

УДК 533.1 : 536.71

К ВОПРОСУ РАСЧЕТА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

П. М. Кессельман

Предлагается метод, при помощи которого удастся единым образом описать второй и третий вириальные коэффициенты, а также коэффициент вязкости ряда газов. В основу метода положен потенциал межмолекулярного взаимодействия Леннарда — Джонса с параметрами, которые приняты зависящими от температуры.

Актуальной задачей высокотемпературной теплофизики является точный расчет теплофизических свойств газов при высоких температурах. Известно, однако, что имеющиеся функции, описывающие потенциал межмолекулярного взаимодействия, как правило, не позволяют одновременно одинаково точно рассчитать и вириальные коэффициенты $B(T)$, $C(T)$, и переносные свойства газов.

В настоящем сообщении излагается сравнительно простой метод, позволяющий единым образом описать, а также экстраполировать в область высоких температур опытные данные по второму и третьему вириальным коэффициентам самых разнообразных веществ, независимо от особенностей их молекулярного строения. Он может быть применен также для расчета коэффициента вязкости этих веществ в широком интервале температур с точностью 1—3%.

Второй и третий вириальные коэффициенты

Будем исходить из потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда — Джонса:

$$u = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1)$$

Как известно, при помощи этого потенциала можно представить второй и третий вириальные коэффициенты в виде

$$B(T) = b_0 B^*(T^*), \quad (2)$$

$$C(T) = b_0^2 C^*(T^*), \quad (3)$$

где $b_0 = 2^3/\pi N\sigma^3$, $T^* = kT/\epsilon$, а функции $B^*(T^*)$ и $C^*(T^*)$ затабулированы в [1].

Располагая экспериментальными данными по $B(T)$ и $C(T)$, полученными из измерений сжимаемости, можно формально представить их в виде (2) и (3), считая ϵ и σ зависящими от температуры. При этом (2) и (3) можно рассматривать как систему уравнений относительно $\epsilon(T)$ и $b_0(T)$. Для ее решения представим (2) и (3) в виде

$$\lg|B| = \lg b_0 + \lg|B^*|, \quad (4)$$

$$\lg C = \lg b_0^2 + \lg C^*. \quad (5)$$

С другой стороны,

$$\lg T^* = \lg \frac{k}{\varepsilon} + \lg T. \quad (6)$$

Построим зависимость второго вириального коэффициента от температуры по опытным данным в координатах $\lg |B|$, $\lg T$, а по данным [1] — график $\lg |B^*|$, $\lg T^*$. Если межмолекулярное взаимодействие рассматриваемого газа сферически симметрично и описывается потенциалом (1), то оба графика можно, разумеется, совместить путем параллельного переноса одной координатной системы относительно другой (рис. 1)*. Если же взаимодействие между молекулами не является сферически симметричным, то тем не менее удастся совместить указанные кривые при

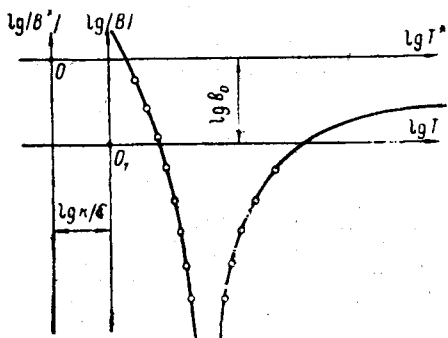


Рис. 1

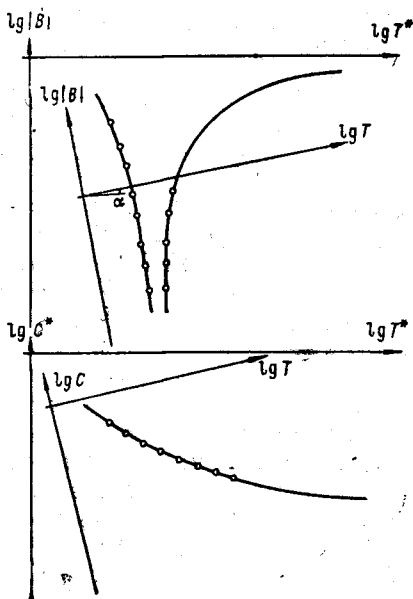


Рис. 2

Рис. 1. Определение параметров ε/k и b_0 путем совмещения опытной и теоретической кривых

