

Авторефер.
Г 67 Г 70

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Аспирант ГОРЫКИН С. Ф.

**Термодинамические свойства паров
лития и водорода при высоких
температурах с учетом неидеальности
и химических реакций**

(274 — теоретические основы теплотехники)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ОДЕССА—1968

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Аспирант ГОРЫКИН С. Ф.

Термодинамические свойства паров
лития и водорода при высоких
температурах с учетом неидеальности
и химических реакций

(274 — теоретические основы теплотехники)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

ОНАХТ 15.07.11
Термодинамические св



v001580

Переучет 19/89 г.

V O. O. 1580

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА
БИБЛИОТЕКА

ОДЕССА—1968 г.

Работа выполнена на кафедре инженерной теплофизики
Одесского технологического института им. М. В. Ломоносова.
Научный руководитель—д. т. н., профессор **Кессельман П. М.**

Официальные оппоненты:

д. т. н., профессор **Шпильрайн Э. Э.**,

к. т. н., доцент **Табачников А. Г.**

Автореферат разослан „____“ октября 1968 г.

Защита состоится „____“ ноября 1968 г. на заседании
Ученого совета Одесского технологического института имени
М. В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке инсти-
тута.

Просим отзывы в двух экземплярах направлять по адресу:
Одесса-39, ул. Свердлова, 112, Технологический институт
им. М. В. Ломоносова.

Ученый секретарь Совета **Запорожец Л. А.**

Бурное развитие некоторых отраслей науки и техники вызывает повышенный интерес к теплофизическим свойствам газов при высоких температурах и больших давлениях. В частности, это относится к водороду и парам лития — наиболее легким элементам, которые, в силу ряда присущих им физических свойств, находят широкое применение в ряде областей высокотемпературной техники.

Однако в настоящее время в литературе отсутствуют надежные таблицы термодинамических и транспортных свойств рассматриваемых веществ.

Это связано, в первую очередь, с тем, что экспериментальные исследования указанных свойств при температурах порядка нескольких тысяч градусов затруднены и объем накопленных данных еще крайне мал.

В этом случае большое значение приобретают теоретические методы исследования, основанные на статистической физике, квантовой химии и данных по спектроскопии атомов, молекул и ионов, составляющих химически реагирующую систему.

Настоящая работа посвящена расчету термодинамических свойств паров лития в интервале температур $2000 \div 5000^\circ\text{K}$ и давлений $1 \div 100$ бар, а также водорода при $T = 1000 \div 6000^\circ\text{K}$ в широком интервале давлений, включающем и область больших давлений. Теплофизические свойства лития исследовались многими авторами до температур порядка $1500 \div 2000^\circ\text{K}$. Однако в связи с широким применением лития как жидкого теплоносителя преимущественно исследовалась жидкая фаза. К настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных и расчетных данных по плотности, энтальпии, теплоемкости, вязкости и теплопроводности жидкого лития.

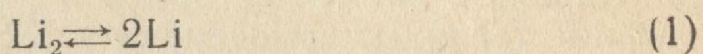
По парообразному литию имеется незначительное число работ. Как показал обзор и анализ этих работ, проведенный в диссертации, существующие данные по термодинамическим свойствам пара лития не отвечают современным требованиям. Так, в большинстве случаев расчеты выполнены либо в идеальном газе, либо, в силу целого ряда приня-

тых допущений, могут рассматриваться только как первое приближение [1, 3].

Единственной известной нам работой, в которой проведен расчет термодинамических функций пара лития с учетом неидеальности и термической диссоциации, является работа [4], охватывающая, однако, ограниченный интервал температур ($T_{\max} = 2000^\circ\text{K}$) и давлений ($P_{\max} = 5$ атм.).

При обычных температурах литий — твердый металл с температурой плавления $T_{\text{пл}} = 459^\circ\text{K}$ и температурой кипения $T_{\text{кип}} = 1603^\circ\text{K}$. Известно, что в паровой фазе при сравнительно низких температурах он может находиться в атомарном (Li) и молекулярном (Li_2) состояниях, хотя ковалентная связь соединяет два атома лития в относительно непрочную молекулу.

Это приводит к тому, что даже вблизи линии насыщения пары лития содержат, наряду с атомами, двухатомные молекулы, соотношение между которыми определяется константой равновесия реакции



Следует также отметить, что с повышением температуры, практически сразу же после окончания диссоциации, в паре появляются заряженные частицы.

Для теоретического исследования газов при высоких температурах с учетом неидеальности и химических реакций необходимо, прежде всего, располагать достаточно надежными свойствами компонентов смеси, образующихся в результате химической реакции. В связи с этим значительное место в диссертации уделено методам исследования атомарного и молекулярного лития, составляющих совместно с заряженными частицами многокомпонентную смесь, состав которой меняется с изменением параметров состояния.

Другим существенным моментом в работе является учет возбужденных состояний атомов лития. Так как атом лития имеет довольно низко расположенные возбужденные состояния, нами при расчетах второго вириального коэффициента, отвечающего столкновениям двух атомов, учитывался вклад возбужденных состояний.

В связи с этим в диссертации методом атомных орбиталей впервые получен ряд кривых потенциальной энергии взаимодействия атомов лития в 2S и 2P состояниях.

Известно, что при взаимодействии двух атомов по потенциальной кривой с глубоким минимумом, они могут образовывать химически связанную пару, либо оставаться свободными, в зависимости от соотношения их потенциальной и относительной кинетической энергий.

Одной из основных трудностей, возникающих при расчете

термодинамических свойств газов с учетом химических реакций, является определение второго вириального коэффициента, отвечающего взаимодействиям только свободных атомов.

В диссертации проведен подробный анализ существующих методов расчета этого вириального коэффициента и впервые получены его значения для лития.

В случае отсутствия соответствующих экспериментальных данных методы описания термодинамических свойств газов с заполненными электронными оболочками также предполагают знание потенциала взаимодействия.

К сожалению, в настоящей работе при расчете свойств Li_2 мы не имели возможности воспользоваться каким-либо из модельных потенциалов, так как в литературе отсутствуют сведения, которые могли бы лечь в основу определения соответствующих потенциальных параметров. Поэтому в диссертации упомянутая кривая потенциальной энергии была получена с помощью приближенных методов квантовой химии.

В дальнейшем было показано, что в области умеренных плотностей Li_2 и H_2 являются термодинамически подобными веществами, и при расчете свойств Li_2 можно использовать уравнение состояния для H_2 , записанное в безразмерной форме. Такой подход обеспечил надежное описание термодинамических свойств Li_2 вплоть до линии насыщения, где доля молекул особенно существенна.

