

УДК 532.72+533.15+532.593

# ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ И ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru  
Саровский физико-технический институт — филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 607186 Саров  
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва

На основе предложенной ранее модели рассчитаны значения коэффициента самодиффузии He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> в жидком и плотном газообразном состояниях, которые сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при давлении до ≈200 МПа и температуре до ≈500 К. При расчетах используется уравнение состояния этих веществ в форме модифицированной модели Ван-дер-Ваальса. Выполнено обобщение модели самодиффузии на случай взаимной диффузии в бинарных смесях, опирающееся на модифицированную модель уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для смесей. Проведены расчеты модельного коэффициента взаимной диффузии для значительного числа бинарных смесей перечисленных выше индивидуальных веществ, и результаты сопоставлены с имеющимися данными. Без специальной калибровки на эксперимент модель правильно предсказывает зависимость коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии (при их изменении на несколько порядков при изменении плотности от газовой до жидкостной) как от давления, так и от температуры. Для большинства рассмотренных в работе веществ максимальные отклонения расчета от эксперимента не превышают 30 ÷ 50 %.

Ключевые слова: жидкость, газ, бинарная смесь, коэффициент диффузии, давление, температура, плотность, концентрация, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

DOI 10.15372/FGV20170406

## ВВЕДЕНИЕ

Коэффициент взаимной концентрационной диффузии  $D_{12}$  [1, 2] бинарных (состоящих из компонентов 1 и 2) смесевых жидкостей и плотных газов в области относительно высоких значений давления  $P$  и температуры  $T$  требуется при решении ряда задач (детонация, горение, перемешивание и др.). В отсутствие экспериментальных данных или их ограниченности величина  $D_{12}$  оценивается модельным способом. При решении задачи, помимо  $D_{12}$ , обычно востребованным является также и уравнение состояния (УРС) бинарной смеси, причем не только термическое (связь удельного объема  $V$  с переменными  $P, T$ ), но и полное (например, в виде функции свободной энергии  $F(V, T)$ ), которое используется при расчетах изэнтропических, ударно-волновых и других процессов. Коэффициент  $D_{12}$  равен коэффициенту самодиффузии  $D$ , если компоненты обладают одинаковыми свойствами. Поэтому обычно вели-

чины  $D$  и  $D_{12}$  определяются на основе однотипных модельных представлений о поведении однокомпонентной и бинарной жидкостей.

При определении УРС и параметров  $D, D_{12}$  привлекаются полуэмпирические модели, содержащие свободные (подгоночные) параметры, при выборе которых используются экспериментальные данные. Более правдоподобны те модели, которые при меньшем числе параметров систематически (для различных веществ) воспроизводят бóльший объем данных. Существенное значение для практики имеет простота выполнения модельных расчетов. В ряде случаев предпочтительнее модели, пусть детально не описывающие эксперимент, но позволяющие рассчитать УРС,  $D, D_{12}$  по термодинамическим переменным ( $P, V, T$  и др.) в явном виде (аналитически).

В [3] предложена простая модель коэффициентов переноса, в том числе самодиффузии, опирающаяся на модифицированную модель УРС Ван-дер-Ваальса (модель мВдВ) [4–7]. Исходная модель УРС ВдВ  $P = N_0 kT / (V -$

$V_C) - a(N_0/V)^2$  (где  $N_0$  — число частиц в объеме  $V$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $a = \text{const}$  — постоянная притяжения,  $V_C = \text{const}$  — коволюм, равный объему  $V$  при  $T = 0$ ) из-за постоянства  $V_C$  неприменима к реальным жидкостям, в частности, она не отражает их сжимаемость при относительно низкой температуре. В модели мВдВ коволюм является переменным, благодаря чему модель учитывает свойства вещества в условиях сжатия (статического или динамического). Для определения модельного коэффициента самодиффузии  $D_{mW}$  [3] достаточно знать  $P$ - $V$ - $T$ -зависимости УРС мВдВ рассматриваемого вещества, параметры которого подбираются исходя из описания экспериментальных данных. Формулы УРС мВдВ и коэффициента  $D_{mW}$  являются аналитическими, что удобно для практики.

В модели ВдВ ( $V_C = \text{const}$ ) движение частиц качественно подобно происходящему в модельной жидкости, состоящей из твердых шариков диаметра  $d$ . Межчастичное притяжение, учитываемое в приближении среднего поля (слабое дальнедействующее), на него не влияет. Между столкновениями частицы (центр масс) движутся свободно, с постоянной скоростью. Свойства жидкости в виде твердых шариков изучались методом молекулярной динамики. В [8, 9] результаты, полученные для коэффициента самодиффузии, аппроксимированы линейным по  $V$  (при  $T = \text{const}$ ) выражением  $D_{HS} = D_{IG} \cdot A(V - V_0(d))/V \sim \sqrt{T}(V - V_0(d))$ , где  $D_{IG} = \frac{3}{8nd^2} \left( \frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2}$  — коэффициент самодиффузии идеального газа твердых сфер [1] ( $n = N_0/V$  — плотность частиц,  $m$  — масса частицы),  $A = \text{const}$ ,  $V_0(d) = \text{const}$ . Согласно [8]  $A = 1.271$ ,  $V_0 = 0.979N_0d^3$ , согласно [9]  $A = 1.1$ ,  $V_0 = 0.962N_0d^3$ . В случае  $V = V_0$  величина  $D_{HS} = 0$ . В модели твердых сфер объем жидкости при ее затвердевании равен  $V_m = 1.060N_0d^3$  [10] (в этой работе величина  $D_{HS}$  представлена нелинейной функцией  $V$ ; согласно [10]  $V_0 = 0.917N_0d^3$ ). Значения  $V_0$  [8–10] меньше  $V_m$ , т. е. равенство  $D_{HS} = 0$  имеет место при  $T < T_m$  ( $T_m$  — температура плавления). В модели [3] при  $V_C = \text{const}$  коэффициент самодиффузии определяется выражением  $D_W = D_{IG} \cdot (V - V_C)/V \sim \sqrt{T}(V - V_C)$ , которое подобно вышеприведенному линейному для  $D_{HS}$ . Величина  $V_C$ , как и  $V_0(d)$ , меньше значения  $V$  при плавлении.

В исходном виде модель твердых сфер, как модель ВдВ, неприменима количественно к реальным сжимаемым жидкостям. В случае таких приложений, в аппроксимационных формулах для  $D_{HS}(V, T, d)$  [8–10] величина  $d$  полагается функцией параметров  $T, P$  [8, 11–13 и др.], что соответствует переменному коволюму  $V_C$  в модели мВдВ.

Согласно [14] при расчете коэффициента самодиффузии многоатомных жидкостей с помощью модели твердых сфер выражение для  $D_{HS}(V, T, d)$  следует умножить на параметр  $0 < A_R \leq 1$ , отражающий влияние взаимодействия поступательных и вращательных степеней свободы молекул на диффузию. Расчетное определение значения  $A_R$  затруднительно, поэтому его (как и  $d$ ) обычно находят из эксперимента по диффузии (см., например, [15]).

В [3] выражение для  $D_{mW}$  применялось к металлам на изобаре  $P = 1$  атм. В данной работе в форме мВдВ построены УРС He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>. Для большинства из них имеются экспериментальные определения коэффициента  $D$  до максимальных значений  $P \approx 200$  МПа. С ними выполнено сравнение модельных величин  $D_{mW}$  (при  $A_R = 1$ ).

В настоящей работе также представлен модельный коэффициент  $D_{12,mW}$  для бинарных смесей, рассчитываемый на основе  $P$ - $V$ - $T$ -связи УРС мВдВ таких систем [5–7, 16, 17] (строится с привлечением индивидуальных УРС 1-го и 2-го компонентов смеси):

$$D_{12,mW} = D_{12,IG} \cdot (V - V_C)/V \sim \sqrt{T}(V - V_C),$$

где  $D_{12,IG} = \frac{3}{8nd_{12}^2} \left( \frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2} \right)^{1/2}$  — коэффициент взаимной диффузии смеси идеальных газов, состоящих из частиц в виде твердых сфер диаметром  $d_1, d_2$  ( $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ ) и массой  $m_1, m_2$  [1]. Выражение для  $D_{12,mW}$  подобно формуле, предложенной в [18] для бинарных смесей:  $D_{12} = A_{12} \cdot D_{12,IG} \cdot (V - V_{12,0})/V$ , где  $A_{12}, V_{12,0}$  — эмпирические постоянные (в [18] смесь рассматривается при  $P = 1$  атм). Объемная зависимость  $(V - V_{12,0})/V$  в ней записана по аналогии с фигурирующей в приведенном выше линейном выражении для  $D_{HS}$ . Выполненное в [18, 19] сопоставление с экспериментом показало работоспособность данной формулы. При этом для рассматриваемых в [19] веществ значение  $V_{12,0}$  составляет  $\approx 0.3$  от критическо-

го объема  $V_{cr}$ , т. е. близко к коволюму  $V_C$  (в модели ВдВ  $V_{cr} = 3V_C$ ).

Результаты расчетов величины  $D_{12,mW}$  сопоставляются с экспериментальными данными для коэффициента взаимной диффузии различных бинарных смесей, состоящих из перечисленных выше индивидуальных веществ, для которых УРС построены в форме мВдВ.

