
740	0,966	0,977	0,989	1,000	1,013	1,025	1,037	1,050
760	1,001	1,012	1,024	1,036	1,048	1,061	1,074	1,086
780	1,027	1,039	1,050	1,063	1,075	1,088	1,100	1,113
800	1,059	1,071	1,083	1,096	1,108	1,121	1,134	1,147
820	1,087	1,099	1,111	1,124	1,137	1,149	1,163	1,176
840	1,114	1,126	1,138	1,151	1,164	1,177	1,190	1,203
860	1,138	1,150	1,163	1,175	1,188	1,201	1,215	1,228
880	1,161	1,173	1,186	1,198	1,211	1,225	1,238	1,252
900	1,182	1,194	1,207	1,220	1,233	1,246	1,260	1,273
920	1,200	1,213	1,225	1,238	1,251	1,264	1,278	1,292
940	1,217	1,229	1,242	1,255	1,268	1,281	1,295	1,308
960	1,230	1,243	1,255	1,268	1,281	1,294	1,308	1,322
980	1,242	1,254	1,267	1,280	1,293	1,306	1,319	1,333
1000	1,251	1,263	1,276	1,288	1,301	1,315	1,328	1,342

t°C	7300	7400	7500	7600	7700	7800	7900	8000
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
60	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
80	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
100	0,007	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009
120	0,012	0,012	0,013	0,013	0,014	0,014	0,015	0,015
140	0,019	0,019	0,020	0,021	0,021	0,022	0,023	0,024
160	0,028	0,029	0,030	0,030	0,031	0,032	0,034	0,035
180	0,040	0,041	0,042	0,043	0,045	0,046	0,047	0,049
200	0,054	0,056	0,057	0,059	0,061	0,062	0,064	0,066
220	0,072	0,074	0,076	0,078	0,080	0,082	0,085	0,087
240	0,093	0,096	0,098	0,101	0,103	0,106	0,109	0,112
260	0,117	0,120	0,123	0,126	0,130	0,133	0,136	0,140
280	0,145	0,148	0,151	0,155	0,159	0,163	0,167	0,171
300	0,175	0,179	0,183	0,187	0,191	0,196	0,200	0,205
320	0,208	0,212	0,217	0,222	0,227	0,232	0,237	0,242
340	0,243	0,248	0,254	0,259	0,265	0,270	0,276	0,282
360	0,281	0,286	0,292	0,298	0,304	0,311	0,317	0,324
380	0,320	0,327	0,333	0,340	0,346	0,353	0,360	0,368
400	0,382	0,389	0,376	0,383	0,391	0,398	0,406	0,414
420	0,405	0,413	0,420	0,428	0,436	0,444	0,452	0,461
440	0,448	0,456	0,464	0,473	0,481	0,490	0,499	0,508
460	0,493	0,501	0,510	0,519	0,528	0,537	0,547	0,556
480	0,537	0,546	0,555	0,564	0,574	0,584	0,594	0,604
500	0,583	0,593	0,602	0,612	0,622	0,633	0,643	0,654
520	0,628	0,638	0,648	0,658	0,669	0,680	0,691	0,702
540	0,670	0,680	0,690	0,701	0,712	0,723	0,735	0,747
560	0,715	0,726	0,737	0,748	0,759	0,771	0,783	0,795
580	0,755	0,766	0,778	0,789	0,801	0,813	0,825	0,838
600	0,796	0,807	0,819	0,831	0,843	0,855	0,868	0,881
620	0,837	0,849	0,861	0,873	0,886	0,898	0,911	0,924
640	0,878	0,890	0,903	0,915	0,928	0,941	0,954	0,968
660	0,917	0,930	0,942	0,955	0,968	0,981	0,995	1,009
680	0,955	0,967	0,980	0,993	1,006	1,020	1,034	1,048
700	0,993	1,006	1,019	1,032	1,046	1,060	1,074	1,088
720	1,028	1,041	1,055	1,068	1,082	1,096	1,110	1,125
740	1,063	1,076	1,090	1,103	1,117	1,132	1,146	1,161
760	1,100	1,113	1,127	1,141	1,155	1,169	1,184	1,199
780	1,127	1,140	1,154	1,168	1,182	1,197	1,212	1,227
800	1,161	1,175	1,189	1,203	1,217	1,232	1,247	1,262
820	1,190	1,203	1,218	1,232	1,247	1,261	1,276	1,292
840	1,217	1,231	1,245	1,260	1,275	1,289	1,305	1,320
860	1,242	1,256	1,271	1,285	1,300	1,315	1,330	1,346
880	1,266	1,280	1,294	1,309	1,324	1,339	1,354	1,370
900	1,287	1,301	1,316	1,330	1,345	1,361	1,376	1,391
920	1,308	1,320	1,334	1,349	1,364	1,379	1,394	1,410
940	1,322	1,337	1,351	1,366	1,381	1,396	1,411	1,427
960	1,336	1,350	1,364	1,379	1,394	1,409	1,425	1,440
980	1,347	1,361	1,376	1,390	1,405	1,421	1,436	1,452
1000	1,356	1,370	1,384	1,399	1,414	1,429	1,445	1,460