Методика расчета термодинамических свойств пара лития выбиралась с учетом того, что в паре уже при относительно низких температурах могут присутствовать заряженные частицы.

Даже совсем малая доля таких частиц, как известно, может оказать существенное влияние на термодинамические свойства пара (в особенности калорические). В связи с этим расчет производился с учетом не только диссоциации, но и ионизации.

В целом диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения.

В первой главе проведен подробный обзор и анализ литературных данных по термодинамическим свойствам пара, лития, а также данных по атомарной и молекулярной спектроскопии лития и энергиям взаимодействия его частиц.

Во второй главе описана методика расчета и произведен расчет второго вириального коэффициента атомарного лития с учетом возбужденных состояний атомов.

Третья глава посвящена определению термодинамических свойств Li_2 .

В четвертой главе описана методика расчета термодинамических свойств пара лития. Выведены соответствующие

расчетные формулы, учитывающие неидеальность компонентов и наличие диссоциации и ионизации в смеси.

Заключительная, пятая глава посвящена исследованию термодинамических свойств водорода. Эти данные, с одной стороны, были использованы при расчете свойств паров лития, а с другой — представляют самостоятельный интерес для высокотемпературной теплофизики.

В этой части работы дан анализ достоверности имеющихся в литературе различных потенциалов взаимодействия атомов и молекул водорода, а также проведены подробные сравнения полученных значений термодинамических функций с данными других авторов.

В приложении приведены данные по составам, удельным объемам, энтальпии, энтропии, изобарной теплоемкости и скорости звука паров лития и водорода.

Второй вириальный коэффициент атомарного лития с учетом возбужденных состояний атомов

В большинстве случаев при расчетах второго вириального коэффициента атомарной системы ограничиваются рассмотрением столкновений атомов, находящихся в основных состояниях, так как заселенность последующих электронных термов оказывается пренебрежимо малой.

Однако при взаимодействии атомов щелочных металлов, имеющих достаточно низкие потенциалы ионизации и невысокие энергии возбуждения, может оказаться, что уже при относительно низких температурах (порядка $3000 \div 5000^\circ\text{K}$) необходимо учитывать вклад возбужденных состояний.

Так, несмотря на то, что в ряду щелочных металлов атом лития имеет наибольший потенциал ионизации, заселенность его возбужденных термов в исследуемом интервале температур оказалась настолько значительной, что пренебрежение ими при расчете второго вириального коэффициента атомарного лития приводит к значительным погрешностям (при $T = 5000^\circ\text{K}$ до 25%).

Два атома лития в основном состоянии 2S могут взаимодействовать по двум потенциальным кривым, отвечающим $X^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ состояниям системы Li_2 .

При столкновении двух атомов в состояниях 2S и 2P возможно взаимодействие по восьми потенциальным кривым: $^1\Sigma_u^+$; $^3\Sigma_u^+$; $^1\Sigma_g^+$; $^3\Sigma_g^+$; $^1\Pi_u$; $^3\Pi_u$; $^1\Pi_g$; $^3\Pi_g$, две из которых — $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$, как известно [5, 6], имеют глубокий потенциальный минимум.

В этом случае, учитывая методику, разработанную в [7, 8], второй вириальный коэффициент атомарного лития может быть выражен следующим образом:

$$B_{11} = \frac{1}{Q^2} (B^{1\Sigma_g^+} + 3B^{3\Sigma_u^+}) + \frac{e^{-\varepsilon_1/\kappa T}}{Q^2} (B^{1\Sigma_u^+} + B^{1\Sigma_g^+} + 2B^{1\Pi_u} + 2B^{1\Pi_g} + 3B^{3\Sigma_u^+} + 3B^{3\Sigma_g^+} + 6B^{3\Pi_u} + 6B^{3\Pi_g}), \quad (2)$$

где верхний индекс при каждом B указывает на соответствующее электронное состояние системы Li_2 , Q — статистическая сумма, которая в рассматриваемом случае равна

$$Q = 2 + 6e^{-\varepsilon_1/\kappa T},$$

ε_1 — энергия возбуждения атома в состоянии 2P .

Отметим, что вклад электронных состояний молекул, образованных 2P — атомами, а также с участием более возбужденных атомов, должны быть учтены в формуле (2) последующими слагаемыми. Однако в рассматриваемом случае эти члены в (2) не приведены, так как их вклад, как показали предварительные оценки, пренебрежимо мал. Таким образом, для расчета B_{11} необходимо определить вириальные коэффициенты отдельных электронных состояний.

Если известна потенциальная энергия взаимодействия двух атомов $u(r)$ в широком диапазоне междядерных расстояний r , то для вычисления второго вириального коэффициента в данном электронном состоянии молекулы можно воспользоваться известной классической формулой

$$B(T) = 2\pi N \int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{u(r)}{\kappa T}}) r^2 dr. \quad (3)$$

Итак, поставленная задача сводится к определению кривых потенциальной энергии различных электронных состояний системы Li_2 .

Кривые потенциальной энергии взаимодействия атомов лития в основных состояниях

Сведения о потенциальной энергии взаимодействия атомов с незаполненными электронными оболочками могут быть получены в настоящее время на основе спектроскопических данных, данных по рассеянию атомарных пучков, либо по изучению времен колебательной релаксации, а также на основе теоретических и полуэмпирических расчетов энергий связи.

Наиболее надежным в настоящее время следует признать определение потенциалов из экспериментальных спектроскопических данных. Весьма точным является метод Ридберга—Клейна—Риса (РКР), непосредственно использующий экспе-

риментально определенные колебательно-вращательные уровни энергии.

При выборе кривой $u(r)$ для основного $X^1\Sigma_g^+$ состояния молекулы Li_2 нами были использованы данные РКР, полученные в [5]. Однако метод РКР позволяет определить только небольшой участок потенциальной кривой (в районе ямы), недостаточный для расчета теплофизических свойств. Поэтому приходится использовать различные полуэмпирические функции потенциальной энергии, основанные на известных спектроскопических постоянных.

Существуют различные мнения относительно выбора потенциальной функции, наилучшим образом аппроксимирующей потенциальную кривую этого состояния.

Так, в [9] для этой цели использован пятипараметрический потенциал Липпинкотта. Другие авторы отдают предпочтение потенциалам Гульберга—Гиршфельдера [10], либо Ридберга [4].

Проведенный в настоящей работе анализ и сравнение указанных потенциалов с данными РКР показал, что наилучшей аппроксимирующей потенциальной функцией для основного состояния лития является потенциал Ридберга.

