

В.Д. Барский, А.В. Кравченко, А.Г. Рудницкий, Н.Л. Гуревина

ДАВЛЕНИЕ ПАРА: НОВАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск
ПраО НПК «Днепрспецмаш»

Уравнение, более точно, чем известные, описывающее зависимость упругости паров от температуры, выведено на основе использования параметров межмолекулярного взаимодействия в виде энергии системы, отклоненной от равновесия сил притяжения и отталкивания, и собственной энергии молекул.

Парогазовые потоки, являющиеся важнейшей составляющей большинства химических производств¹, образуются в результате перехода вещества из жидкого состояния в газообразное. При этом ключевым показателем, отражающим специфические особенности вещества и потому используемым для различных расчетов в физической химии и химической технологии, а также для характеристики органических соединений, является упругость пара j -того вещества [1–17].

Упругостью пара называют давление, при котором пар находится в состоянии равновесия с жидкой (или твердой [18]) фазой при данной температуре. Поэтому вместо упругости пара часто говорят о давлении пара в состоянии насыщения P_j^H при температуре T .

Экспериментально определяемые упругости пара лежат всегда в определенном интервале и всегда дискретны, из-за чего необходимо иметь уравнение, дающее непрерывное описание зависимости упругости пара от температуры во всем интервале $P_j^H - T$.

Теоретически в основу такого уравнения можно положить выражение, полученное Клаузиусом и Клапейроном:

$$\frac{d(\ln P_j^H)}{dT} = \frac{(\Delta H_j)_V}{R \cdot T^2}. \quad (1)$$

Интегрируя (1) в предположении, что пар обладает свойствами идеального газа, а теплота испарения $(\Delta H_j)_V$ в исследуемом интервале не зависит от температуры, получаем

$$P_j^H = P_{j0}^H \cdot e^{-\frac{(\Delta H_j)_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}, \quad (2)$$

где $T > T_0$, так что при $T = T_0$ $P_j^H = P_{j0}^H$, а при $T > T_0$ $P_j^H > P_{j0}^H$.

Практика, однако, показывает, что уравнение (2) дает ощутимые отклонения от эксперимента из-за невыполнения предположений об идеальности свойств насыщенного пара и независимости теплоты испарения от температуры.

Поэтому было предложено множество уравнений для описания зависимости упругости пара от температуры, различающиеся структурой, но требующих оценки параметров (коэффициентов) для каждого вещества. К предложениям, уточняющим уравнение (2) путем введения эмпирических коэффициентов, следует отнести предложения

– Антуана

$$\ln P_j^H = A - \frac{B}{t + C}, \quad (3)$$

(в оригинале [19,20] для паров воды

$$\log P = A \cdot \left(D - \frac{1000}{\Theta} \right), \text{ где } Q = 230 + t;$$

– Гутмана и Симмоса [7]

$$\ln P_j^H = \frac{A - B}{T - \frac{3 \cdot \Theta}{8}} \quad (4)$$

(метод расчета величины Q рассмотрен Дройсбахом [7]).

Абсолютное большинство других предложений сводится к описанию упругости пара полиномами различной степени от температуры [7].

Согласно [7] из всех уравнений, предложенных для расчета упругости пара по величине температуры, уравнение Антуана оказалось наиболее полезным. Тем не менее, в теоретическом и практическом анализе химико-технологических задач уравнение Антуана приходится уточнять введе-

¹ Здесь имеются ввиду любые производства, продукты которых образуются за счет химических и физико-химических превращений (например, коксохимическое, доменное и др. производства).

нием дополнительных параметров или сужением области исследования по группам веществ и интервалам $P_j^H - T$ [2,3,8].

Поэтому в настоящей работе сделана попытка установить зависимость упругости паров от температуры, исходя из иных соображений и, в частности, на основе параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия в виде энергии системы, отклоненной от равновесия сил межмолекулярного притяжения и отталкивания, и собственной энергии молекул.

Будем исходить из того, что переход вещества из твердого состояния в жидкое обусловлен нарушением равновесия межмолекулярных сил притяжения и отталкивания. При этом колебательное движение молекул заменяется поступательным прямолинейным, так что с ростом собственной энергии молекулы у нее появляется возможность “вырваться” из жидкой фазы в газовую.