Следует отметить, что настоящий подход отличается от модели [20] для  $D$  и модели [21] для  $D_{12}$ , где эти коэффициенты определяются (как и здесь при  $A_R = 1$ ) с привлечением модели УРС ВдВ, в которой коволюм  $V_C$  и параметр притяжения  $a$  зависят от  $V$ ,  $T$  и рассчитываются по заданному парному потенциалу взаимодействия между частицами  $\varphi_{ij}(r)$  ( $i, j$  — индексы сорта частицы,  $r$  — межчастичное расстояние). Используемый потенциал обладает свойством  $\varphi_{ij}(r \rightarrow d_{ij}) \rightarrow \infty$  ( $d_{ij} = \text{const}$ ). Согласно [20]

$$D = D_{IG} \cdot \exp(-\alpha V_0 / (V - V_C(V, T)))$$

(при записи этого выражения используется модель [22]), где  $\alpha = \alpha(T)$  — подгоночная функция ( $\sim 1$ ),  $V_0 = \pi N_0 d^3 / 6$  ( $d = d_{ii}$  — диаметр частицы), объем  $V$  и коволюм  $V_C$  определены в расчете на  $N_0$  частиц, расчет свободного объема  $V - V_C(V, T)$  проводится путем численного интегрирования. В [20, 23] показано, что при надлежащем выборе функции  $\alpha(T)$  модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные для жидких  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$ . Для бинарной смеси согласно [21]

$$D_{12} =$$

$$= D_{12,IG} \cdot \exp \left[ - \frac{\alpha_1(T) N_1 v_{0,1} + \alpha_2(T) N_2 v_{0,2}}{V - V_C(V, T)} \right],$$

где  $\alpha_i(T)$  — функции в вышеприведенной формуле для  $D$   $i$ -го компонента,  $N_i$  — число частиц,  $v_{0,i} = \pi d_{ii}^3 / 6$ , величина  $V - V_C(V, T)$  определяется численным интегрированием. В [21] показано, что модель воспроизводит экспериментальные значения  $D_{12}$  при диффузии  $\text{Ar}$  в жидком  $\text{N}_2$  и диффузии  $\text{Kг}$  в жидком  $\text{Ar}$ . Формулы [20, 21] по сравнению с формулами мВдВ дают более сильную зависимость величин  $D$  и  $D_{12}$  от свободного объема  $V - V_C$ , когда он мал (при  $V \gg V_C$  результаты одинаковы). Для практики модель мВдВ удобнее, поскольку ее функции УРС и  $D_{mW}$ ,  $D_{12,mW}$  являются аналитическими.

## 1. МОДЕЛЬНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ УРС И КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

Термическое УРС мВдВ индивидуальной жидкости имеет следующую параметрическую (с использованием промежуточной переменной  $P^{rep}$ ) форму представления [4–7]:

$$P = P^{rep} + P^{att}(V, T), \quad (1)$$

$$P^{rep} = \frac{N_0 k T}{V - V_C(P^{rep})}, \quad (2)$$

где  $P^{att}(V, T)$  ( $\leq 0$ ) — «давление притяжения» (заданная эмпирическая функция),  $P^{rep}$  ( $\geq 0$ ) — «давление отталкивания». В исходной модели ВдВ  $P^{att} = -a(N_0/V)^2$ , где  $a = \text{const}$ . Далее для представления  $P^{att}$  используется аналогичная зависимость с  $a = a(T)$ . Коволюм  $V_C(P^{rep})$  — «собственный» объем частиц, отражающий конечность их «размера». В модели ВдВ  $V_C = \text{const}$ . В модели мВдВ основной причиной изменения коволюма считается давление  $P^{rep}$  (с его увеличением значение  $V_C$  уменьшается;  $V_C(P^{rep})$  — заданная эмпирическая функция). Возможная зависимость  $V_C(T)$  далее не учитывается (хотя это возможно). В случае  $V_C = \text{const}$  и  $P^{att} = -a(N_0/V)^2$  уравнения (1), (2) записываются в виде  $P = P^{rep} - a(N_0/V)^2$ ,  $P^{rep} = N_0 k T / (V - V_C)$ . Они преобразуются в УРС ВдВ в обычной форме:  $P = N_0 k T / (V - V_C) - a(N_0/V)^2$ .

Уравнение (2) можно представить в виде

$$V = V_C(P^{rep}) + N_0 k T / P^{rep}. \quad (3)$$

Наиболее удобными переменными модельного УРС являются  $P^{rep}$ ,  $T$ . При проведении расчетов сначала по ним из (3) находится объем  $V$ , после чего из (1) — давление  $P$ . Таким образом определяются связи  $V(P^{rep}, T)$ ,  $P(P^{rep}, T)$ , которые можно преобразовать, например, к виду  $P(V, T)$ . Выражение для свободной энергии  $F$ , отвечающее (1), (3), приведено в [4–7].

Поясним отражение моделью мВдВ сжимаемости жидкости при низких температурах. Если использовать вместо  $V_C(P^{rep})$  обратную функцию  $P^{rep}(V_C)$ , то в переменных  $V_C$ ,  $T$  соотношения (1), (3) можно записать в форме

$$P = P^{rep}(V_C) + P^{att}(V, T), \quad (4)$$

$$V = V_C + \frac{N_0 k T}{P^{rep}(V_C)}. \quad (5)$$

Из (5) при  $T = 0$  следует, что  $V = V_C$ , и соотношение (4) в этом случае представляет собой уравнение для «холодного» давления:

$$P_{cold}(V) = P^{rep}(V) + P^{att}(V, T = 0). \quad (6)$$

При надлежащем выборе эмпирических зависимостей  $P^{att}(V, T)$  и  $P^{rep}(V_C)$  (или, что эквивалентно, функции  $V_C(P^{rep})$  вместо последней) с помощью (6) можно отразить сжимаемость вещества при  $T = 0$  и других относительно низких температурах (что не допускает модель ВдВ, в которой сжатие до  $V < V_C = \text{const}$  невозможно).

В случае  $P^{rep} = \text{const}$  и  $T \rightarrow \infty$  из (3) следует, что  $V \rightarrow \infty$  ( $\gg V_C$ ). При этом в (1)  $P^{att} \sim 1/V^2 \rightarrow 0$  (величина  $a(T)$  ограничена) и  $P \rightarrow P^{rep}$ . В результате УРС (1), (3) переходит в УРС идеального газа  $P = N_0 kT/V$ .

При записи модельных выражений для кинетических коэффициентов, в частности коэффициента  $D$ , используется сходство характера поступательного движения частиц в разреженном (идеальном) газе и в моделях типа ВдВ. В обоих случаях притяжение не сказывается на движении частиц, между столкновениями они движутся свободно со средней тепловой скоростью  $v \sim (kT/m)^{1/2}$ . Скорость (импульс и энергия) частицы изменяется при ее столкновениях с другими частицами. Количественное отличие состоит в том, что если в разреженном газе длина свободного пробега  $l$  и расстояние  $L$ , на которое передается импульс  $mv$  (от одного столкновения до следующего), одинаковы ( $L \approx l$ ), то в моделях типа ВдВ из-за конечности размера частиц (отражаемого коволюмом) они различаются ( $L > l$ ).

В рассматриваемых моделях (с пробегом частицы на расстояние  $l$  со скоростью  $v$ ) коэффициент самодиффузии качественно определяется выражением [24]

$$D \sim vl. \quad (7)$$

В идеальном газе, частицы которого моделируются твердыми шарами диаметра  $d$ ,

$$l \sim V/(N_0 d^2). \quad (8)$$

С учетом (8) и соотношений  $v \sim (kT/m)^{1/2}$ ,  $P = N_0 kT/V$  из (7) следует

$$D_{IG} \sim (T/m)^{1/2} V/(N_0 d^2) \sim (T^3/m)^{1/2}/(Pd^2). \quad (9)$$

В строгой теории [1] не определенный в (9) множитель вычисляется точно:

$$D_{IG} = 2.6628 \cdot 10^{-7} (T^3/M)^{1/2}/(Pd^2), \quad (10)$$

где  $M = mN_A$  — молекулярная масса,  $N_A$  — число Авогадро. Здесь и везде далее единицы измерения  $d$  — [Å],  $P$  — [ГПа],  $D$  — [см<sup>2</sup>/с].