t°C	8100	8200	8300	8400	8500	8600	8700	8800
20	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
40	0,001	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
60	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004
80	0,006	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007
100	0,010	0,010	0,011	0,011	0,011	0,012	0,012	0,013
120	0,016	0,016	0,017	0,018	0,018	0,019	0,020	0,020
140	0,024	0,025	0,026	0,027	0,028	0,029	0,030	0,031
160	0,036	0,037	0,038	0,039	0,041	0,042	0,043	0,045
180	0,050	0,052	0,053	0,055	0,057	0,059	0,060	0,062
200	0,068	0,070	0,072	0,074	0,076	0,079	0,081	0,083
220	0,090	0,092	0,095	0,097	0,100	0,103	0,106	0,109
240	0,115	0,118	0,121	0,124	0,127	0,131	0,134	0,138
260	0,143	0,147	0,151	0,154	0,158	0,163	0,167	0,171
280	0,175	0,179	0,183	0,188	0,193	0,197	0,202	0,207
300	0,210	0,215	0,220	0,225	0,230	0,236	0,241	0,247
320	0,248	0,253	0,259	0,265	0,271	0,277	0,284	0,290
340	0,288	0,294	0,301	0,308	0,314	0,321	0,328	0,336
360	0,330	0,337	0,345	0,352	0,359	0,367	0,375	0,383
380	0,375	0,383	0,391	0,399	0,407	0,415	0,424	0,433
400	0,422	0,430	0,439	0,448	0,456	0,466	0,475	0,485
420	0,470	0,479	0,488	0,497	0,507	0,517	0,527	0,537
440	0,517	0,527	0,537	0,547	0,557	0,567	0,578	0,589
460	0,566	0,576	0,587	0,597	0,608	0,619	0,631	0,642
480	0,614	0,625	0,636	0,647	0,659	0,670	0,682	0,694
500	0,665	0,676	0,688	0,700	0,712	0,724	0,737	0,749
520	0,714	0,725	0,737	0,750	0,762	0,775	0,788	0,801
540	0,759	0,771	0,783	0,796	0,809	0,822	0,836	0,849
560	0,807	0,820	0,833	0,846	0,860	0,873	0,887	0,902
580	0,850	0,863	0,877	0,890	0,904	0,918	0,932	0,947
600	0,894	0,907	0,921	0,935	0,949	0,963	0,978	0,993
620	0,938	0,952	0,966	0,980	0,994	1,009	1,024	1,040
640	0,981	0,995	1,010	1,024	1,039	1,054	1,070	1,085
660	1,023	1,037	1,052	1,066	1,082	1,097	1,113	1,129
680	1,062	1,077	1,092	1,107	1,122	1,138	1,154	1,170
700	1,103	1,117	1,132	1,148	1,163	1,179	1,196	1,212
720	1,139	1,155	1,170	1,185	1,201	1,217	1,234	1,250
740	1,176	1,191	1,206	1,222	1,238	1,255	1,271	1,288
760	1,214	1,230	1,245	1,261	1,278	1,294	1,311	1,328
780	1,242	1,258	1,273	1,289	1,306	1,322	1,339	1,356
800	1,277	1,293	1,309	1,325	1,342	1,359	1,376	1,393
820	1,307	1,323	1,339	1,355	1,372	1,389	1,406	1,423
840	1,336	1,352	1,368	1,384	1,401	1,418	1,435	1,452
860	1,361	1,377	1,394	1,410	1,427	1,444	1,461	1,478
880	1,385	1,401	1,418	1,434	1,451	1,468	1,485	1,503
900	1,407	1,423	1,440	1,456	1,473	1,490	1,507	1,525
920	1,426	1,442	1,458	1,475	1,492	1,509	1,526	1,543
940	1,443	1,459	1,475	1,492	1,509	1,526	1,543	1,560
960	1,456	1,472	1,489	1,505	1,522	1,539	1,556	1,574
980	1,468	1,484	1,500	1,517	1,534	1,551	1,568	1,586
1000	1,476	1,492	1,509	1,526	1,542	1,560	1,577	1,595