Оценим энергию межмолекулярного взаимодействия в состоянии, отклоненном от равенства разнонаправленных сил, отношением потенциальной энергии (теплоты) неравновесной системы, состоящей из N моль, к теплоемкости j -того вещества:

$$b_j = \frac{Q_j}{C_{Pj} \cdot N_j} \quad (5)$$

Измеряя Q_j в кДж, удельную теплоемкость C_{Pj} в кДж/(кмоль·град) и N_j в кмоль, находим, что

$$[b_j] = \frac{\text{кДж}}{\frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} \cdot \text{кмоль}} = \text{град}.$$

Отсюда следует, что b_j оценивает энергию межмолекулярного взаимодействия числом градусов, на которое могла бы повыситься температура системы, если бы ее потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия перешла в кинетическую.

Таким образом, b_j оценивает в градусах энергетический барьер, который должна преодолеть молекула, чтобы преодолеть силы межмолекулярного притяжения и “вырваться” из жидкой фазы в газообразную.

Теперь положим, что по величине собственной энергии молекулы вещества распределены симметрично (например, нормально) относительно некоторого среднего значения m_j с дисперсией σ_j^2 . Очевидно, что с ростом температуры за счет внешнего или внутреннего источника теплоты¹ ра-

стет собственная энергия молекул, так что

$$\mu_{ju} = c_j \cdot t_u, \quad \text{град}, \quad (6)$$

где c_j – безразмерный коэффициент; t_u – температура в системе, град; $u=(1,2,\dots,n)$.

Ясно, что с ростом температуры согласно (6) средняя собственная энергия молекул μ_j приближается к энергетическому барьеру b_j , увеличивая число молекул j -того вещества, способных перейти из жидкой в газообразную фазу и, тем самым, увеличить скорость прямого процесса² (рис. 1).

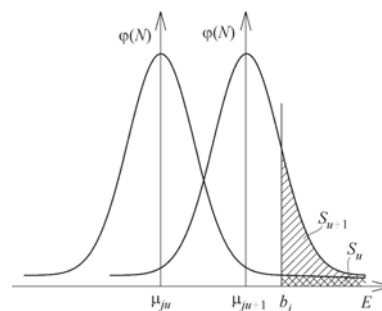


Рис. 1. К соотношению b_j и m_j при температурах t_u и t_{u+1} . E – энергия; $j(N)$ – плотность распределения молекул по величине собственной энергии; – площадь под кривой плотности – общее число N молекул; – площадь заштрихованных участков – числа молекул, совершивших переход из жидкой фазы в газовую ($S_u \ll S_{u+1}$).

Скорость обратного процесса определяется достигнутым содержанием j -того вещества в газовой фазе, которое принято оценивать фактическим парциальным давлением P_j .

При постоянной температуре t_u ($u=1,2,\dots,n$), достаточном количестве жидкости и достаточном времени контакта фаз P_j растет и, как следствие, растет скорость обратного процесса. Когда она становится равной скорости прямого процесса, наступает равновесие между жидким и газообразным состояниями j -того вещества, которому соответствует равновесное парциальное давление P_{ju}^* . Это давление называют парциальным давлением j -того вещества в состоянии насыщения или упругостью паров j -того вещества и обозначают P_{ju}^H .

С изменением температуры равновесие сдвигается:

- при увеличении температуры до t_{u+1} в сторону газовой фазы, так что $P_{ju+1}^H > P_{ju}^H$;
- при снижении температуры до t_{u-1} в сторону жидкой фазы, так что $P_{ju-1}^H < P_{ju}^H$.

В последнем случае часть парообразного j -того вещества переходит в жидкое состояние (конденсируется).

¹ Источник внешний – внешняя среда, внутренний – химические реакции и физико-химические превращения, протекающие в системе.

² Прямым процессом считаем испарение, а обратным – конденсацию вещества.

Таким образом, следует считать, что:

1. Парциальное давление насыщенного пара, как предельно возможное при данной температуре содержание j -того вещества в газовой фазе, отражает степень неравновесности межмолекулярных сил притяжения и отталкивания в жидкости, которая сама зависит от размера, состава, строения и свойств молекул вещества.