Этот потенциал использовался при расчетах $B^1\Sigma_g^+$.

Особое внимание в диссертации уделено определению потенциальной кривой для $^3\Sigma_u^+$ состояния, так как, наряду с основным состоянием, $B^3\Sigma_u^+$ вносит наиболее существенный вклад в B_{11} .

Анализ литературных данных по этому состоянию показал, что наиболее строгим из имеющихся расчетов потенциальной энергии $^3\Sigma_u^+$ состояния является расчет Араи и Сакамото [6]. Этот вывод основан, прежде всего, на том, что авторы [6] использовали достаточно хорошо проверенный метод деформированных атомов в молекуле, а также на удовлетворительном согласии расчета с единственным экспериментальным значением энергии этого состояния при $r=2,672\text{Å}$.

Используя результаты [6], нами выполнена аппроксимация значений энергии $^3\Sigma_u^+$ состояния экспоненциальной функцией, которая с достаточной точностью описывает потенциальную энергию в области $0,7 \leq r \leq 4,0\text{Å}$:

$$u(r) = A \exp(-r/\rho), \quad (4)$$

где $A = 34,6$ эв, $\rho = 0,61 \text{Å}$.

С целью проверки надежности выбранной функции в диссертации выполнены расчеты потенциальной энергии для того же $^3\Sigma_u^+$ состояния с использованием модели δ -функции (об-

менная энергия), а также на малых междядерных расстояниях методом О. Б. Фирсова. Результаты этих расчетов находятся в удовлетворительном согласии с (4) (расхождение нигде не превышает 40%), что является подтверждением реалистичности выбранной функции.

При больших междядерных расстояниях необходимо учитывать дисперсионную энергию притяжения, которая для атомов щелочных металлов особенно существенна.

Эта энергия в области больших r достаточно точно описывается выражением

$$u = -\frac{c}{r^6}, \quad (5)$$

где c — константа, зависящая от природы взаимодействующих атомов.

В диссертационной работе проведен подробный анализ существующих методов расчета этой константы и показано, что наиболее достоверные значения c могут быть получены, если воспользоваться известной формулой Милликена

$$c = \frac{3}{2} \frac{\epsilon_a \cdot \epsilon_b}{\epsilon_a + \epsilon_b} \alpha_a \alpha_b, \quad (6)$$

где ϵ_a, ϵ_b — некоторые эмпирические постоянные атомов a и b (обычно используются потенциалы ионизации);

α_a, α_b — поляризуемости,

а также соотношением Слэтера—Кирквуда:

$$c = \frac{\frac{3}{2} e^2 \alpha_a \alpha_b \sqrt{a_0}}{\sqrt{\alpha_a/n_a} + \sqrt{\alpha_b/n_b}}, \quad (7)$$

где a_0 — радиус первой боровской орбиты атома водорода;

e — заряд электрона;

n_a, n_b — числа электронов во внешних оболочках рассматриваемых атомов.

Расчеты по (6) и (7), с использованием $\alpha = 21 \text{ \AA}^3$ [II], дают значения c , совпадающие в пределах 20%. В настоящей работе получено значение $c_{Li-Li} = 6 \cdot 10^6 \text{ \AA}^6 \text{ см}^{-1}$.

Результирующая кривая ${}^3\Sigma_u^+$ состояния была получена в соответствии с методикой [12].

Потенциалы взаимодействия атомов лития в возбужденных состояниях

В связи с тем, что задача определения энергии взаимодействия пары атомов на основе чисто теоретических методов достаточно сложна, и в настоящее время такие расчеты

практически не в состоянии обеспечить требуемую точность, большое распространение получают различные эмпирические и полуэмпирические методы расчета. Одним из таких методов является метод атомных орбиталей (АО), модифицированный в [13].

Этот метод, основанный на общетеоретических положениях квантовой механики, исходит из того, что потенциальная энергия данного электронного состояния системы может быть найдена из выражения:

$$u_i = \frac{\int \psi_i^* \hat{H}_0 \psi_i dv_1 dv_2}{\int \psi_i^* \cdot \psi_i dv_1 dv_2}, \quad (8)$$

где ψ_i — волновая функция данного электронного состояния системы (в данном случае молекулы);

ψ_i^* — сопряженная волновая функция;

\hat{H}_0 — гамильтониан системы;

dv — элемент объема.

Подставляя в (8) предварительно определенные волновые функции для каждого электронного состояния молекулы, можно получить соответствующие выражения для u_i . Важно отметить, что выражения для волновых функций и соответствующих им энергий, в соответствии с этим методом, достаточно получить только в общем виде, не вычисляя конкретно интегралов.

При таком приближенном подходе к решению задачи некоторыми интегралами, дающими наименьший вклад в энергию взаимодействия, можно пренебречь, и тогда, в зависимости от количества имеющихся экспериментально определенных кривых, можно получить алгебраически разрешимую систему уравнений для оставшихся интегралов и оценить величину энергии в некоторой области расстояний для каждого электронного состояния.

Остановимся подробнее на методе АО применительно к взаимодействию 2S и 2P атомов лития. Пользуясь стандартными обозначениями соответствующих атомных орбиталей и известными правилами получения молекулярных волновых функций (МВФ), можно получить:

$$\psi \left(\begin{matrix} 1\Pi \\ 1\Pi_g^u \end{matrix} \right) = [\pi_a(1)s_b(2) + \pi_a(2)s_b(1)] \pm [\pi_b(1)s_a(2) + \pi_b(2)s_a(1)], \quad (9)$$

$$\psi \left(\begin{matrix} 3\Pi \\ 3\Pi_g^u \end{matrix} \right) = [\pi_a(1)s_b(2) - \pi_a(2)s_b(1)] \pm [\pi_b(1)s_a(2) - \pi_b(2)s_a(1)], \quad (10)$$

$$\psi \left(\begin{matrix} 1\Sigma^+ \\ 1\Sigma_g^+ \end{matrix} \right) = [\sigma_a(1)s_b(2) + \sigma_a(2)s_b(1)] \pm [\sigma_b(1)s_a(2) + \sigma_b(2)s_a(1)], \quad (11)$$

$$\psi \left(\begin{matrix} 3 \sum^+ \\ 3 \sum^+ \\ 3 \sum^+ \\ g \end{matrix} \right) = [\sigma_a(1)s_b(2) - \sigma_a(2)s_b(1)] \pm [\sigma_b(1)s_a(2) - \sigma_b(2)s_a(1)]. \quad (12)$$

Здесь цифрами 1 и 2 обозначены, соответственно, первый и второй валентные электроны двух атомов лития a и b ; s, σ, π — искаженные атомные одноэлектронные ${}^2S, {}^2P_z$ и 2P_x — волновые функции.