Точки на кривых — опытные данные $\lg|B(T)| = f(\lg T)$; кривые — теоретические данные $\lg|B^*(T^*)| = \varphi(\lg T^*)$

Рис. 2. Совмещение опытной и теоретической кривых для второго и третьего вириальных коэффициентов

Точки — опытные данные; кривые — теоретические данные

помощи параллельного переноса и поворота координатной системы $\lg |B|$, $\lg T$ относительно $\lg |B^*|$, $\lg T^*$ (рис. 2); при этом b_0 и ε оказываются функциями температуры.

Аналогично производится совмещение кривых $\lg C$, $\lg T$ и $\lg C^*$, $\lg T^*$. При этом обработка опытных данных для большого количества веществ показывает, что всегда можно добиться такого совмещения B с B^* и C с C^* , чтобы при каждой T получились одинаковые для B и C значения параметров ε и b_0 . (Указанное совмещение наблюдается, начиная с температур $T \approx (1,3 \div 1,4) T_{кр.}$) Зная углы поворота координатных систем и пользуясь соответствующими формулами преобразования координат, нетрудно найти B и C в широком интервале температур, включая область высоких температур, значительно выходящих за пределы эксперимента. Качественно вид функций $\varepsilon(T)$ и $\sigma(T)$, полученных этим путем, показан на рис. 3.

Изложенным методом были описаны и экстраполированы в область высоких температур второй и третий вириальные коэффициенты для боль-

* Указанное совмещение удобно производить, если одна из кривых построена на кальке.

шого количества веществ (H_2 , N_2 , O_2 , CO , Cl_2 , CO_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O и др.), причем было достигнуто хорошее согласие с экспериментом по сжимаемости (до 0,3%) во всем диапазоне температур (начиная с $T \approx 1,3 T_{кр}$), где имеются опытные данные. О надежности проведенной нами экстраполяции в той области, где отсутствуют эксперименты по сжимаемости, говорят следующие факты.

В [2—4] были рассчитаны потенциалы взаимодействия молекул $H_2 - H_2$, $O_2 - O_2$, $N_2 - N_2$ и др. В [5] на основе этих потенциалов были вычислены $B(T)$ для водорода, кислорода и азота при температурах до $10\,000^\circ K$. Сжимаемость, вычисленная по данным [5], расходится при $T = 1000 \div 6000^\circ K$ с результатами нашей экстраполяции $B(T)$ на 0,1—0,4% при $p = 1 \div 500$ бар. При давлениях 500—1000 бар расхождения составляют: для H_2 0,3—0,5%, для O_2 и N_2 0,4—0,8%*.

Потенциал взаимодействия для $N_2 - N_2$ был восстановлен в [6] из опытов по рассеянию молекулярных пучков. По этим данным нами был вычислен $B(T)$ для температур 2000 и $3000^\circ K$, причем принимался следующий вид потенциала взаимодействия u :

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq 1,5 \text{ \AA}, & \quad u = \infty; \\ 1,5 \text{ \AA} < r \leq 3,2 \text{ \AA}, & \quad u \text{ — по данным [6];} \\ 3,2 \text{ \AA} < r < \infty, & \quad u \text{ — по потенциалу (1).} \end{aligned}$$

Расхождения с результатами нашей экстраполяции составляют: по $B(T)$ 4,5% при $2000^\circ K$ и 6,7% при $3000^\circ K$; по сжимаемости при 100—500 бар 0,3%, а при 1000 бар 0,6—0,7%.