В моделях типа ВдВ величина  $l$ , входящая в (7), может быть определена с учетом следующих соображений. Из-за наличия у частицы «размера» (отражаемого  $V_C$ ) тепловой импульс  $mv$  частицы за время свободного пробега  $\tau \sim l/v$  передается на дополнительное по отношению к  $l$  расстояние  $\sim (V_C/N_0)^{1/3}$  (из-за мгновенного перескока импульса на последнюю величину; в модели твердых шаров подобный перескок происходит на расстояние  $\sim d$ ), вследствие чего

$$L = l + b(V_C/N_0)^{1/3}, \quad (11)$$

где по предположению  $b = \text{const}$ . Величина  $P^{rep}$  (2) определяется нормальным (к площадке единичной площади, расположенной в плоскости  $y, z$  прямоугольной системы координат) потоком теплового импульса

$$P_{XX} \sim \frac{N_0 L m v}{(V\tau)} \sim \frac{N_0 L m v^2}{(Vl)} \sim \frac{N_0 L k T}{(Vl)},$$

где  $N_0 L/(V\tau)$  — число частиц, участвующих в передаче импульса  $mv$  в единицу времени через рассматриваемую площадку. Из сопоставления выражений для  $P^{rep}$  и  $P_{XX}$  следует

$$L/l \sim V/(V - V_C). \quad (12)$$

При  $V \gg V_C$  (идеальный газ)  $L = l$ , т. е. левая и правая части (12) равны 1. Чтобы удовлетворить этому, в (12) надо заменить знак  $\sim$  знаком равенства, т. е.

$$L/l = V/(V - V_C). \quad (13)$$

Из (11), (13) следует

$$l = b(V - V_C)/(N_0 \cdot (V_C/N_0)^{2/3}). \quad (14)$$

С учетом (14),  $v \sim (kT/m)^{1/2}$  и выражения (2) формула (7) дает

$$D_{mW} \sim (T^3/M)^{1/2}/(P^{rep} \cdot (V_C/N_0)^{2/3}). \quad (15)$$

Численный коэффициент в (15) определяется следующим образом. В разреженном ( $V \rightarrow \infty$ )

состоянии  $P^{rep} = P = N_0 kT/V$  и формула (15) принимает вид

$$D_{mW} \sim (T^3/M)^{1/2}/(P \cdot (V_C/N_0)^{2/3}). \quad (16)$$

Учитывая, что в исходной модели ВдВ ( $V_C = \text{const}$ ) коволюм одной частицы равен учетверенному объему шарика ( $V_C/N_0 = 2\pi d^3/3$  [1]), можно записать (16) в виде

$$D_W = D_0(T^3/M)^{1/2}/(Pd^2), \quad (17)$$

где  $D_0 = \text{const}$ . Из сопоставления (17) и (10) находим значение  $D_0 = 2.6628 \cdot 10^{-7}$ . Полученное при  $V_C = \text{const}$  оно применяется и при переменном коволюме  $V_C(P^{rep})$ . В результате выражение (15) имеет вид

$$D_{mW} = 2.6628 \cdot 10^{-7}(T^3/M)^{1/2}/(P^{rep}d^2), \quad (18)$$

где  $d = 10^8 \cdot (V_C/((2\pi/3)(N_A/M)))^{1/3}$ ,  $V_C = V_C(P^{rep})$  [см<sup>3</sup>/г]. По переменным  $P^{rep}$ ,  $T$  величина  $D_{mW}(P^{rep}, T)$  (18) рассчитывается аналитически. С помощью установленных выше связей  $V(P^{rep}, T)$ ,  $P(P^{rep}, T)$  ее можно представить в виде функций  $D_{mW}(V, T)$ ,  $D_{mW}(P, T)$  и др.

Формулу (18) с учетом (2) можно записать следующим образом:

$$D_{mW} = \{2.6628 \cdot 10^{-7}(T/M)^{1/2}V/(N_0kd^2)\} \times ((V - V_C)/V). \quad (19)$$

Здесь первый сомножитель в фигурных скобках совпадает с выражением для  $D_{IG}$  (10) (с учетом того, что в (10)  $P = N_0kT/V$ ). То есть при одинаковых параметрах  $V$ ,  $T$  значение  $D_{mW}$  (19) меньше  $D_{IG}$  в  $(V - V_C)/V$  раз (при  $d = \text{const}$ ). Как отмечалось во введении, при  $V_C = \text{const}$  ( $d = \text{const}$ ) формула (19) ( $D_{mW} = D_W = D_{IG}(V - V_C)/V$ ) подобна приводимой там линейной аппроксимации для  $D_{HS}$ . Переменный коволюм  $V_C(P^{rep})$  отвечает случаю переменного диаметра шарика.

С помощью модели (1), (3) построены УРС перечисленных выше индивидуальных веществ. Основное внимание уделялось интервалу  $P \leq 200$  МПа, для которого имеются экспериментальные данные по диффузии.

УРС (1), (3) конкретизировалось способом, применявшимся в [6] для Ag и в [16, 17] для газообразных компонентов продуктов взрыва

Параметры УРС

Вещество	$\rho_0$ , г/см <sup>3</sup>	$\beta$	$A$ , ГПа	$\gamma$	$\lambda$
He	0.21	7.560	0.00817	-0.5	0.025
Ne	1.546	7.748	0.194	1.8	0.015
Ar	1.815	7.748	0.567	2.2	0.010
Kr	3.09	7.748	0.581	2.2	0.006
Xe	3.74	7.673	0.583	2.2	0.00365
H <sub>2</sub>	0.095	7.372	0.0542	0	0
D <sub>2</sub>	0.208	7.298	0.0781	0	0
N <sub>2</sub>	1.073	7.560	0.5254	3.9	0.014
O <sub>2</sub>	1.475	8.317	0.561	2.0	0.01
CO <sub>2</sub>	1.625	9.082	1.1105	3.5	0.005
NH <sub>3</sub>	0.892	7.186	1.254	2	0.002
CH <sub>4</sub>	0.548	7.560	0.5214	1.8	0.008

CHNO-содержащих взрывчатых веществ. Притяжение в (1) было представлено формулой

$$P^{att} = -a(T)(N_0/V)^2, \quad (20)$$

в которой

$$a(T) = \frac{Am^2}{\rho_0^2} \left( \frac{\gamma \exp(-\lambda T) + 1}{\gamma + 1} \right). \quad (21)$$

Коволюм в (3) задавался в виде

$$V_C = \left( 1 - \ln \left( \frac{P^{rep}}{A} \right) / \beta \right) / \rho_0. \quad (22)$$

Здесь  $A$ ,  $\rho_0$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$  — эмпирические константы. Следует отметить, что при более высоких, чем рассматриваемые здесь, значениях давления в [6, 16, 17] для представления  $V_C(P^{rep})$  применялась отличная от (22) зависимость. Значения констант в формулах (21), (22) содержатся в таблице.

Термическое УРС мВдВ бинарной смеси, обобщающее соотношения (1), (3), записывается в следующем виде [5–7, 16, 17] (там же дано выражение для  $F$ ):

$$P = P^{rep} + P^{att}(V, T, \{N\}), \quad (23)$$

$$V = V_C(P^{rep}, \{N\}) + NkT/P^{rep}. \quad (24)$$

Здесь  $\{N\}$  — состав смеси (заданные числа частиц  $N_1$ ,  $N_2$  компонентов, содержащихся в рассматриваемом объеме  $V$ );  $N = N_1 + N_2$  — полное число частиц.

Притяжение в (23) представлено выражением

$$P^{att} = -a_{12}(T)(N/V)^2, \quad (25)$$

где

$$(a_{12}(T))^{1/2} = (N_1(a_1(T))^{1/2} + N_2(a_2(T))^{1/2})/N, \quad (26)$$

$a_i(T)$  — индивидуальная характеристика притяжения  $i$ -го компонента, определяемая (21) ( $i = 1, 2$ ).

Входящий в формулу (24) коволюм смеси считается аддитивным по отношению к коволюмам индивидуальных компонентов:

$$V_C(P^{rep}, \{N\}) = N_1 v_{C,1}(P^{rep}) + N_2 v_{C,2}(P^{rep}), \quad (27)$$

где  $v_{C,i}$  — коволюм  $i$ -го компонента в расчете на одну частицу, определяемый с привлечением формулы (22) ( $v_{C,i} = V_{C,i} \cdot M_i/N_A$ ). Формулы (25)–(27) аналогичны использованным в [16, 17] для газообразной смеси продуктов взрыва.

Для бинарной смеси идеальных газов [25] и смеси, описываемой моделью типа ВдВ, коэффициент  $D_{12}$  определяется (качественно) выражением

$$D_{12} \sim n_2 v_1 l_1 + n_1 v_2 l_2, \quad (28)$$

где  $v_i \sim (kT/m_i)^{1/2}$  — тепловая скорость частиц  $i$ -го компонента смеси,  $l_i$  — средняя длина свободного пробега частиц  $i$ -го компонента (после прохождения этого расстояния частицы из-за столкновений теряют или значительно изменяют свой импульс  $m_i v_i$ ),  $n_i = N_i/N$  — относительные концентрации.

Следующее из (25) выражение

$$P^{rep} = kT(N_1 + N_2)/(V - V_C(P^{rep}, \{N\})) \quad (29)$$

является нормальным потоком импульса через единичную площадку, который (аналогично приведенному выше выражению  $P_{XX} \sim kTN_0 L/(Vl)$  для однокомпонентной жидкости) можно записать в форме

$$P_{XX} \sim kT(N_1 L_1/l_1 + N_2 L_2/l_2)/V. \quad (30)$$

Формулы (29) и (30) совпадают, если в (30) положить

$$L_i/l_i = V/(V - V_C). \quad (31)$$

С учетом этого выражение (28) можно записать в виде

$$D_{12,mW} \sim (n_2 v_1 L_1 + n_1 v_2 L_2)(V - V_C)/V. \quad (32)$$

В разреженном ( $V \gg V_C$ ,  $(V - V_C)/V = 1$ ) состоянии величина  $D_{12,mW} = D_{12,IG}$  определяется первым сомножителем (32). В строгой теории смеси идеальных газов, состоящей из твердых шариков диаметрами  $d_1, d_2$ , значение  $D_{12,IG}$  дается выражением [1]

$$D_{12,IG} = 1.8826 \cdot 10^{-7} \frac{(T/\bar{M})^{1/2} V}{Nkd_{12}^2}, \quad (33)$$

где  $\bar{M} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ ,  $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ .

Далее считается, что и при произвольных  $V, T$  первый сомножитель (32) определяется формулой (33), т. е.  $D_{12,mW} = D_{12,IG}(V - V_C)/V$  (аналогичную структуру имеет формула (19)). В результате с учетом следующего из (24) выражения  $P^{rep} = NkT/(V - V_C)$  коэффициент  $D_{12,mW}$  (32) можно записать в виде

$$D_{12,mW} = 1.8826 \cdot 10^{-7} \frac{(T^3/\bar{M})^{1/2}}{P^{rep} d_{12}^2}, \quad (34)$$

где  $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ ,  $d_i = 10^8 \times (V_{C,i}/((2\pi/3)(N_A/M_i)))^{1/3}$ ,  $V_{C,i} = V_{C,i}(P^{rep})$  ( $i = 1, 2$ ). При  $M_1 = M_2$  и  $d_1 = d_2$  выражение (34) совпадает с (18).

Наиболее удобными переменными модели (23)–(27), (34) (при заданном составе смеси — количестве частиц  $N_1, N_2$ ) являются  $P^{rep}, T$ . Сначала по ним из (27) находится  $V_C(P^{rep}, \{N\})$  и из (34) —  $D_{12,mW}$ . Затем из (24) определяется  $V$  и из (25), (26) —  $P^{att}$ . После этого из (23) находится  $P$ . Таким образом устанавливаются связи  $D_{12,mW}(P^{rep}, T)$ ,  $V(P^{rep}, T)$ ,  $P(P^{rep}, T)$ , которые могут быть преобразованы к любому другому требуемому виду, например  $D_{12,mW}(V, T)$ ,  $D_{12,mW}(P, T)$ .

## 2. СОПОСТАВЛЕНИЕ РАСЧЕТОВ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В [6] приведено описание экспериментальных данных [26] по изотермическому сжатию  $\text{Ar}$ . Для других инертных газов эксперимент [26] воспроизводится примерно так же (вне области состояний, примыкающей к критической точке, максимальные отклонения по плотности  $\rho$  составляют  $\approx 3 \div 4$  %). На рис. 1, *a* сопоставлены изотермы  $\text{H}_2$ , рассчитанные по УРС

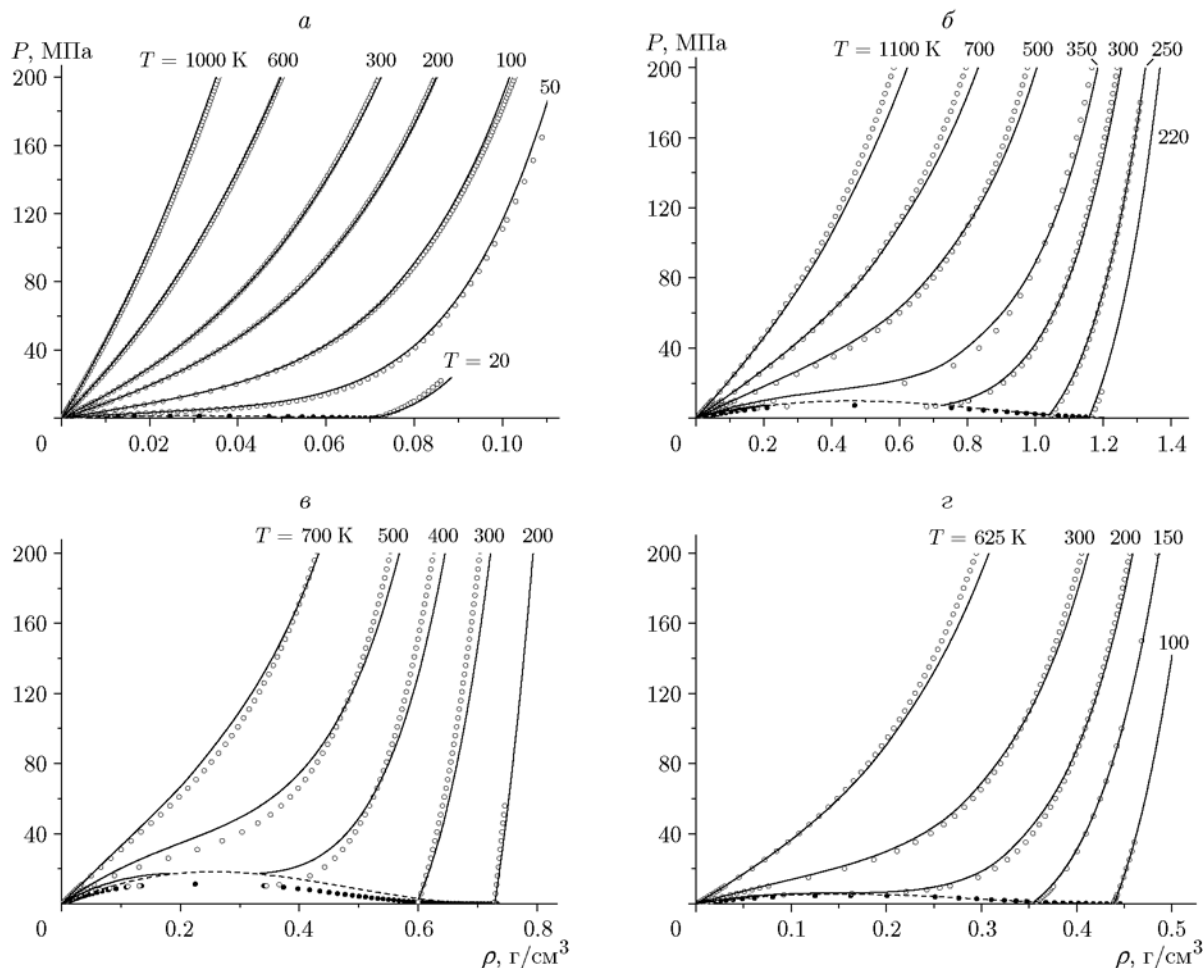


Рис. 1. Зависимость давления от плотности вдоль изотерм и вдоль линии равновесия жидкость — пар для  $\text{H}_2$  (а),  $\text{CO}_2$  (б),  $\text{NH}_3$  (в),  $\text{CH}_4$  (г):

светлые и темные кружки — изотермы и линия равновесия согласно УРС [27] (а), [26] (б–г), сплошные и штриховая линии — изотермы и линия равновесия по УРС мВдВ

мВдВ и по многопараметрическому УРС [27] (для нормального  $\text{H}_2$ ), которое в рассматриваемой на рис. 1,а области состояний наиболее точно описывает совокупность данных опытов. Максимальное отклонение расчета плотности от эксперимента [26] для  $\text{D}_2$  [28],  $\text{N}_2$  [29] и  $\text{O}_2$  на удалении от критической точки составляет  $\approx 5\%$ . Экспериментальные данные для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$  даны на рис. 1,б–г. Среди всех перечисленных веществ наихудшее согласие с опытом наблюдается для полярного соединения  $\text{NH}_3$ .

На рис. 2 показаны экспериментальные и расчетные коэффициенты самодиффузии ряда рассматриваемых веществ в жидком состоянии при относительно низком давлении (вдоль изобар  $\approx 1 \div 10$  атм или вдоль линии равнове-

сия жидкость — пар). Для  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{N}_2$  расчеты проведены при  $P = 1$  атм (0.1013 МПа), для  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  и  $\text{CH}_4$  — при  $P = 12.8$ , 8.48, 8.2 и 8.5 атм соответственно (равны экспериментальным значениям давления [32]). Можно отметить, что в жидкой фазе в рассматриваемых на рис. 2 условиях изменение коэффициента самодиффузии при изменении давления относительно небольшое. Так, для  $\text{Ar}$  при  $P = 1$  атм расчетные значения  $D$  составляют  $1.856 \cdot 10^{-5}$  и  $2.513 \cdot 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  при  $T = 80$  и 90 К. При тех же температурах и  $P = 10$  атм они равны  $1.844 \cdot 10^{-5}$  и  $2.493 \cdot 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  соответственно. Как видно из рис. 2, отклонение  $\delta = (D_{\text{exp}} - D_{\text{mVdV}})/D_{\text{exp}}$ , как правило, находится либо на уровне точности эксперимента, либо на уровне разброса данных (за исключением