Для получения соответствующих выражений для энергии связи молекулы в различных электронных состояниях, подставим в формулу (8) найденные выше выражения для волновых функций, учтя при этом явный вид гамильтониана \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 = \hat{H} - \varepsilon(Li^2P) - \varepsilon(Li^2S), \quad (13)$$

где

$$\hat{H} = e^2 \left(\frac{z^2}{R} + \frac{1}{r_{ik}} - \frac{z}{r_{1a}} - \frac{z}{r_{1b}} - \frac{z}{r_{2a}} - \frac{z}{r_{2b}} \right) \quad (\text{см., напр., [28]});$$

$\varepsilon(Li^2P)$ и $\varepsilon(Li^2S)$ — энергии атомов лития в состояниях 2P и 2S .

В результате получим

$$u \left(\begin{matrix} 1 \Pi_u \\ 3 \Pi_u \end{matrix} \right) = \frac{Q(\pi s) \pm L(\pi s) \pm J(\pi s) \pm M(\pi s)}{1 \pm s_1^2(\pi s) \pm s_2^2(\pi s) \pm s_3^2(\pi s)}, \quad (14)$$

$$v \left(\begin{matrix} 1 \Pi_g \\ 3 \Pi_g \end{matrix} \right) = \frac{Q(\pi s) \pm L(\pi s) \mp J(\pi s) \mp M(\pi s)}{1 \pm s_1^2(\pi s) \mp s_2^2(\pi s) \mp s_3^2(\pi s)}, \quad (15)$$

$$u \left(\begin{matrix} 1 \sum^+ \\ 3 \sum^+ \\ 3 \sum^+ \\ u \end{matrix} \right) = \frac{Q(\sigma s) \pm L(\sigma s) \pm J(\sigma s) \pm M(\sigma s)}{1 \pm s_1^2(\sigma s) \pm s_2^2(\sigma s) \pm s_3^2(\sigma s)}, \quad (16)$$

$$u \left(\begin{matrix} 1 \sum^+ \\ 3 \sum^+ \\ 3 \sum^+ \\ g \end{matrix} \right) = \frac{Q(\sigma s) \pm L(\sigma s) \mp J(\sigma s) \mp M(\sigma s)}{1 \pm s_1^2(\sigma s) \mp s_2^2(\sigma s) \mp s_3^2(\sigma s)}, \quad (17)$$

где $Q(\pi s), Q(\sigma s)$ — кулоновские интегралы; $L(\pi s), L(\sigma s), J(\pi s), J(\sigma s), M(\pi s), M(\sigma s)$ — обменные интегралы; $s_1(\pi s), s_2(\pi s), s_3(\pi s)$ и т. д. — интегралы перекрытия.

Используя (13) и общий вид рассматриваемых одноэлектронных волновых функций

$$s = AR_1(r),$$

$$\alpha = BR_2(r) \cos \Theta,$$

$$\pi = CR_3(r) \sin \Theta \cos \varphi,$$

в диссертации, не принимая каких-либо дополнительных упрощений, показано, что в случае взаимодействия 2S и 2P атомов интегралы типа L и M обращаются в нуль.

Дальнейшие исследования показали, что при $r \geq 1,5r_e$ вклад кулоновских интегралов и квадратов интегралов перекрытия в общую энергию взаимодействия не превышает 20% и при определении расчетных выражений для соответствующих потенциалов ими можно пренебречь.

В этом случае для достаточно больших значений междуядерных расстояний можно получить:

$$u^{1,3\Pi_u} = J(\pi s), \quad (18)$$

$$u^{1,3\Pi_g} = -J(\pi s), \quad (19)$$

$$u^{1,3\Sigma_u^+} = J(\sigma s), \quad (20)$$

$$u^{1,3\Sigma_g^+} = -J(\sigma s). \quad (21)$$

Из (18) следует, что $u^{1\Pi_u}$ и $u^{3\Pi_u}$ близки друг к другу и являются потенциалами притяжения; из (19) — $u^{1\Pi_g}$ и $u^{3\Pi_g}$ потенциалы отталкивания (при больших r практически совпадают). Эти потенциалы могут быть получены зеркальным отображением около диссоциационного предела (18).

Аналогичные выводы могут быть сделаны применительно к Σ -состояниям. В этом случае оказывается возможным оценить ход всех восьми рассматриваемых потенциалов, используя имеющиеся литературные сведения по $^1\Sigma_u^+$ и $^1\Pi_u$ — кривым [5, 6].

Знание потенциальных кривых для всех десяти рассматриваемых состояний дает возможность перейти к расчету V_{11} . Однако предварительно следует остановиться на некоторых особенностях.

При расчете второго вириального коэффициента, в случае взаимодействия атомов по кривым притягательного типа, необходимо учесть возможность образования связанных состояний. Между тем, при расчетах теплофизических свойств по методу смеси, каждый V^i должен соответствовать только той части второго вириального коэффициента, которая учитывает взаимодействия лишь свободных атомов.

В настоящее время существуют различные методы расчета этого вириального коэффициента [15, 4, 14, 10], подробный анализ которых выполнен в диссертационной работе.

Анализ этих методов позволил установить, что наиболее строгим является метод Стогрин и Гиршфельдера [15], в котором учитывается возможность образования метастабильных димеров, обусловленных наличием связанных состояний пары частиц с положительной энергией. Там же обосновывается необходимость отнесения метастабильных пар к связанным состояниям.

Расчеты второго вириального коэффициента, отвечающего взаимодействию свободных атомов (B_f), выполнены в настоящей работе в соответствии с методикой [15].

Однако, учитывая трудность вычисления этой величины по [15], нами предварительно были определены величины $B_{\text{несв}}$ (второй вириальный коэффициент свободных атомов, определяемый по методу [14]) и величины B_m по [15].

Легко показать, что найденные выше величины связаны соотношением

$$B_f = B_{\text{несв}} - B_m, \quad (22)$$

где B_m — второй вириальный коэффициент, учитывающий наличие метастабильных пар.

Отметим, что данные по B_f для лития получены в настоящей работе впервые. Известны также работы, в которых, наряду со стабильными и метастабильными молекулами предлагается учесть и квазимолекулы [26, 10]. Подобная точка зрения представляется нам малообоснованной применительно к динамике парных столкновений, поскольку время жизни квазимолекул по существу равно времени соударения. В настоящей работе квазимолекулы не учитывались.