2. Соотношение сил межмолекулярного взаимодействия и собственной энергии молекул определяет зависимость P_{ju}^H от температуры и независимость от содержания в газовой фазе других веществ.

3. При ограниченном времени контакта фаз, что характерно для промышленных потоков и эквивалентно недостатку жидкой фазы, равновесие между жидким и газообразным состояниями не достигается, и пар оказывается ненасыщенным с парциальным давлением P_{ju} .

4. Связь между парциальными давлениями насыщенного и ненасыщенного паров описывают выражением

$$P_{ju} = \varphi_j \cdot P_{ju}^H, \quad (7)$$

где φ_j – степень насыщенности пара j -того вещества.

Поскольку из (7) следует, что

$$\varphi_j = \frac{P_{ju}}{P_{ju}^H}, \quad (8)$$

т.е. является отношением фактического содержания j -того вещества в газовой фазе к предельно возможному при данной температуре, φ_j можно назвать относительным выходом j -того вещества из жидкости в газовую фазу.

Из сформулированных выше положений, касающихся механизма парообразования, следует, что приращение равновесного парциального давления j -того вещества в интервале температур от t_u до t_{u+1} пропорционально уже достигнутому давлению при t_u :

$$P_{j(u+1)}^H = P_{ju}^H + \alpha_{ju} \cdot P_{ju}^H. \quad (9)$$

Из (9) для относительного приращения равновесного давления получаем:

$$\alpha_{ju} = \frac{P_{j(u+1)}^H - P_{ju}^H}{P_{ju}^H}, \quad (10)$$

так что относительное приращение равновесного давления во всем температурном диапазоне t_1-t_n

составит

$$\sum_{u=1}^n \alpha_{ju} = \sum_{u=1}^n \frac{P_{j(u+1)}^H - P_{ju}^H}{P_{ju}^H}. \quad (11)$$

Чтобы установить температурную зависимость равновесного парциального давления j -того вещества, представим его относительное приращение α_{ju} как отношение энергетического барьера b_j , создаваемого силами межмолекулярного взаимодействия в жидкости, к квадрату отклонения¹ от него средней собственной энергии молекул μ_j , приходящегося на единицу температуры в интервале от t_u до t_{u+1} :

$$\alpha_{ju} = \frac{b_j}{(b_j - \mu_{ju})^2} \cdot (t_{u+1} - t_u)$$

или, с учетом (6):

$$\alpha_{ju} = \frac{b_j}{(b_j - c_j \cdot t_u)^2} \cdot (t_{u+1} - t_u). \quad (12)$$

Теперь, подставляя (12) в левую часть (11), получаем выражение

$$\sum_{u=1}^n \frac{b_j}{(b_j - c_j \cdot t_u)^2} \cdot (t_{u+1} - t_u) = \sum_{u=1}^n \frac{P_{j(u+1)}^H - P_{ju}^H}{P_{ju}^H}. \quad (13)$$

Сохраняя величину температурного диапазона (t_n-t_1) и увеличивая n (полагая $n \rightarrow \infty$), получаем, что

$$\sum \rightarrow \int, \text{ а } (t_{u+1} - t_u) \rightarrow dt \text{ и } (P_{j(u+1)}^H - P_{ju}^H) \rightarrow dP_j^H.$$

С учетом этого перехода, уравнение (13) принимает вид:

$$\int_{t_1}^{t_n} \frac{b_j}{(b_j - c_j \cdot t)^2} \cdot dt = \int_{P_{j1}^H}^{P_{jn}^H} \frac{dP_j^H}{P_j^H}. \quad (14)$$

Принимаем, что $u = b_j - c_j \cdot t$, так что $du = -c_j \cdot dt$. С учетом этого, интегрируем левую часть (14):

$$\int_{u_1}^{u_n} \frac{b_j}{u^2} \cdot \left(-\frac{1}{c_j} du \right) = \frac{b_j \cdot (t_n - t_1)}{(b_j - c_j \cdot t_1) \cdot (b_j - c_j \cdot t_n)}. \quad (15)$$

¹ В соответствии с принципом максимального правдоподобия [21 (см. стр. 178-183), 22 (см. Гл. 18 “Оценивание: метод максимального правдоподобия”, стр. 58-126)] использование квадрата отклонения приводит к состоятельным, эффективным и несмещенным оценкам параметров статистической совокупности (в данном случае, совокупности молекул j -того вещества).