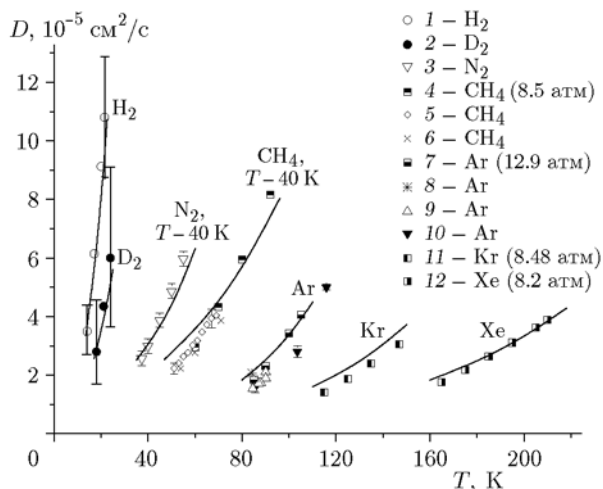


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры при низких давлениях в жидких  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ :

точки — эксперимент: 1, 2 — [30], 3 — [31], 4, 7, 11, 12 — [32], 5 — [33], 6 — [34], 8 — [35], 9 — [36], 10 — [37], для  $N_2$  и  $CH_4$  данные сдвинуты на 40 К влево; линии — расчет

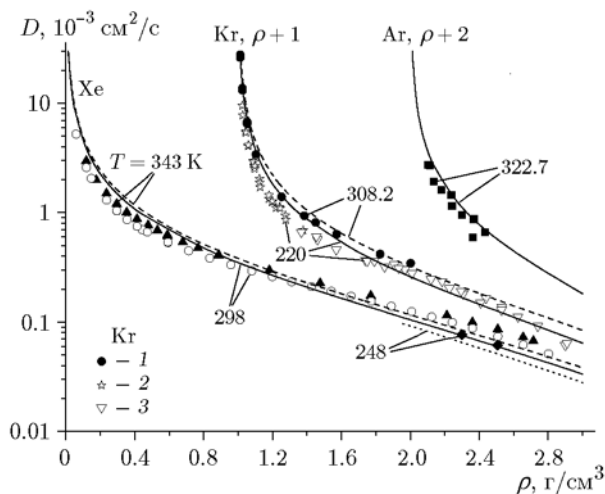


Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии от плотности вдоль изотерм для  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ :

точки — эксперимент:  $Ar$  — [38],  $Kr$  — [39] (1), [40] (2), [41] (3),  $Xe$  — [42], данные для  $Ar$  и  $Kr$  сдвинуты вправо на 2 и 1  $г/см^3$  соответственно; линии — расчет; значения температуры соответствуют эксперименту

$CH_4$  при низких температурах, где  $\delta \approx 40\%$ ).

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента самодиффузии от плотности вдоль изотерм для  $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ . В случае  $Kr$  и  $Xe$  значения  $\rho$  меньше и больше критической плотности  $\rho_{cr}$  (для  $Kr$  —  $\rho_{cr} = 0.908$   $г/см^3$ , для  $Xe$  —  $\rho_{cr} =$

1.10  $г/см^3$ ), для  $Ar$  —  $\rho < \rho_{cr} = 0.536$   $г/см^3$ . В целом, расчетные кривые отражают зависимость  $D$  как от  $\rho$ , так и от  $T$ . Наибольшие отличия имеются в газообразном состоянии — до  $\approx 30\%$  для  $Ar$  и  $\approx 50\%$  для  $Xe$  и  $Kr$  (при  $T = 220$  К).

На рис. 4 приведены зависимости  $D(P)$  вдоль закритических изотерм для  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ . Для  $H_2$  (рис. 4,а) максимальные отклонения  $\delta \approx 50\%$  имеют место при  $P \approx 100 \div 200$  МПа. Описание эксперимента [44] для  $D_2$  примерно такое же, как и эксперимента из той же работы для  $H_2$ . Для  $CO_2$  (рис. 4,б) максимальное отклонение  $\delta \approx 30\%$  (при  $P \approx 200$  МПа,  $T = 223$  К), для  $CH_4$  (рис. 4,г) —  $\delta \approx 30\%$  ( $P \approx 200$  МПа,  $T \approx 300 \div 450$  К). Наименее точно, как и в случае УРС (см. рис. 3), воспроизводятся данные для  $NH_3$  (рис. 4,в) —  $\delta \approx 80\%$  ( $P \approx 200$  МПа,  $T = 213$  К).

В [48] для  $CO$  приведено экспериментальное значение  $D = (1.9 \pm 0.38) \cdot 10^{-5}$   $см^2/с$ , полученное при  $T = 96.2$  К,  $P = 173$  МПа. УРС и другие теплофизические свойства, в том числе коэффициенты переноса, для  $CO$  и  $N_2$  близки. Поэтому приведенное экспериментальное значение  $D$  для  $CO$  может быть сопоставлено с расчетным значением для  $N_2$ , которое в настоящем случае равно  $1.72 \cdot 10^{-5}$   $см^2/с$ .

На рис. 5 сравниваются расчетные и экспериментальные значения  $D_{12}$  для жидких смесей 50%  $H_2$ —50%  $D_2$  и 94%  $H_2$ —6%  $D_2$  (в процентах указаны относительные концентрации  $n_i = N_i/N$ ),  $H_2$ — $D_2$ ,  $H_2$ — $He$ ,  $H_2$ — $Ne$ ,  $N_2$ — $Ar$ ,  $N_2$ — $Kr$ ,  $O_2$ — $Kr$  и  $Ar$ — $Kr$  (при такой форме записи смеси концентрация второго компонента мала). Опыты проведены в условиях, соответствующих состояниям на изобаре  $P \approx 0.1$  МПа или линии равновесия. Расчеты выполнены при  $P = 0.1$  МПа. Для смесей  $H_2$ — $D_2$  и  $Ar$ — $Kr$  расчетные зависимости проходят несколько выше данных эксперимента (максимальное отличие  $\delta_{12} = (D_{12,exp} - D_{12,mW})/D_{exp} \approx 40\%$  соответствует первой из этих смесей). Для остальных смесей на рис. 5 результаты согласуются с точностью, близкой к погрешности измерений. Для смеси  $D_2$  с  $H_2$  модель правильно воспроизводит зависимость  $D_{12}$  от концентрации компонентов. Значительное расхождение имеется для смеси  $H_2$ — $Kr$  (на рис. 5 данные для этой смеси не приведены). Согласно экспериментам [50] для нее  $D_{12} = (13.7 \pm 2.8) \cdot 10^{-5}$  и  $(16.7 \pm 4.2) \cdot 10^{-5}$   $см^2/с$  при  $T = 19.4$  и  $19.7$  К соответственно, в то время



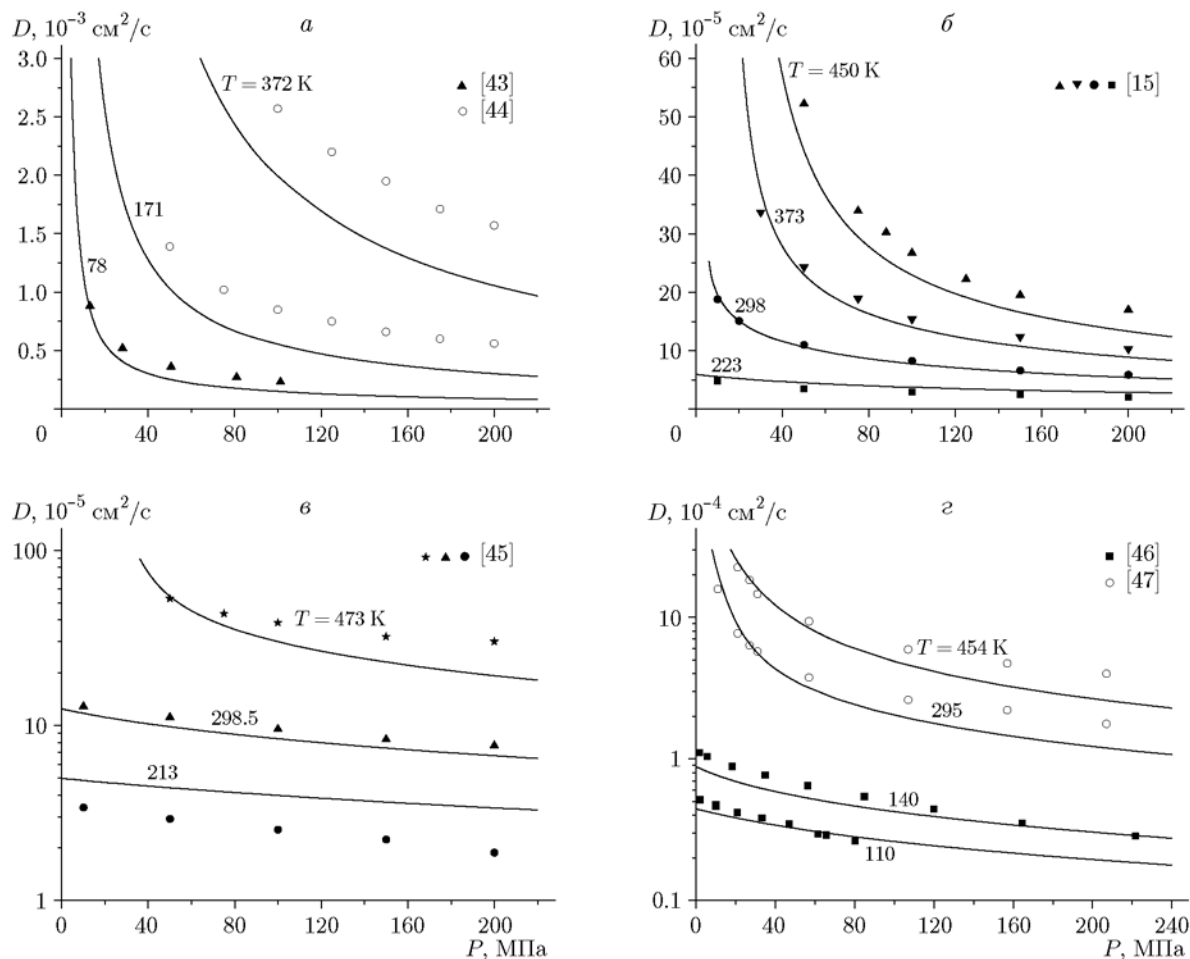
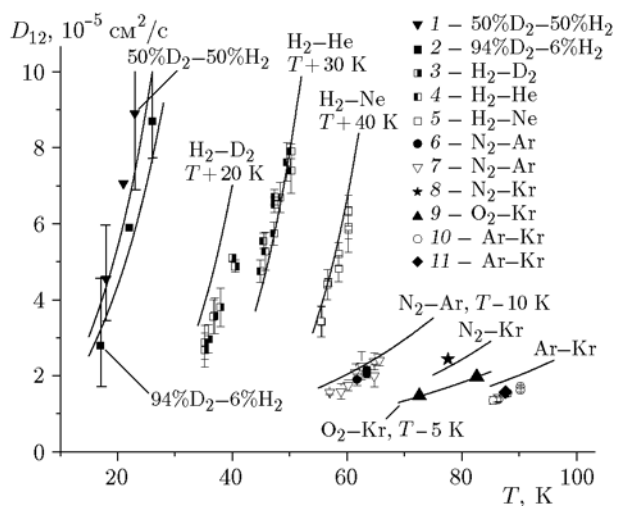