Другим существенным моментом при расчете вторых вириальных коэффициентов для кривых с глубокой потенциальной ямой является необходимость оценки возможных квантовых эффектов. Вопросы их учета рассматривались ранее в [16, 17, 10]. Оценки, выполненные нами для основного $X^1\Sigma_g^+$ состояния лития, показали, что роль квантовых эффектов в рассматриваемом интервале температур пренебрежимо мала, и в настоящей работе они не учитывались.

Значения второго вириального коэффициента B_{11} , рассчитанные по описанной выше методике, приведены в табл. 1. Выполненный в диссертации анализ позволил заключить, что точность полученных результатов по B_{11} может быть оценена $\sim 20\%$.

Второй вириальный коэффициент, отвечающий столкновениям $Li-Li_2$ и Li_2-Li_2

Отметим, что получить значения вторых вириальных коэффициентов указанных систем с использованием экспериментальных данных не представляется возможным ввиду отсутствия последних. Поэтому в диссертационной работе была предпринята попытка рассчитать значения этих вириальных коэффициентов по формуле (3), а необходимые для этого потенциалы взаимодействия определить приближенными методами квантовой химии.

Обменная энергия указанных взаимодействий может быть

рассчитана при помощи приближения полного спаривания. Это приближение дает возможность оценить ход потенциальных кривых, отвечающих взаимодействиям систем димер-димер (22) и димер-мономер (21), используя только сведения о характере взаимодействия пары атомов.

Соответствующие выражения были получены в [18] и имеют вид:

$$u(R)_{22} = 4V_0 e^{-aR} (a^3 R d^2)^{-1} [2(aR + 2)(\operatorname{ch} ad - 1) - 2ad \operatorname{sh} ad], \quad (23)$$

$$u(R)_{12} = 2V_0 e^{-aR} (a^2 R d)^{-1} \left[2(aR + 1) \operatorname{sh} \frac{ad}{2} - 2 \frac{ad}{2} \operatorname{ch} \frac{ad}{2} \right]. \quad (24)$$

В (23, 24) V_0 , a — определяются параметрами экспоненциальной функции, описывающей обменную энергию взаимодействия системы мономер-мономер, d — равновесное междуядерное расстояние, R — междумолекулярное расстояние.

Используя (23, 24), в реферируемой работе был получен ряд значений обменной энергии исследуемых систем, которые затем аппроксимировались экспоненциальными функциями:

$$u(R)_{22} = 525000 \exp(-1,08R) \text{ см}^{-1}, \quad (25)$$

$$u(R)_{12} = 303000 \exp(1,12R) \text{ см}^{-1} \quad (26)$$

В области больших R учитывалась дисперсионная энергия притяжения, которая также была рассчитана по формуле (5). В этом случае константы c определялись по формуле Милликена (6) и имеют следующие значения:

$$c_{22} = 28,8 \cdot 10^6 \text{ \AA}^6 \text{ см}^{-1}, \quad c_{12} = 12,2 \cdot 10^6 \text{ \AA}^6 \text{ см}^{-1}.$$

Необходимые для расчета ε_{Li_2} и α_{Li_2} принимались в соответствии с рекомендациями [4] и [35].

Полученные кривые потенциальной энергии были использованы при расчетах вторых вириальных коэффициентов B_{22} и B_{12} , которые приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Вириальные коэффициенты лития
 B ($\text{см}^3/\text{моль}$)

$T, \text{ }^\circ\text{K}$	B_{11}	B_{12}	B_{22}
1	2	3	4
2000	-75,5	-199,0	-260,3
2500	-67,2	-134,4	-186,5

1	2	3	4
3000	—51,0	— 98,1	—134,9
3500	—43,8	— 73,1	— 96,0
4000	—38,2	— 55,6	— 68,4
4500	—33,0	— 43,4	— 50,0
5000	—28,2	— 34,7	— 38,1

О термодинамическом подобии Li_2 и H_2 .

Значения второго вириального коэффициента B_{22} послужили основой для определения третьего вириального коэффициента молекулярного лития при помощи метода [19]. Согласно этому методу теплофизические характеристики газа могут быть описаны с помощью потенциальной функции (12,6) с переменными потенциальными параметрами, зависящими от температуры:

$$u = 4\varepsilon(T) \left[\left(\frac{\sigma(T)}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(T)}{r} \right)^6 \right].$$

Важно отметить, что параметры $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$ являются общими для описания всего комплекса теплофизических свойств газа (второго и третьего вириальных коэффициентов, а также коэффициентов вязкости и теплопроводности).

При определении указанных параметров $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$ нами использовались расчетные данные по B_{22} .

Для потенциальной функции Леннарда-Джонса (12,6) в литературе имеются затабулированные значения второго и третьего вириальных коэффициентов $B^*(T^*)$ и $C^*(T^*)$ [16].

В этом случае

$$B(T) = b_0 B^*(T^*), \quad (28)$$

$$C(T) = b_0^2 C^*(T^*),$$

где $b_0 = \frac{2}{3} \pi N \sigma^3$, $T^* = \kappa T / \varepsilon$.

Используя (28), в диссертации были рассчитаны значения $B(T)$ и $C(T)$.

Сравнение полученных значений $B(T)$ с данными по B_{22} , приведенными в таблице 1, показало, что они совпадают, начиная с температуры $\sim 4000^\circ\text{K}$.

Расхождение при более низких температурах, очевидно, могут быть объяснены тем, что используемый метод определения потенциальных параметров $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$ позволяет получить надежные результаты, начиная только с определенной температурной границы (при расчете второго и третьего ви-

риальных коэффициентов указанная нижняя температурная граница составляет $(1,3 \div 1,4) T_k$, при определении коэффициентов переноса — $(1,05 \div 1,1) T_k$.

Повидимому, полученные нами потенциальные параметры могут быть использованы для расчета $B(T)$ и $C(T)$ только начиная с температуры $\sim 4000^\circ\text{K}$.

Таким образом, при расчете термодинамических свойств в интервале температур $T = 2000 \div 4000^\circ\text{K}$ имеется возможность использовать вириальное уравнение только со вторым вириальным коэффициентом, а при $T > 4000^\circ\text{K}$ — со вторым и третьим.

Между тем, именно при более низких температурах необходимо учитывать вклад в термодинамические свойства последующих третьего и т. д. вириальных коэффициентов.

В связи с этим для расчета свойств Li_2 нами был использован метод термодинамического подобия. Два вещества, как известно, являются термодинамически подобными, если их поверхности состояния совпадают в некоторой безразмерной системе координат. Обычно это проверяется на основе опытных PvT -данных.