Теперь интегрируем правую часть (14):

$$\int_{P_{jl}^H}^{P_{jn}^H} \frac{dP_j^H}{P_j^H} = \ln(P_{jn}^H - P_{jl}^H). \quad (16)$$

Подставляя (15) и (16) в(14), находим

$$P_{jn}^H = P_{jl}^H \cdot e^{\frac{b_j \cdot (t_n - t_l)}{(b_j - c_j \cdot t_l) \cdot (b_j - c_j \cdot t_n)}}. \quad (17)$$

Из (17) следует, что при условии $t_n = t_l$ получаем $P_{jn}^H = P_{jl}^H$, т.е. упругость паров без увеличения температуры сохраняет уже достигнутый уровень, что полностью соответствует исходному выражению (9). Поэтому, если взять $t_l = 0^\circ\text{C}$, то уравнение (17) принимает вид:

$$P_j^H = P_{j0}^H \cdot e^{\frac{t}{b_j - c_j \cdot t}}, \quad (18)$$

где P_{j0}^H – упругость паров j -того вещества, достигнутая при подъеме температуры до 0°C .

Из (18) видно, что температурная зависимость парциального давления насыщенного пара j -того вещества, полученная теоретически, является экспоненциальной функцией 3-х параметров, величины которых зависят от давления при температуре 0°C , сил межмолекулярного взаимодействия в жидкости и собственной энергии молекул.

Для оценки этих параметров использовали экспериментальные данные по P_{ju}^H и t_u , взятые из [23]¹ (табл. 1)².

Значения $P_{j0}^H = a_j$, b_j и c_j находили по алгоритму и программе, минимизирующим среднее квадратическое отклонение рассчитанных по (18) величин \hat{P}_{ju}^H при t_u от экспериментальных P_{ju}^H :

$$S_j = \sqrt{\frac{\sum_{u=1}^n (P_{ju}^H - \hat{P}_{ju}^H)^2}{n-3}}. \quad (19)$$

Область поиска задавали в виде:

$$a_j^0 \pm \Delta a_j; \quad (20)$$

$$b_j^0 \pm \Delta b_j; \quad (21)$$

$$c_j^0 \pm \Delta c_j. \quad (22)$$

Приближенное значение a_j^0 берем из экспериментальных данных, учитывая, что при $t=0$ по (18) получаем $P_j^H = P_{j0}^H = a_j^0$.

Например, согласно табл. 1 для бензола линейное приближение зависимости $P_B^H = f_B^H(t)$ в интервале $2,6 \leq t \leq 7,6$ дает $a_B^0 = 3,35$ кПа.

Размер области начального поиска определяли величиной $\Delta a_j \leq 0,25 \cdot a_j$. Для примера с бензолом она составит $3,350 \pm 0,8375$ кПа.

Чтобы задать начальные значения b_j^0 и c_j^0 , уравнение (18) представим в виде

$$c_j^0 = \frac{1}{t} \cdot b_j^0 - \frac{1}{\ln \frac{P_j^H}{a_j^0}}. \quad (23)$$

Запишем уравнение (23) для u -той и $(u+1)$ -той пар значений (t, P_j^H) :

$$c_j^0 = \frac{1}{t_u} \cdot b_j^0 - \frac{1}{\ln \frac{P_{ju}^H}{a_j^0}}; \quad (24)$$

$$c_j^0 = \frac{1}{t_{u+1}} \cdot b_j^0 - \frac{1}{\ln \frac{P_{j(u+1)}^H}{a_j^0}}. \quad (25)$$

Вычитая (25) из(24), находим

$$b_j^0 = \left[\frac{1}{\ln \frac{P_{ju}^H}{a_j^0}} - \frac{1}{\ln \frac{P_{j(u+1)}^H}{a_j^0}} \right] / \left(\frac{1}{t_u} - \frac{1}{t_{u+1}} \right). \quad (26)$$

Подставляя (26) в (24), получаем

$$c_j^0 = t_u^{-1} \cdot \frac{\left(\ln \frac{P_{ju}^H}{a_j^0} \right)^{-1} - \left(\ln \frac{P_{j(u+1)}^H}{a_j^0} \right)^{-1}}{t_u^{-1} - t_{u+1}^{-1}} - \left(\ln \frac{P_{ju}^H}{a_j^0} \right)^{-1}. \quad (27)$$

Те же значения c_j^0 получим, если (26) подставим в (25).