°C	8900	9000	9100	9200	9300	9400	9500	9600
20	(0,000)	(0,001)	(0,001)	(0,001)	(0,001)	(0,001)	(0,001)	(0,001)
40	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,003
60	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
80	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,010	0,010	0,010
100	0,013	0,014	0,014	0,015	0,015	0,016	0,017	0,017
120	0,021	0,022	0,023	0,023	0,024	0,025	0,026	0,027
140	0,032	0,033	0,034	0,035	0,037	0,038	0,039	0,041
160	0,048	0,048	0,049	0,051	0,053	0,054	0,056	0,058
180	0,064	0,066	0,068	0,070	0,073	0,075	0,077	0,080
200	0,088	0,088	0,091	0,094	0,097	0,099	0,102	0,106
220	0,112	0,115	0,118	0,122	0,125	0,129	0,133	0,136
240	0,142	0,146	0,150	0,154	0,158	0,162	0,167	0,171
260	0,176	0,180	0,185	0,190	0,195	0,200	0,205	0,211
280	0,213	0,218	0,223	0,229	0,235	0,241	0,247	0,253
300	0,253	0,259	0,266	0,272	0,279	0,285	0,292	0,300
320	0,297	0,304	0,311	0,318	0,326	0,333	0,341	0,349
340	0,343	0,351	0,359	0,367	0,375	0,384	0,393	0,401
360	0,391	0,400	0,409	0,417	0,427	0,436	0,445	0,455
380	0,442	0,451	0,461	0,470	0,480	0,490	0,501	0,511
400	0,494	0,504	0,515	0,525	0,536	0,547	0,558	0,570
420	0,548	0,558	0,569	0,581	0,592	0,604	0,616	0,628
440	0,600	0,612	0,623	0,635	0,648	0,660	0,673	0,686
460	0,654	0,666	0,679	0,691	0,704	0,717	0,731	0,744
480	0,707	0,720	0,733	0,746	0,759	0,773	0,787	0,802
500	0,762	0,776	0,789	0,803	0,817	0,832	0,847	0,862
520	0,815	0,829	0,843	0,857	0,872	0,887	0,902	0,918
540	0,863	0,878	0,892	0,907	0,922	0,938	0,954	0,970
560	0,916	0,931	0,946	0,961	0,977	0,993	1,009	1,026
580	0,962	0,977	0,993	1,008	1,024	1,041	1,057	1,074
600	1,006	1,024	1,039	1,055	1,072	1,089	1,106	1,123
620	1,055	1,071	1,087	1,104	1,120	1,137	1,155	1,172
640	1,101	1,118	1,134	1,151	1,168	1,185	1,203	1,221
660	1,145	1,161	1,178	1,195	1,213	1,230	1,248	1,267
680	1,186	1,203	1,220	1,237	1,255	1,273	1,291	1,310
700	1,229	1,246	1,263	1,281	1,298	1,317	1,335	1,354
720	1,267	1,284	1,302	1,320	1,338	1,356	1,375	1,394
740	1,306	1,322	1,340	1,358	1,376	1,395	1,414	1,433
760	1,345	1,363	1,381	1,399	1,417	1,436	1,455	1,474
780	1,373	1,391	1,409	1,427	1,446	1,464	1,483	1,503
800	1,410	1,428	1,446	1,465	1,483	1,502	1,521	1,541
820	1,441	1,459	1,477	1,495	1,514	1,533	1,552	1,572
840	1,470	1,488	1,506	1,525	1,543	1,562	1,582	1,601
860	1,496	1,514	1,532	1,551	1,570	1,589	1,608	1,627
880	1,520	1,538	1,557	1,575	1,594	1,613	1,632	1,652
900	1,543	1,561	1,579	1,597	1,616	1,635	1,654	1,674
920	1,561	1,579	1,598	1,616	1,635	1,654	1,673	1,693
940	1,578	1,596	1,615	1,633	1,652	1,671	1,690	1,710
960	1,592	1,610	1,628	1,646	1,665	1,684	1,703	1,723
980	1,603	1,622	1,640	1,658	1,677	1,696	1,716	1,735
1000	1,613	1,631	1,649	1,668	1,687	1,706	1,725	1,745