К сожалению, применительно к Li_2 , для которого отсутствует эксперимент по сжимаемости, такой путь не может быть реализован.

В настоящей работе использовались критерии подобия, недавно полученные в [20], используя которые, можно установить являются ли вещества термодинамически подобными.

Эти критерии подобия имеют вид:

$$B_1(\tau)d_{k_1} = B_2(\tau)d_{k_2}, \quad (29)$$

$$C_1(\tau)d_{k_1}^2 = C_2(\tau)d_{k_2}^2, \quad (30)$$

$$\left[\frac{\eta(\tau)}{d_k^{2/3} \sqrt{MT_k}} \right]_1 = \left[\frac{\eta(\tau)}{d_k^{1/3} \sqrt{MT_k}} \right]_2 \quad (31)$$

при одинаковых $\tau = T/T_k$.

Здесь T_k и d_k — параметры приведения, представляющие собой характеристические значения температуры и плотности (не обязательно критические), $\eta(\tau)$ — коэффициент вязкости разреженного газа.

На основе критериев (29—31) нами установлено, что в области умеренных плотностей (где справедливо полученное вириальное уравнение), Li_2 и H_2 могут рассматриваться как термодинамически подобные вещества. При этом для Li_2 были использованы полученные в настоящей работе данные по второму и третьему вириальным коэффициентам и данные по η , вычисленные с помощью имеющихся $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$.

Для H_2 использовались результаты исследований теплотехнических свойств водорода, выполненные нами [21, 22], а также данные по второму вириальному коэффициенту H_2 , приведенные в [23], и по коэффициенту вязкости H_2 [24, 21, 25].

При этом для Li_2 получены следующие значения характеристических параметров:

$$T_k = 2764^\circ \text{K}, \quad d_k = 0,16 \text{ г/см}^3.$$

Проведенные исследования позволили при расчетах термодинамических свойств Li_2 воспользоваться уравнением состояния в элементарных функциях для H_2 , полученным Я. З. Қазавчинским и Л. С. Сердюком и действующим в необходимой области приведенных параметров состояния.

Термодинамические свойства и коэффициент вязкости пара лития с учетом неидеальности и химических реакций

В общем случае состав пара лития при исследуемых температурах должен определяться наличием в смеси Li_2 ; Li ; Li^+ ; Li_2^+ ; Li_2^- и e^- .

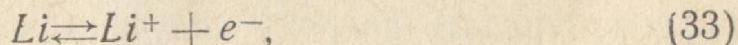
Однако анализ, проведенный в работе, показал, что в рассматриваемом интервале параметров молярными долями Li_2^+ и Li^- можно пренебречь, ввиду их незначительности. Последнее тем более очевидно, если учесть, что ионизация лития начинается, когда в паре практически отсутствуют димеры.

В этом случае состав пара с достаточной степенью точности может быть определен из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\kappa_p}{P} = \frac{x_{Li}^2}{x_{Li_2}} \\ \frac{\kappa_n}{P} = \frac{x_{Li^+} \cdot x_{e^-}}{x_{Li}}, \\ x_{Li_2} + x_{Li} + x_{Li^+} + x_{e^-} = 1 \\ x_{Li^+} = x_{e^-}, \end{cases} \quad (32)$$

где x_i — молярные доли соответствующих компонентов;

κ_n — константа равновесия реакции ионизации



κ_p — константа равновесия реакции диссоциации (1), вычисленная с учетом поправок на неидеальность компонентов:

№ 0. В. 1580

$$\kappa_p = \frac{\kappa_{p_0}}{\kappa_j} \quad (34)$$

Коэффициент κ_γ вычислялся через летучести компонентов при условии справедливости закона Амага (реальные компоненты находятся в идеальном газовой смеси).

Влияние этой нестрогости на точность рассчитанных x_i подробно исследуется в работе. Показано, что учет неидеальности смеси при расчете κ_γ в соответствии с методикой [10], практически не приводит к изменению количественных результатов. При расчете термодинамических свойств смеси использовалось теоретически обоснованное уравнение [27]

$$v_{см} = \sum_{i=1}^n v_i x_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \Delta v_{ij}, \quad (35)$$

где

$$\Delta v_{ij} = \delta_{ij} + \frac{(B_i - B_j)^2}{RT} p, \quad (36)$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_j - B_i. \quad (37)$$

Однако, при этом считалось, что Li^+ и e^- не взаимодействуют между собой и с нейтральными частицами.

Последнее не должно существенно сказаться на точности термодинамических функций, так как доля заряженных частиц была ограничена до 1% (при $T = 4000 \div 5000^\circ K$ и малых давлениях расчет не производился).

Используя уравнение состояния (35) и дифференциальные соотношения термодинамики, в диссертации получены расчетные выражения для соответствующих термодинамических функций [29, 33], которые использовались при расчете.

Термодинамические функции в идеальном газе состоянии для компонентов смеси, а также значения констант равновесия заимствованы из [30].

Проведены подробные исследования термодинамического поведения пара лития, влияния диссоциации и ионизации на термодинамические свойства, которые выявили ряд характерных особенностей. Построена i, s -диаграмма паров лития.

Сравнение полученных значений термодинамических функций с данными [2, 4] показало удовлетворительное согласие сравниваемых величин. Точность полученных данных оценивается в 1%.

Используя строгие формулы кинетической теории, в реферируемой работе впервые получены данные по коэффициенту вязкости диссоциированного лития при помощи метода, разработанного в ОТИ. Ввиду отсутствия необходимых экспериментальных данных, потенциальные параметры функции (27), необходимые для расчета, были получены из соот-

ветствующих данных по вторым вириальным коэффициентам.

Отметим, что, несмотря на то, что B_{11} учитывает взаимодействия пары атомов по различным потенциальным кривым, этот второй вириальный коэффициент соответствует таким взаимодействиям между атомами, которые не могут привести к образованию стабильных двухатомных молекул. Поэтому можно считать, что второму вириальному коэффициенту B_{11} отнесенному ко всей системе свободных атомов, соответствует некоторая усредненная потенциальная функция (как и в случае взаимодействия частиц с заполненными электронными оболочками). Поскольку в общем случае потенциальная функция (27) может быть использована для любого газа, то, очевидно, имеется возможность подобрать соответствующие параметры этого потенциала, взяв в основу данные по B_{11} .

На основе этих параметров был рассчитан коэффициент вязкости атомарного лития η_{11} , который использовался затем при расчете $\eta_{см}$.