Алгоритм и программа поиска параметров уравнения(18), реализованные для веществ, представленных в табл. 1, привели к значениям параметров a_j , b_j и c_j , обеспечивающим минимальные значения остаточного среднего квадратического отклонения S_B (табл. 2).

Для сравнения в этой же таблице приведены оценки S_A , характеризующие точность резуль-

¹ Всего в [23] приведены данные по 296-ти неорганическим и 1202-м органическим соединениям.

² Для составления табл. 1 отбирали данные по веществам, производимым на коксохимических производствах [9].

Парциальное давление и температура насыщения паров веществ

p_j^H , кПа	антрацен	аценафтен	ацетофенон	бензол	инден	о-ксилол	м-ксилол	п-ксилол	кумол	нафталин
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,1333	145,0	–	37,1	–36,7	16,4	–3,8	–6,9	–8,1	2,9	52,6
0,6666	173,5	114,8	64,0	–19,6	44,3	20,2	16,8	15,5	26,8	74,2
1,3332	187,2	131,2	78,0	–11,5	58,5	32,1	28,3	27,3	38,3	85,8
2,6664	201,9	148,7	92,4	–2,6	73,9	45,1	41,1	40,1	51,5	101,7
5,3329	217,5	168,2	109,4	7,6	90,7	59,5	55,3	54,4	66,1	119,3
7,9993	231,8	181,2	119,8	15,4	100,8	68,8	64,4	63,5	75,4	130,2
13,3322	250,0	197,5	133,6	26,1	114,7	81,3	76,8	75,9	88,1	145,5
26,6645	279,0	222,1	154,2	42,2	135,6	100,2	95,5	94,6	107,3	167,7
53,3289	310,2	250,0	178,0	60,6	157,8	121,7	116,7	115,9	129,2	193,2
101,3250	342,0	277,5	202,4	80,1	181,6	144,4	139,1	138,3	152,4	217,9
p_j^H , кПа	пиридин	сероуглерод	спирт этиловый	стирол	тетралин	тиофен	толуол	фенантрен	фенол	флюорен
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0,1333	–18,9	–73,8	–31,3	–7,0	38,0	–40,7	–26,7	118,2	40,1	–
0,6666	2,5	–54,3	–12,0	18,0	65,3	–20,8	–4,4	154,3	62,5	129,3
1,3332	13,2	–44,7	–2,3	30,8	79,0	–10,9	6,4	173,0	73,8	146,0
2,6664	24,8	–34,3	8,0	44,6	93,8	0,0	18,4	193,7	86,0	164,2
5,3329	38,0	–22,5	19,0	59,8	110,4	12,5	31,8	215,8	100,1	185,2
7,9993	46,8	–15,3	26,0	69,5	121,3	20,1	40,3	229,9	108,4	197,8
13,3322	57,8	–5,1	34,9	82,0	135,3	30,5	51,9	249,0	121,4	214,7
26,6645	75,0	10,4	48,4	101,3	157,2	46,5	69,5	277,1	139,0	240,3
53,3289	95,6	28,0	63,5	122,5	181,8	64,7	89,5	308,0	160,0	268,6
101,3250	115,4	46,5	78,4	145,2	207,2	84,4	110,6	340,2	181,9	295,0
p_j^H , кПа	хинолин	этилбензол								
	21	22								
0,1333	59,7	–9,8								
0,6666	89,6	13,9								
1,3332	103,8	25,9								
2,6664	119,8	38,6								
5,3329	136,7	52,8								
7,9993	148,1	61,8								
13,3322	163,2	74,1								
26,6645	186,2	92,7								
53,3289	212,3	113,8								
101,3250	237,7	136,2								

татов, найденных по уравнению Антуана с использованием значений его коэффициентов, найденных методом наименьших квадратов [21].