Рис. 4. Зависимость коэффициента самодиффузии от давления вдоль изотерм для  $H_2$  (а),  $CO_2$  (б),  $NH_3$  (в),  $CH_4$  (г):

точки — эксперимент, линии — расчет



как в расчетах при этих же температурах получено  $D_{12} = 4.48 \cdot 10^{-5}$  и  $4.64 \cdot 10^{-5}$   $cm^2/c$ .

На рис. 6 показаны расчетные и экспериментальные зависимости  $D_{12}(P)$  вдоль изотерм для смесей  $N_2-H_2$ ,  $CO_2-H_2$ ,  $N_2-Kr$ ,  $CO_2-Kr$ ,  $He-Kr$ ,  $Ar-Kr$ , 6%  $Ar-94\%$   $He$ . Наибольшие (до  $\delta_{12} \approx 40\%$ ) отклонения имеются для  $CO_2-H_2$  (рис. 6,а) и  $CO_2-Kr$  (рис. 6,б).

Рис. 5. Зависимость коэффициента взаимной диффузии от температуры при низких давлениях в ряде жидких смесей:

точки — эксперимент: 1, 2 — [30], 3 — [49], 4 — [50], 5 — [51], 6 — [52], 7 — [53], 8, 9, 11 — [54], 10 — [55], линии — расчет; указаны сдвиги данных по температуре

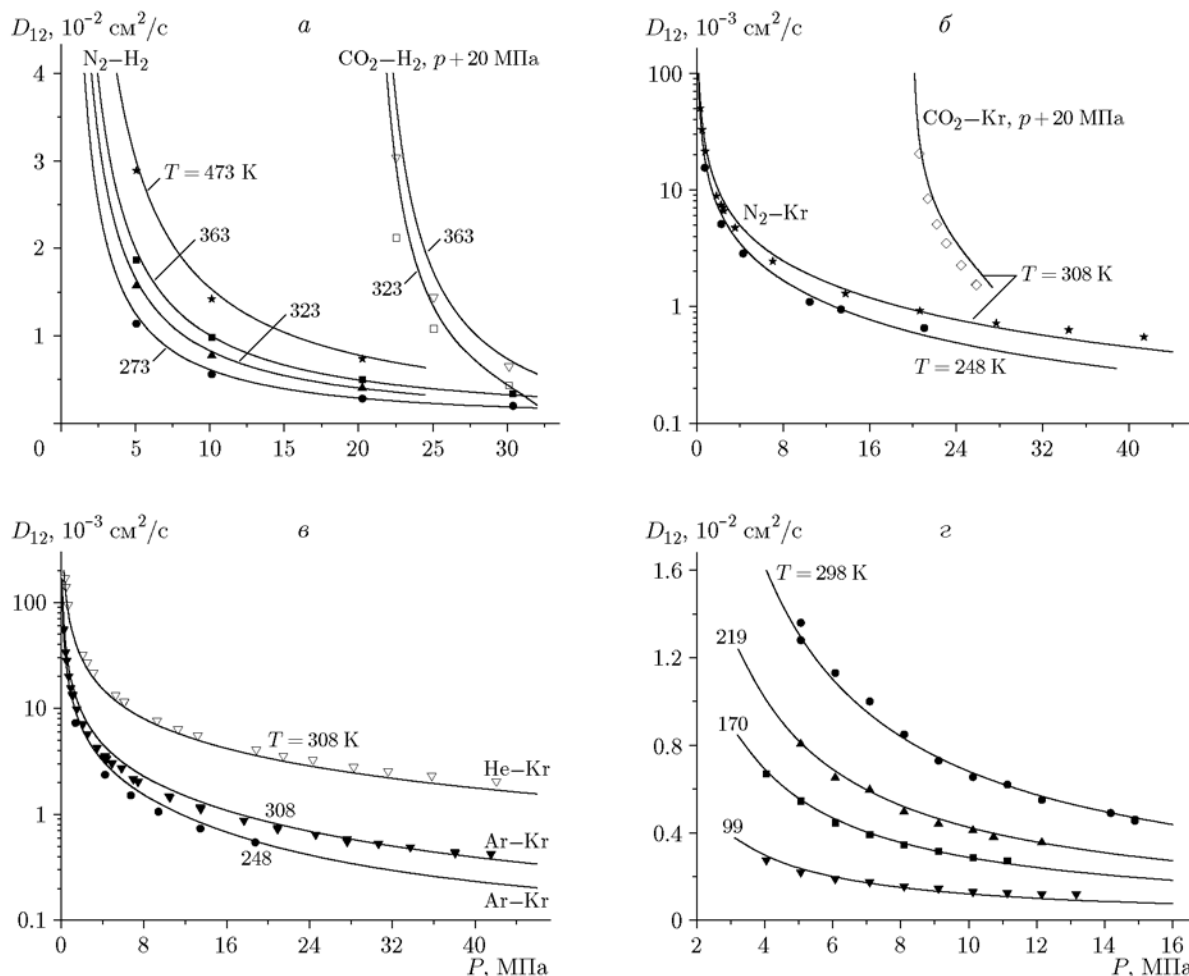
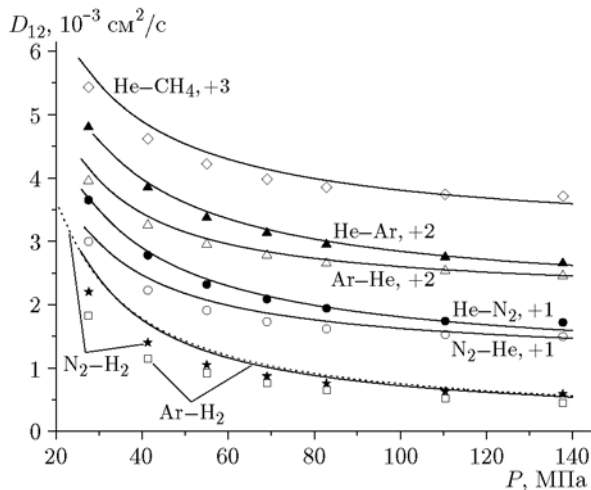


Рис. 6. Зависимость коэффициента взаимной диффузии от давления вдоль изотерм для смесей  $N_2-H_2$  и  $CO_2-H_2$  (а),  $N_2-Kr$  и  $CO_2-Kr$  (б),  $He-Kr$  и  $Ar-Kr$  (в), 6 %  $Ar-94$  %  $He$  (г): точки — эксперимент [56] (а), [39] (б, в), [57] (г), линии — расчет



На рис. 7 представлены зависимости  $D_{12}(P)$  вдоль изотермы  $T = 298$  К для ряда бинарных смесей. В случае  $He-CH_4$ ,  $He-Ar$ ,  $Ar-He$ ,  $He-N_2$ ,  $N_2-He$  согласие расчета с опытом удовлетворительно во всем интервале давлений. Для смесей гелия с аргонном и гелия с азотом модель верно отражает экспериментальную зависимость  $D_{12}$  от состава при  $P = const$ , когда значение  $D_{12}$  возрастает