Для оценки достоверности полученных результатов по η_{11} в диссертации произведено сравнение с аналогичными данными, имеющимися в литературе [9, 31], которое показало, что отклонения не превышают 7%.

В принятой методике в диссертации были рассчитаны данные по $\eta_{см}$ в интервале температур $T = 3000 \div 5000^\circ\text{K}$ и давлений $P = 1 \div 100$ бар [32]. Точность полученных данных оценивается в $15 \div 20\%$.

Термодинамические свойства водорода в интервале температур $T = 1000 \div 6000^\circ\text{K}$ и давлений до 6000 бар

В диссертации дан подробный обзор и анализ литературных данных по рассматриваемому вопросу и показано, что в настоящее время отсутствуют подробные таблицы термодинамических свойств диссоциированного водорода. Кроме того, существующие работы [10, 23] не содержат данных по калорическим величинам второго порядка и охватывают недостаточный интервал давлений. Между тем, для решения ряда задач специальной техники необходимо знать теплофизические характеристики при давлениях до 1000 бар и выше.

Особый интерес в этой части работы представляет выполненный анализ надежности имеющихся в литературе различных потенциалов взаимодействия атомов и молекул водорода, а также анализ точности термодинамических функций, рассчитанных другими авторами.

Расчет производился по методике, описанной для паров

лития, однако без учета возбужденных состояний атомов и ионизации.

1. Второй и третий вириальные коэффициенты молекулярного водорода H_2 были получены и экстраполированы до $6000^\circ K$ на основе метода, изложенного в [19], с использованием потенциальной функции (27).

Для определения потенциальных параметров $\sigma(T)$ и $\epsilon(T)$, в соответствии с принятой методикой, необходимо располагать экспериментальными данными по сжимаемости, хотя бы в ограниченном интервале температур.

В настоящей работе для этой цели использовались экспериментальные данные, заимствованные из ряда оригинальных работ, охватывающих интервал температур $T=58-773^\circ K$ и давлений до 1200 атм.

Значения второго и третьего вириальных коэффициентов молекулярного водорода приведены в таблице 2. В диссертации выполнен подробный анализ точности полученных данных и показано, что погрешность при вычислении, например, $B_{22}(T)$ не превышает 20% во всем исследуемом интервале температур.

2. При расчете второго вириального коэффициента атомарного водорода полагалось, что все атомы находятся в основном состоянии 2S (энергия возбуждения 2P атомов составляет $\epsilon_1=82259 \text{ см}^{-1}$ и такие атомы не учитывались). В этом случае второй вириальный коэффициент атомарного водорода может быть рассчитан по следующей формуле:

$$B_{11} = \frac{1}{4} B^{1\Sigma_g^+} + \frac{3}{4} B^{3\Sigma_u^+}. \quad (38)$$

Необходимые потенциальные кривые для $^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ состояний молекулы H_2 были заимствованы из [34] и [16], соответственно. Расчет B_{11} производился по методике, описанной для случая взаимодействия пары атомов лития с учетом $B_{\text{несв.}}$ и B_m .

Данные по B_{11} также приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Вириальные коэффициенты водорода

$T, ^\circ K$	B_{11} $\text{см}^3/\text{моль}$	B_{22} $\text{см}^3/\text{моль}$	C $\text{см}^6/\text{моль}^2$
1000		16,9	226
2000	6,4	15,9	177
3000	5,1	15,0	152
4000	4,6	14,4	135
5000	4,2	13,8	123
6000	3,9	13,4	114

3. Анализ, проведенный в диссертации, позволил заключить, что при больших давлениях ($P > 500$ бар) в диссоциированном водороде преобладает молекулярный компонент.

Следовательно точность термодинамических функций диссоциированного водорода в значительной степени будет определяться точностью расчета свойств молекулярного водорода H_2 .

В диссертации проведен подробный анализ, который показал, что при помощи уравнения с двумя вириальными коэффициентами можно описать термодинамические свойства H_2 с точностью 0,3—0,5% до давлений $P = T$ на каждой изотерме.

Дальнейший анализ показал, что и термодинамические функции диссоциированного водорода с точностью $\sim 1\%$ можно считать до тех же давлений.

Расчет термодинамических функций диссоциированного водорода производился с использованием уравнения состояния для смеси, аналогичного (35), через степень диссоциации молекулярного водорода α .

Проведены подробные сопоставления рассчитанных величин по α , v , i , s с данными [10, 23], которые показали совпадение сравниваемых величин в пределах 1%.

Все расчеты выполнены на электронно-вычислительных машинах БЭСМ-3М и М-20.

В ы в о д ы:

1. Диссертационная работа посвящена расчету термодинамических свойств паров лития в интервале температур 2000 : 5000°К и давлений 1 ÷ 100 бар, а также водорода при температурах 1000 ÷ 6000°К в широком интервале давлений с учетом неидеальности и химических реакций.

2. Проведен подробный анализ существующих литературных данных по термодинамическим свойствам пара лития в идеальном газе в приближении и с учетом взаимодействия частиц. Показана их недостаточность и необходимость проведения новых расчетов в более широкой области температур и давлений.

Выполнен подробный обзор и анализ существующих спектроскопических данных лития, а также энергии взаимодействия его частиц. Показано, что эти данные являются весьма неполными и противоречивыми.

3. Обоснован выбор наиболее реалистичных потенциальных кривых для $X^1\Sigma_g^+$ и $^3\Sigma_u^+$ — состояний молекулы Li_2 . Применительно к $^3\Sigma_u^+$ состоянию выполнен расчет близкодействующих сил по методу О. Б. Фирсова, расчет обменных энергий с использованием модели δ — функции, а также дисперсионной энергии взаимодействия.

4. Показана необходимость учета возбужденных состояний атомов лития при расчете второго вириального коэффициента, отвечающего столкновениям пары несвязанных атомов.

В связи с этим методом атомных орбиталей впервые получены шесть кривых потенциальной энергии, соответствующих взаимодействиям 2S и 2P атомов.

5. Сделан обзор существующих методов расчета второго вириального коэффициента химически реагирующих газов. Используя полученные кривые потенциальной энергии, произведен расчет второго вириального коэффициента, отвечающего столкновениям свободных атомов с учетом возбужденных состояний атомов. Произведена оценка влияния квантовых эффектов и метастабильных образований, которая показала, что в рассматриваемом интервале температур квантовыми эффектами можно пренебречь, а метастабильные состояния необходимо учитывать.