°C	9700	9800	9900	10000
20	(0,001)	(0,001)	(0,001)	(0,002)
40	0,003	0,003	0,003	0,003
60	0,006	0,006	0,006	0,007
80	0,011	0,011	0,012	0,012
100	0,018	0,019	0,019	0,020
120	0,028	0,029	0,030	0,031
140	0,042	0,043	0,045	0,047
160	0,060	0,062	0,064	0,066
180	0,082	0,085	0,088	0,090
200	0,109	0,112	0,115	0,119
220	0,140	0,144	0,148	0,153
240	0,176	0,181	0,186	0,191
260	0,216	0,222	0,228	0,234
280	0,260	0,266	0,273	0,280
300	0,307	0,315	0,322	0,330
320	0,358	0,366	0,375	0,384
340	0,411	0,420	0,430	0,440
360	0,465	0,476	0,486	0,497
380	0,522	0,533	0,545	0,557
400	0,581	0,593	0,606	0,618
420	0,641	0,653	0,667	0,680
440	0,699	0,713	0,727	0,741
460	0,758	0,773	0,787	0,802
480	0,816	0,831	0,847	0,862
500	0,877	0,893	0,908	0,925
520	0,934	0,950	0,967	0,984
540	0,986	1,003	1,020	1,037
560	1,043	1,060	1,078	1,095
580	1,092	1,109	1,127	1,145
600	1,140	1,158	1,177	1,195
620	1,190	1,209	1,227	1,246
640	1,239	1,258	1,277	1,296
660	1,285	1,304	1,323	1,343
680	1,328	1,347	1,367	1,387
700	1,373	1,392	1,412	1,432
720	1,413	1,432	1,452	1,472
740	1,452	1,472	1,492	1,512
760	1,494	1,514	1,534	1,554
780	1,522	1,542	1,562	1,583
800	1,560	1,580	1,601	1,621
820	1,591	1,612	1,632	1,653
840	1,621	1,641	1,661	1,682
860	1,647	1,667	1,688	1,708
880	1,672	1,692	1,712	1,733
900	1,694	1,714	1,734	1,755
920	1,712	1,732	1,752	1,773
940	1,729	1,749	1,769	1,790
960	1,743	1,763	1,783	1,803
980	1,755	1,775	1,795	1,815
1000	1,765	1,785	1,805	1,826

Экспериментальной базой таблицы являются определения удельных молярных объемов H_2O в интервалах $t = 20 \div 900^\circ C$ и $P = 1000 \div 8400$ бар в работах Бэйна (Bain, 1964) и Бэрнема и др. (Burnham et al., 1969). Данные в скобках в области давлений свыше 8700 бар для $20^\circ C$ представляют собой экстраполяцию для метастабильной жидкой воды. Точность приводимых в таблице величин в области экстраполяции ($P > 1000$ бар) оценена автором таблицы в $\pm 1,3\%$. Точность в области, охватываемой экспериментальными данными в оригинале не приведена; если исходить из точности определения удельных объемов и энтальпий, приведенным в этих таблицах, то точность для коэффициентов летучести окажется равной примерно $\pm 0,4\%$. Коэффициенты летучести вычислялись по уравнению $\ln f/P^\circ = (G - G^\circ)/RT$, причем стандартное состояние для давления (P°) выбрано в 0,01 бар для приведения $\gamma = \frac{P^\circ}{P}$ к единице при низких t° . Значения G до $G_{1000^\circ C}$ получены путем экстраполяции данных Бэйна (Bain, 1964).

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава I. Термодинамика газовых равновесий	
1. Характеристические функции. Соотношение Гиббса-Дюгема	5
2. Критерии химического равновесия, их взаимосвязь	8
Критерий Де-Донне	8
Критерий Гиббса	12
Связь между уравнением химического равновесия и законом действия масс	16
3. Уравнение состояния газов, коэффициенты летучести и их вычисление	19
Идеальные газовые системы	19
Уравнение состояния и его формы	26
Сжимаемость. Теория соответственных состояний	33
Летучести. Коэффициенты летучести и их вычисление	34
"Правило летучести". Смеси реальных газов	64
Глава II. Математические модели химического равновесия	
1. Расчет химического равновесия газовых реакций с помощью уравнения закона действия масс. Методы Ньютона и их модификации ..	70
2. Методы минимизации функции свободной энергии	80
3. Метод геометрического программирования	88
4. Математическая модель равновесия гетерогенных систем	92
5. Математическая модель равновесия неидеальной системы	94
6. Принцип двойственности в математическом моделировании химического равновесия	97
Глава III. Термодинамический анализ равновесий вулканических газов ..	99
Литература	121
Приложение I	127
Приложение II	137

Владислав Павлович Волков,

Гелла Ильмовна Руошкан

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ГАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ВУЛКАНИЧЕСКОМ
ПРОЦЕССЕ.**

Утверждено к печати *Ордена Ленина* Институтом
геологии и аналитической химии им. В.И. Вернадского

Редактор Издательства Н.А. Кавецова
Художественный редактор С.А. Литвак
Технический редактор В.И. Дениконова

Подано к печати 25/VII - 74 г. Т - 12053.

Усл. печ. л. 9,5 Уч.-изд. л. 9,22

Формат 60 x 90 1/16 Бумага офсетная №1.

Тираж 800 экз. Тел. лан. 578 Цена 92 коп.

Книга напечатана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП, Москва, К-62, Подпорожский пер., 21

Офсетное производство типографии № 3 изд-ва «Наука»
Москва, Центр, ул. Арбат, 33/12

92 коп.

1070