Рис. 7. Зависимость коэффициента взаимной диффузии от давления вдоль изотермы  $T = 298$  К для смесей  $He-CH_4$ ,  $He-Ar$ ,  $Ar-He$ ,  $He-N_2$ ,  $N_2-He$ ,  $Ar-H_2$ ,  $N_2-H_2$ :

точки — эксперимент [58], линии — расчет, указан сдвиг некоторых данных вверх

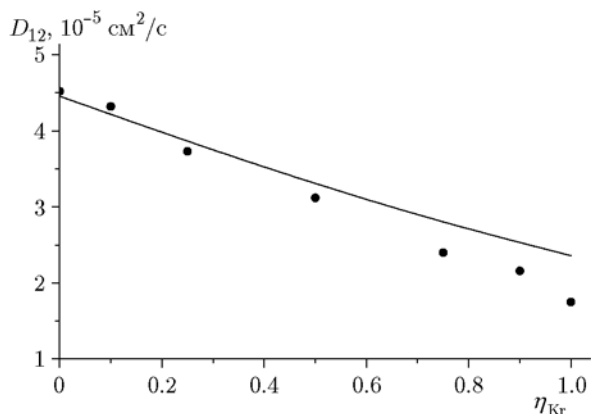


Рис. 8. Зависимость коэффициента взаимной диффузии для смеси Ar—Kr от концентрации Kr в смеси при  $T = 121$  К и  $\rho^* = 0.62$  [21]: точки — расчет [21], линия — настоящая модель

ет при переходе от смеси Ar—He к He—Ar и переходе от  $N_2$ —He к He— $N_2$ . Для смеси Ar— $N_2$  при низком давлении отклонение составило  $\delta_{12} \approx 40\%$ , с увеличением давления значение  $\delta_{12}$  уменьшается. Описание эксперимента со смесью  $N_2$ — $N_2$  аналогично. Максимальное расхождение  $\delta_{12} \approx 20\%$  наблюдается при  $P \approx 28$  МПа. Можно отметить, что примерно при тех же значениях  $P \approx 25 \div 30$  МПа данные опытов для смеси  $N_2$ — $N_2$ , приведенные на рис. 6,а, описываются несколько точнее.

На рис. 8 для смеси Ar—Kr показана зависимость  $D_{12}$  от концентрации криптона в смеси  $n_{Kr}$ , рассчитанная в [21] при  $T = 121$  К и приведенной плотности  $\rho^* = (N_1 + N_2)d_{12}^3/V = 0.62$ , а также рассчитанная при тех же параметрах по модели настоящей работы. Максимальное отличие между моделями составляет 20%.

На основе настоящей модели были проведены расчеты зависимости  $D_{12}(T)$  на изобаре  $P = 0.1$  МПа при высоких температурах  $T$ . Их результаты для смесей  $H_2$ — $D_2$ , He— $O_2$ ,  $N_2$ — $CO_2$ , Kr—Xe (значения  $D_{12}$  в разреженном газообразном состоянии не зависят от концентрации) приведены на рис. 9 совместно с экспериментально-расчетными данными [59]. Аналогичное качественное соответствие с данными [59] имеется и для других смесей. Отличительной чертой взаиморасположения кривых на рис. 9 является то, что наклон зависимостей мВдВ систематически меньше наклона кривых [59], вследствие чего при повышенных температурах первые проходят ниже вторых (максимальное отличие от них,  $\approx 1.5 \div 2$  раза, имеется для смесей с малой приведенной массой  $\bar{M} = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ ). Пониженные расчетные значения  $D_{12}$  при высоких температурах, по-видимому, обусловлены тем, что значения  $V = V_{C,i}$  в (34) зависят не только от  $P^{rep}$ , но и от  $T$ , уменьшаясь с ее увеличением. Введение подобной зависимости позволит улучшить описание данных опыта.

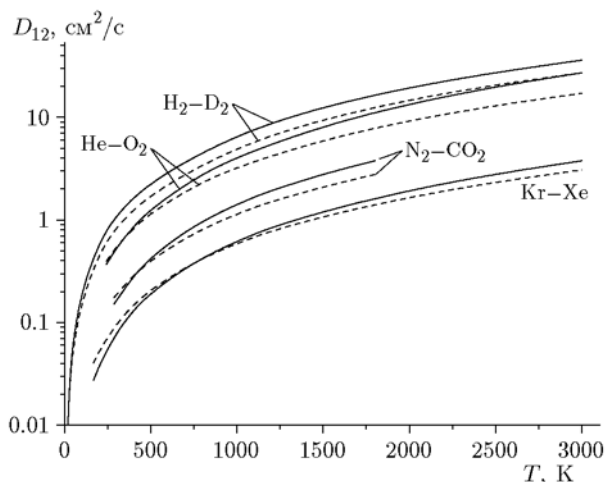


Рис. 9. Зависимость коэффициента взаимной диффузии от температуры при  $P = 0.1$  МПа для смесей  $H_2$ — $D_2$ , He— $O_2$ ,  $N_2$ — $CO_2$ , Kr—Xe:

сплошные линии — данные [59], штриховые линии — расчет по модели настоящей работы

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная ранее модель самодиффузии для плотных газов и жидкостей обобщена на случай бинарных смесей. Выражения для коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии основаны на модифицированной модели уравнения состояния Ван-дер-Ваальса индивидуального вещества и ее обобщении для смесей. На основе модели построены уравнения состояния He, Ne, Ar, Kr, Xe,  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  в области давления до  $\approx 200$  МПа и температуры до  $\approx 1000$  К, с помощью которых определены уравнения состояния бинарных смесей. С привлечением этих уравнений рассчитаны модельные коэффициенты самодиффузии и взаимной диффузии значительного ряда жидких и плотных газообразных веществ. Их отличие от экспериментальных данных в диапазоне давления до  $\approx 200$  МПа и температуры до  $\approx 500$  К не превосходит, за от-

дельными исключениями,  $\approx 30 \div 50$  %. Поскольку в модели отсутствует специальная нормировка на данные опытов по диффузии, то и для отличных от анализируемых в работе бинарных смесей, состоящих из рассмотренных в работе индивидуальных веществ, можно ожидать примерно такой же точности оценок коэффициента взаимной диффузии в аналогичных условиях по давлению и температуре. По-видимому, подобное заключение можно сделать и для других относительно малоатомных веществ, которые не рассматривались в работе, и их смесей при условии построения их уравнения состояния в форме модифицированной модели Ван-дер-Ваальса. Положительным качеством предложенного подхода является простота расчетов на его основе. Такой подход представляется полезным для «быстрой» оценки коэффициентов диффузии. Случай диффузии более многоатомных, чем проанализированные в работе, веществ и их смесей требует отдельного рассмотрения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
2. **Рид Р., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1971.
3. **Медведев А. Б.** Коэффициенты переноса в модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Теплофизика высоких температур. — 1995. — Т. 33, № 2. — С. 227–235.
4. **Медведев А. Б.** Модель уравнения состояния с учетом испарения, ионизации и плавления // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теорет. и прикл. физика. — 1992. — Вып. 1. — С. 12–19.
5. **Medvedev A. B.** Modification of the van der Waals model for dense states of matter // High-Pressure Shock Compression of Solids VII. Shock Waves and Extreme States of Matter / V. E. Fortov, L. V. Al'tshuler, R. F. Trunin, A. I. Funtikov (Eds). — New York: Springer-Verlag, 2004. — P. 403–435.
6. **Медведев А. Б.** Уравнение состояния и коэффициенты переноса аргона на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса до давлений 100 ГПа // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 4. — С. 116–126.
7. **Медведев А. Б., Трунин Р. Ф.** Ударное сжатие пористых металлов и силикатов // Успехи физ. наук. — 2012. — Т. 182, вып. 8. — С. 829–846.
8. **Dymond J. H.** Corrected Enskog theory and the transport coefficients of liquids // J. Chem. Phys. — 1974. — V. 60, N 3. — P. 969–973.
9. **Sigurgeirsson H., Heyes D. M.** Transport coefficients of hard sphere fluids // Molec. Phys. — 2003. — V. 101, N 3. — P. 469–482.
10. **Speedy R. J.** Diffusion in hard sphere fluid // Molec. Phys. — 1987. — V. 62, N 2. — P. 509–515.
11. **Van Loef J. J.** The corrected Enskog theory and the transport properties of molecular liquids // Physica. A. — 1977. — V. 87. — P. 258–272.
12. **Van Loef J. J.** The corrected Enskog theory applied to the transport properties of liquid hydrogen and deuterium // Physica. B+C. — 1977. — V. 90. — P. 272–274.
13. **Gerek Z. N., Elliott J. R.** Self-diffusivity estimation by molecular dynamics // Ind. Eng. Chem. Res. — 2010. — V. 49, N 7. — P. 3411–3423.
14. **Chandler D.** Rough hard sphere theory of the self-diffusion constant for molecular liquids // J. Chem. Phys. — 1975. — V. 62, N 4. — P. 1358–1362.
15. **Grob T., Buchhauser J., Ludemann H.-D.** Self-diffusion in fluid carbon dioxide at high pressures // J. Chem. Phys. — 1998. — V. 109, N 11. — P. 4518–4522.
16. **Копышев В. П., Медведев А. Б., Хрусталева В. В.** Уравнение состояния продуктов взрыва на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 1. — С. 87–99.
17. **Копышев В. П., Медведев А. Б., Скобеев А. В.** Расчет детонационных характеристик конденсированных взрывчатых веществ с применением модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // 65 лет ВНИИЭФ. Физика и техника высоких плотностей энергии / под ред. Р. И. Илькаева и др. — Саров: ФГУП РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. — Вып. 2. — С. 45–68.
18. **Chen S. H., Davis H. T., Evans D. F.** Tracer diffusion in polyatomic liquids. III // J. Chem. Phys. — 1982. — V. 77, N 5. — P. 2540–2544.
19. **Matthews M. A., Akgerman A.** Hardsphere theory for correlation of tracer diffusion of gases and liquids in alkanes // J. Chem. Phys. — 1987. — V. 87, N 4. — P. 2285–2291.
20. **Rah K., Eu B. C.** The generic van der Waals equation of state and self-diffusion coefficients of liquids // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 115, N 6. — P. 7967–7976.
21. **Rah K., Eu B. C.** Generic van der Waals equation of state and theory of diffusion coefficients: Binary mixtures of simple liquids // J. Chem. Phys. — 2002. — V. 116, N 18. — P. 2634–2640.
22. **Cohen M. H., Turnbull D.** Molecular transport in liquids and glasses // J. Chem. Phys. — 1959. — V. 31, N 5. — P. 1164–1169.
23. **Rah K., Eu B. C.** Self-diffusion coefficient of liquid nitrogen // Molec. Phys. — 2002. — V. 100, N 20. — P. 3281–3283.
24. **Телеснин Р. В.** Молекулярная физика. — СПб.: Лань, 2009.