6. Методом полного спаривания рассчитана обменная энергия взаимодействия систем $Li-Li_2$ и Li_2-Li_2 . В области больших расстояний определена дисперсионная энергия взаимодействия указанных систем, которая затем использовалась при получении результирующих потенциальных кривых. Рассчитаны значения вторых вириальных коэффициентов систем атом—молекула и молекула—молекула.

7. Показано, что Li_2 и H_2 в области умеренных плотностей являются термодинамически подобными веществами. Предложено при расчете свойств Li_2 использовать уравнение состояния для H_2 в соответствующей области приведенных температур и давлений.

8. Выполнен анализ и обзор имеющихся в литературе экспериментальных PvT — данных по водороду при низких и умеренных температурах, а также расчетных работ при высоких температурах.

9. Получены данные по второму и третьему вириальным коэффициентам молекулярного водорода, достоверность которых подтверждена многочисленными сравнениями с данными других авторов.

10. По известным кривым потенциальной энергии взаимодействия двух атомов водорода рассчитаны соответствующие вторые вириальные коэффициенты атомарного водорода. Произведено статистическое усреднение вириальных коэффициентов по электронным состояниям.

11. Произведен расчет термодинамических функций паров лития в интервале температур $2000 \div 5000^\circ K$ и давлений $1 \div 100$ бар, а также водорода в неисследованной до настоящего времени области больших давлений (до $P=6000$ бар) при температурах $1000 \div 6000^\circ K$. Результаты этих расчетов

сведены в подробные таблицы, включающие данные по составам, удельному объему, энтальпии, энтропии, изобарной теплоемкости и скорости звука.

Построена i, s -диаграмма пара лития. Точность полученных величин в среднем составляет 1%.

Впервые получены данные по коэффициенту вязкости пара лития, точность которых оценивается в 15—20%.

12. Сравнение полученных термодинамических функций с имеющимися литературными данными подтверждает корректность выполненных расчетов. Полученные данные могут быть использованы при инженерных расчетах.

Результаты работы докладывались:

1) на Всесоюзном совещании молодых ученых по проблемам ядерной энергетики, г. Минск, (1967 г.);

2) на третьем Всесоюзном совещании по тепло- и массообмену, г. Минск, (1968 г.);

3) на III Всесоюзной теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах, г. Баку, (1968 г.);

4) на научных семинарах кафедр инженерной теплофизики МЭИ и ОТИ.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах [22, 29, 32, 33].

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Fowler. Statistical mechanics, New York, 1929.
2. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Физматгиз. 1963.
3. В. А. Потапов, Г. В. Бабкин. ТВТ, 5, 246, 1967.
4. Э. Э. Шпильрайн. Докторская диссертация, МЭИ, 1964.
5. P. A. Krupenie, E. A. Mason, J. T. Vanderslice, J. Chem. Phys., 39, 2399, 1963.
6. T. Arai, M. Sakamoto, J. Chem. Phys., 28, 32, 1958.
7. O. Sinanoglu, K. S. Pitzer. J. Chem. Phys., 31, 960, 1959.
8. Е. В. Самуйлов, И. Б. Рождественский. «Физическая газодинамика, термодинамика и теплообмен газов высоких температур». Изд-во АН СССР, 1962.
9. В. А. Белов, Н. И. Ключников. ТВТ, 3, 645, 1965.
10. А. М. Семенов. Кандидатская диссертация, МЭИ, 1967.
11. A. Salop, E. Pollack, B. Bederson. Phys. Rev., 124, 1431, 1961.
12. Исследование теплофизических свойств индивидуальных веществ при высоких температурах. Отчет по теме 6—45/63. ОТИ им. М. В. Ломоносова, 1964.
13. Е. В. Самуйлов. Докторская диссертация, ЭНИН, 1967.
14. П. М. Кессельман. ТВТ, 6, 427, 1968.
15. D. S. Sroogun, J. O. Hirschfelder. J. Chem. Phys., 31, 1531, 1959.

16. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей, И. Л., 1961.
17. О. Sinanoglu, M. S. Vardya, E. M. Mortensen, W. C. Johnson. Phys. Fluids, 6, 665, 1962.
18. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, E. R. Lippincott. J. Chem. Phys., 30, № 1, 1959.
19. П. М. Кессельман. ТВТ, 2, 879, 1964.
20. П. М. Кессельман. ТВТ, 4, № 2, 1966.
21. «Термодинамические свойства водорода в интервале температур 4000÷15000°K и давлений 4000÷15000 бар». Отчет по теме 1/65 ОТИ им. М. В. Ломоносова, 1965.
22. С. Ф. Горыкин, Ю. И. Бланк. Всесоюзная конференция по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах. Тезисы докладов, г. Новосибирск, 1966.
23. В. А. Рабинович. Кандидатская диссертация, г. Одесса, 1963.
24. Н. Ф. Голубев. «Вязкость газов и газовых смесей», Москва, 1959.
25. J. M. Coremans, J. Veenakker et. al., Bull. Inst. Internat. Fraid, Anneks № 1, 281, 1958.
26. S. K. Kim, J. Ross. J. Chem. Phys., 42, 263, 1965.
27. П. М. Кессельман. Сб. «Теплофизика и теплотехника», стр. 253, Киев, 1964.
28. Дж. Слэтер. «Электронная структура молекул», изд. «Мир», 1965.
29. П. М. Кессельман, М. М. Афанасьев, А. С. Бестужев, Ю. И. Бланк, С. Ф. Горыкин, П. А. Котляревский, С. К. Чернышев, С. А. Щекатолина. Сб. «Тепло- и массообмен», т. 7, г. Минск, 1968.
30. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкарузов, В. А. Медведев и др. «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». Справочник АН СССР, 1962.
31. R. H. Davies, E. A. Mason, J. T. Vanderslice. J. Chem. Phys., № 3, 645, 1965.
32. П. М. Кессельман, С. Ф. Горыкин. Сб. «Тепло- и массообмен», т. 7, г. Минск, 1968.
33. С. Ф. Горыкин. III Всесоюзная теплофизическая конференция по свойствам веществ при высоких температурах. Тезисы докладов, Баку, 1968.
34. П. М. Кессельман. Докторская диссертация, Одесса, 1966.
35. H. J. Kolker, M. P. Karplus. J. Chem. Phys., 39, 2011, 1963.

Подписано к печати 11.X.68 г. Формат набора 60×90/16
1,5 печ. л. 1,35 уч.-изд. л. БР 05256. Заказ № 3600. Тираж 200

Городская типография управления по печати Одесского облисполкома,
цех № 3, ул. Чижикова, № 17.