По значениям отношения S_A/S_B видно, что уравнение (18) для всех веществ, приведенных в табл. 1, превосходит по точности уравнение Антуана.

Для подтверждения того, что этот вывод имеет общий характер, дополнительно исследовали экспериментальные данные по упругости паров воды и аммиака (табл. 3) в области температур, расширяющей диапазон парциальных давлений до более 6 МПа.

Результаты расчетов по уравнению (18) и уравнению Антуана представлены в табл. 4.

Таким образом по совокупности полученных

результатов можно сделать вывод о высокой точности уравнения, полученного для описания зависимости упругости паров широкого спектра веществ от температуры.

Более того, исходные положения, на которых основан вывод этого уравнения, позволяют предположить, что различия его параметров для разных веществ определяются различными характеристиками вещества (например, температурой кипения*) и свойствами молекул, такими как размер (масса) и форма (циклическая, треугольная, пирамидальная, с разветвленной углеродной цепью, с линейной цепью), сферичность, полярность, дипольный момент. Существенное влияние могут оказывать и надмолекулярное структурирование вещества и, в частности, ассоциированный (вода, метанол, этанол, фенолы, ацетон) и неассоциированный (азот, бензол, гексан, сероуглерод, четыреххлористый углерод) характер.

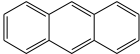
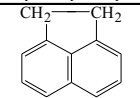
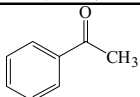
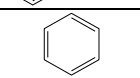
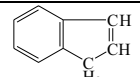
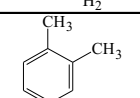
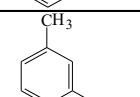
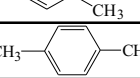
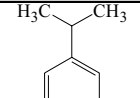
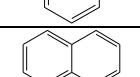
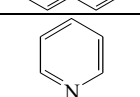
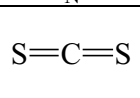
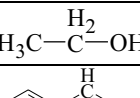
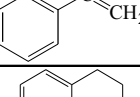
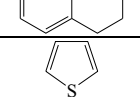
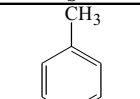
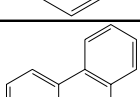
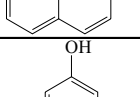
Предварительная проверка этих соображений на примере параметра b_j проведена по данным из табл. 2 и 4 (рис. 2).

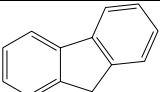
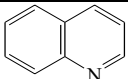
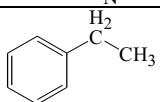
Видно, что значение потенциала сил межмолекулярного взаимодействия зависит прежде всего от размера молекулы: практически все точки группируются около прямых I, II и III.

При этом 75% точек, располагающихся вдоль прямой II, соответствуют парам веществ с моле-

* Чем ниже температура кипения, тем больше a_j .

Параметры уравнения (18) для веществ, производимых КХП и сравнение с уравнением Антуана