25. **Коган М. Н.** Динамика разреженного газа. — М.: Наука, 1967.
26. **Thermophysical Properties of Fluid Systems**, NIST Webbook. — URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>.
27. **Leachman J. W., Jacobsen R. T., Penoncello S. G., Lemmon E. W.** Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. — 2009. — V. 38, N 3. — P. 721–747.
28. **Медведев А. Б.** Уравнение состояния жидких водорода и дейтерия до 1 ТПа и 20000 К // Экстремальные состояния вещества. Дегонация. Ударные волны: IX Харитоновские тематические научные чтения, 12–16 марта 2007 г. / под ред. А. Л. Михайлова. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2007. — С. 318–324.
29. **Трунин Р. Ф., Борисков Г. В., Быков А. И., Медведев А. Б., Симаков Г. В., Шуйкин А. Н.** Ударное сжатие жидкого азота при давлении 320 ГПа // Письма в ЖЭТФ. — 2008. — Т. 88, вып. 3. — С. 220–223.
30. **O'Reilly D. E., Peterson E. M.** Self-diffusion of liquid hydrogen and deuterium // *J. Chem. Phys.* — 1977. — V. 66, N 3. — P. 934–937.
31. **Krynicky K., Rahkamaa E. J., Powles J. G.** The properties of liquid nitrogen I. Self-diffusion coefficient // *Molec. Phys.* — 1974. — V. 28, N 3. — P. 853–855.
32. **Naghizadeh J., Rice S. A.** Kinetic theory of dense fluids. X. Measurement and interpretation of self-diffusion in liquid Ar, Kr, Xe, and CH<sub>4</sub> // *J. Chem. Phys.* — 1962. — V. 36, N 10. — P. 2710–2720.
33. **Gaven J. V., Jr, Waugh J. S., Stockmayer W. H.** Self-diffusion and impurity-controlled proton relaxation in liquid methane // *J. Chem. Phys.* — 1963. — V. 38, N 2. — P. 287–290.
34. **Rugheimer J. H., Hubbard P. S.** Nuclear magnetic relaxation and diffusion in liquid CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> and mixtures of CH<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub> with argon // *J. Chem. Phys.* — 1963. — V. 39, N 3. — P. 552–564.
35. **Corbett J. W., Wang J. H.** Self-diffusion in liquid argon // *J. Chem. Phys.* — 1956. — V. 25, N 3. — P. 422–425.
36. **Cini-Castagnoli G., Ricci F. P.** Self-diffusion in liquid argon // *J. Chem. Phys.* — 1960. — V. 32, N 1. — P. 19–20.
37. **Zandveld P., Andriessse C. D., Bregman J. D., Hasman A., Van Loef J. J.** Temperature dependence of the atomic self-motion in liquid argon // *Physica*. — 1970. — V. 50. — P. 511–523.
38. **Mifflin T. R., Bennett C. O.** Self-diffusion in argon to 300 atmospheres // *J. Chem. Phys.* — 1958. — V. 29, N 5. — P. 975–978.
39. **Durbin L., Kobayashi R.** Diffusion of krypton-85 in dense gases // *J. Chem. Phys.* — 1962. — V. 37, N 8. — P. 1643–1654.
40. **Carelli P., De Santis A., Modena I., Ricci F. P.** Self-diffusion in simple dense fluids // *Phys. Rev. A*. — 1976. — V. 13, N 3. — P. 1131–1139.
41. **Carelli P., Modena I., Ricci F. P.** Self-diffusion in krypton in intermediate density // *Phys. Rev. A*. — 1973. — V. 7, N 1. — P. 298–303.
42. **Peereboom P. W. E., Luigjes H., Prins K. O.** An NMR spin-echo study of self-diffusion in xenon // *Physica. A*. — 1989. — V. 156. — P. 260–276.
43. **Chen S. H., Postol T. A., Skold K.** Study of self-diffusion in dense hydrogen gas by quasielastic incoherent neutron scattering // *Phys. Rev. A*. — 1977. — V. 16, N 5. — P. 2112–2119.
44. **Chen L., Grob T., Krienke H., Ludemann H.-D.** *T, p*-Dependence of the self-diffusion and spin-lattice relaxation in fluid hydrogen and deuterium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2001. — V. 3. — P. 2025–2030.
45. **Grob T., Buchhauser J., Price W. E., Tarassov I. N., Ludemann H.-D.** The *p, T*-dependence of self-diffusion in fluid ammonia // *J. Molec. Liquids*. — 1997. — V. 73, 74. — P. 433–444.
46. **Harris K. R., Trappeniers N. J.** The density dependence of the self-diffusion coefficient of liquid methane // *Physica. A*. — 1980. — V. 104. — P. 262–280.
47. **GreinerSchmid A., Wappmann S., Has M., Lüdemann H. D.** Self-diffusion in the compressed fluid lower alkanes: methane, ethane, and propane // *J. Chem. Phys.* — 1991. — V. 94, N 8. — P. 5643–5649.
48. **Fukushima E., Gibson A. A. V., Scott T. A.** Carbon-13 NMR of carbon monoxide. II. Molecular diffusion and spin-rotation interaction in liquid CO // *J. Chem. Phys.* — 1979. — V. 71, N 4. — P. 1531–1536.
49. **Careri G., Reuses J., Beenaccer J. M.** The diffusion coefficient in dilute H<sub>2</sub>–D<sub>2</sub> and He<sup>3</sup>–He<sup>4</sup> liquid mixtures // *Nuovo Cimento*. — 1959. — V. 13, N 1. — P. 148–153.
50. **Cini-Castagnoli G.** Diffusion of Kr and He in liquid hydrogen // *J. Chem. Phys.* — 1961. — V. 35, N 6. — P. 1999–2001.
51. **Cini-Castagnoli G., Giardini-Cuidoni A., Ricci F. P.** Diffusion of neon, HT and deuterium in liquid hydrogen // *Phys. Rev.* — 1961. — V. 123, N 2. — P. 404–406.
52. **Cini-Castagnoli G., Pizzella G., Ricci F. P.** The diffusion of argon and tritium in liquid nitrogen // *Nuovo Cimento*. — 1958. — V. 10, N 2. — P. 303–309.
53. **Cini-Castagnoli G., Dupre F.** Diffusion coefficient of <sup>37</sup>A in liquid N<sub>2</sub> // *Nuovo Cimento*. — 1959. — V. 13, N 2. — P. 464–465.
54. **Dunlop P. J., Bignell C. M.** Tracer diffusion of Kr 85 in liquid Ar, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> // *J. Chem. Phys.* — 1998. — V. 108, N 17. — P. 7301–7304.

55. **Cini-Castagnoli G., Ricci F. P.** Diffusion of  $^{37}\text{Ar}$ , Kr, HT in liquid argon between (84–90) K // *Nuovo Cimento*. — 1960. — V. 15, N 5. — P. 795–805.
56. **Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н.** Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. — М.: Химия, 1989.
57. **De Paz M., Tantalò F., Varni G.** Diffusion measurements in dense gases. The systems He—Ar and He—Ne // *J. Chem. Phys.* — 1974. — V. 61, N 10. — P. 3875–3880.
58. **Balenovic Z., Myers M. N., Calvin Giddings J.** Binary diffusion in dense gases to 1360 atm by the chromatographic peak-broadening method // *J. Chem. Phys.* — 1970. — V. 52, N 2. — P. 915–922.
59. **Marrero T. R., Mason E. A.** Gaseous diffusion coefficients // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. — 1972. — V. 1, N 1. — P. 3–118.

*Поступила в редакцию 5/X 2016 г.*

---