j	Название вещества	Брутто-формула	Структурная формула	M _j	a _j ·10 ⁴	b _j	c _j ·10 ²	S _B	S _A	$\frac{S_A}{S_B}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Антрацен	C ₁₄ H ₁₀		178	0,0227	7,0166	-3,6265	0,4453	1,9258	4,3247
2	Аценафтен	C ₁₀ H ₆ C ₂ H ₄		154	15,66	13,8851	-4,0237	0,1938	0,4083	2,1068
3	Ацетофенон	CH ₃ COC ₆ H ₅		120	71,28	11,0613	-4,9934	0,1020	0,2823	2,7868
4	Бензол	C ₆ H ₆		78	33360,00	16,7875	-8,3411	0,2014	0,9410	4,6723
5	Инден	C ₉ H ₈		116	345,00	13,2937	-5,2020	0,1833	0,2218	1,2100
6	o-Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		106	1673,00	13,4476	-6,2975	0,0127	0,1580	12,4409
7	m-Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		106	2178,00	13,7699	-6,3815	0,0172	0,1130	6,5698
8	p-Ксилол	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂		106	2387,50	14,0336	-6,3795	0,0221	0,1151	5,2081
9	Кумол; изопропилбензол	C ₆ H ₅ CH(CH ₃) ₂		120	1054,20	12,7469	-6,1957	0,0120	0,0555	4,6250
10	Нафталин	C ₁₀ H ₈		128	57,41	11,8954	-4,7685	0,5130	2,7078	5,2784
11	Пиридин	C ₅ H ₅ N		79	6588,00	15,7211	-6,2436	0,4411	0,5973	1,3541
12	Сероуглерод; углерода(IV) сульфид	CS ₂	S=C=S	76	168640	21,7981	-8,9100	0,0590	0,1960	3,3220
13	Спирт этиловый; этанол	C ₂ H ₅ OH		46	16104,00	14,6676	-5,4386	0,1442	0,1532	1,0624
14	Стирол	C ₆ H ₅ CHCH ₂		104	1905,69	14,3272	-6,0656	0,1199	0,2242	1,8699
15	Тетралин; 1,2,3,4- тетрагидронафталин	C ₁₀ H ₁₂		132	81,00	11,4134	-5,0911	0,1024	0,1612	1,5742
16	Тиофуран; тиофен	C ₄ H ₄ S		84	25792,00	16,0368	-8,2440	0,0780	0,3426	4,3923
17	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃		92	8982,00	15,5936	-7,0630	0,0201	0,1500	7,4627
18	Фенантрен	C ₁₄ H ₁₀		178	0,1019	8,3443	-3,7537	0,2740	0,3402	1,2416
19	Фенол; гидроксibenзол; карболовая кислота	C ₆ H ₅ OH		94	28,23	8,2500	-4,9986	0,1365	0,1457	1,0674

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
20	Флюорен; о,о'-дифенилметан; 2,3-бензоинден	C ₁₃ H ₁₀		166	30,89	18,6200	-3,3065	0,3681	0,9859	2,6783
21	Хинолин	C ₉ H ₇ N		129	45,12	13,5199	-4,3017	0,6642	1,0075	1,5169
22	Этилбензол	C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₃		106	2464,50	13,7292	-6,5352	0,0268	0,2796	10,4328

кулами циклической формы.

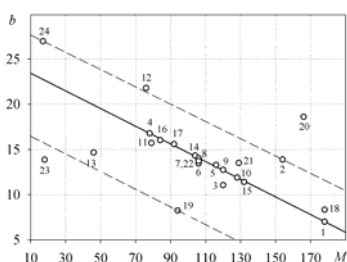


Рис. 2. Зависимость параметра b_j от молекулярной массы j -того вещества

К линии III тяготеют точки, соответствующие парам веществ с ассоциированными молекулами, а к линии I – с неассоциированными молекулами.

Можно заметить также, что близкие по молекулярной массе вода (точка 23) и аммиак (точка 24) имеют существенно разные значения b_j , что можно связать с различием форм их молекул (треугольной и пирамидальной, соответственно [2]).

Однако, эти предположения требуют серьезной проверки, что и планируется в дальнейшем с привлечением обширного материала из [23].

Таблица 3

Парциальные давления насыщенных паров воды ($j=23$) и аммиака ($j=24$) в зависимости от температуры t

u	P_j^H , кПа	t_{23} , °C	t_{24} , °C
1	0,1333	-17,3	-109,1
2	0,6666	1,2	-97,5
3	1,3332	11,3	-91,9
4	2,6664	22,2	-85,8
5	5,3329	34,1	-79,2
6	7,9993	41,6	-74,3
7	13,3322	51,6	-68,4
8	26,6645	66,3	-57,0
9	53,3289	83,0	-45,4
10	101,3250	100,0	-33,6
11	202,6500	120,1	-18,7
12	506,6250	152,4	4,7
13	1013,2500	180,5	25,7
14	2026,5000	213,1	50,1
15	3039,5730	234,5	66,3
16	4053,0000	251,1	78,9
17	5066,2500	264,7	89,3
18	6079,5000	276,5	98,3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бесков С.Д. Технохимические расчеты. – М.: Высш. шк., 1966. – 520 с.
2. Бретинайдер С. Свойства газов и жидкостей. – М.-Л.: Химия, 1966. – 535 с.
3. Бретинайдер С. Общие основы химической технологии: Пер с польск. – Л.: Химия, 1977. – 503 с.
4. Циборовский Я. Основы процессов химической технологии: Пер. с польск. – Л.: Химия, 1967. – 719 с.
5. Флореа О., Смигельский О. Расчеты по процессам и аппаратам химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 448 с.
6. Плановский А.Н. Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. – М.: Химия, 1987. – 496 с.
7. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: Пер. с англ / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 520 с.
8. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие: Пер. с англ. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
9. Коробчанский И.Е., Кузнецов М.Д. Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования.

Таблица 4

Параметры уравнения (18) для паров воды и аммиака и сравнение с уравнением Антуана

j	Название вещества	M_j	$a_j \cdot 10^4$	b_j	$c_j \cdot 10^2$	S_B	S_A	$\frac{S_A}{S_B}$
23	Вода	18	6526,8	13,8756	-5,9232	1,5167	12,6090	8,3135
24	Аммиак	17	4244900	26,9823	-10,1190	1,4582	88,0910	60,4128

– Харьков-М.: Гос. научн.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1952. – 288 с.

10. *Изобарное* равновесие жидкость-пар для системы этил-3-гидроксибутират-этилкротонат-этанол при 101.325 кПа / Wang Yan-fei, Ma Pei-sheng, Wang Ru-fan, Jia Yan-zong, Sun Yi. // J. Chem. Eng. Chin. Univ. – 2007. – Т.21. – № 1. – С.9-13.

11. *Isothermal* vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of (propyl ethanoate+heptane), (propyl ethanoate+cyclohexane), and (propyl ethanoate+1-hexene) / Negadi Latifa, Belabbaci Aouicha, Kaci Ahmed Ait, Jose Jacques // J. Chem. and Eng. Data. – 2007. – Т.52. – № 1. – С.47-55.

12. *Malanowski Stanislaw K.* Vapor-liquid equilibrium for benzaldehyde with 1-methylethylbenzene and for 2-methylpropan-2-ol with 2,4,4-trimethyl-1-pentene // J. Chem. and Eng. Data. – 2007. – Т.52. – № 1. – С.239-243.

13. *Оптимальное* управление процессами пиролиза парафиновых углеводородов C₂-C₄ и их смесей / А.М. Алиев, А.З. Таиров, А.М. Гусейнова, Н.Р. Исмаилов // Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-24): Сборник трудов 24 Международной научной конф. – Киев. – 2011. – Т.3. – С.33-36.

14. *Солодяк Л.Й., Левуш С.С.* Вплив парціального тиску на селективність високотемпературного перетворення тетрафлуоретилену // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 2. – С.11-13.

15. *Мирзалиев А. Г., Ли Р. Ч.* Влияние технологических параметров регенерации цеолитов на эффективность сероочистки // Узб. журн. нефти и газа. – 2011. – № 4. – С.47-48.

16. *Полимеризация* этилена с использованием наносенного неметаллоценового катализатора для получения сшиваемых пероксидами полиэтиленовых труб / Kan Lin, Li Chuanfeng, Zuo Shengwu, Mei Li. // Petrochem. Technol. – 2012. – Т.41. – № 2. – С.199-203.

17. *Molecular* content of the deposition flux during reactive Ar/O₂ magnetron sputtering of Al / Jon M. Andersson, E. Wallin, E.P. Munger, U. Helmersson // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Т.88. – № 5. – С.054101/1-054101/3.

18. *Чжо Чжао.* Корреляционный метод расчета давления насыщенного пара и коэффициентов разделения для элементоорганических соединений // Естеств. и техн. науки. – 2005. – № 6. – С.222-22.

19. *Хальд А.* Математическая статистика с техническими приложениями. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. – 664 с.

20. *Кендал М., Стьюарт А.* Статистические выводы и связи. – М.: Наука, 1975. – 899 с.

21. *Antoine C.* Thermodynamique. – Tensions des vapeurs: nouvelle relation entre les tensions et les temperatures // Comptes rendus. – 1888. – Т.107. – P.681-684.

22. *Antoine C.* Physique. – Tensions de diverses vapeurs.(Extrait.) // Comptes rendus. – 1888. – Т.107. – P.836-837.

23. *Сталл Д.Р.* Таблицы давления паров индивидуальных веществ: Пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит-ры. – 1949. – 71 с.

Поступила в редакцию 12.04.2013