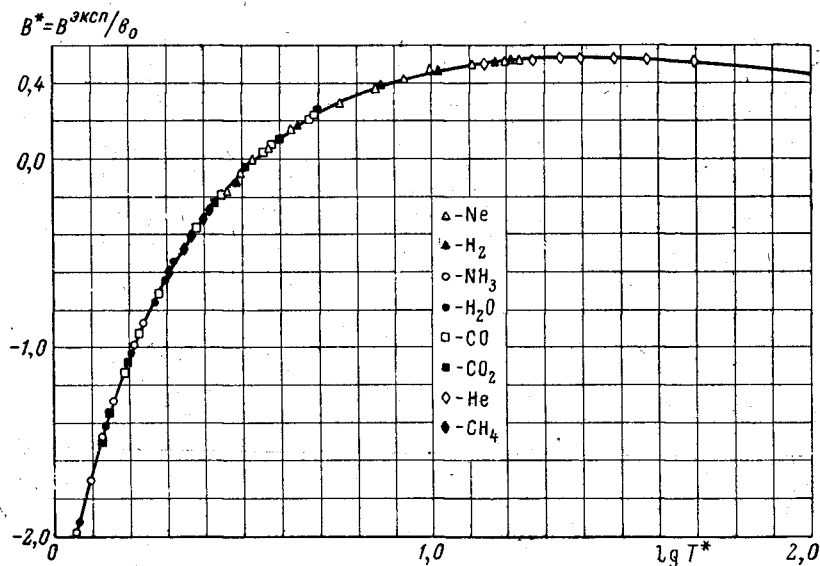


Рис. 4. Описание опытных данных по второму вириальному коэффициенту потенциалом (6, 12) с переменными ϵ и σ

* При высоких температурах можно допустить большие отклонения по энергии межмолекулярного взаимодействия u . Так, отклонения по u порядка 50% дают расхождения B порядка 5%, а в сжимаемости — порядка 0,1—0,5%.

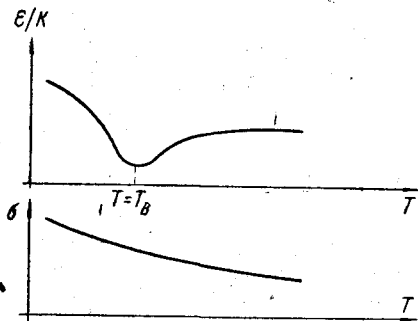


Рис. 3. Зависимость потенциальных параметров ϵ и σ от температуры

Можно считать, что изложенный метод позволяет производить надежную экстраполяцию второго вириального коэффициента до той области температур, где он имеет максимум, т. е. до $T \approx 20 T_{кр}$. Это подтверждается рис. 4, на котором нанесены опытные данные по $B(T)$ для различных веществ.

Следует отметить хорошее согласование данных нашей экстраполяции $B(T)$ в область высоких температур с результатами экспериментов по высокотемпературной вязкости.

Вязкость

Надежным критерием эффективности предлагаемого метода является хорошее согласие между экспериментальными и вычисленными значениями не только B и C , но и коэффициентов переноса.

Таблица

Сравнение опытных и вычисленных значений вязкости $\eta \cdot 10^7$ г/см·сек

Cl ₂			NH ₃		
T°,K	эксп. [9]	расчет	T°,K	эксп. [9]	расчет
288,8	1294	1290	293,58	982,46	960
498,7	2191	2198	338,7	1168,7	1139
570,2	2480	2480	405,3	1437,0	1402
580,5	2539	2521	517,2	1855,3	1842
606,6	2626	2619	560,1	1994,0	2008
675,9	2870	2873	598,93	2164,3	2156
692,7	2948	2933	606,3	2182,5	2181
747,5	3143	3126	667,0	2439,0	2411
772,0	3209	3211	714,25	2547,8	2584

Средн. отклон. % 0,31

1,3

CO₂

T°,K	эксп. [10]	расчет	T°,K	эксп. [10]	расчет
553,15	2560	2524	1134,15	4310	4321
607,15	2756	2722	1201,15	4455	4499
609,35	2765	2730	1231,45	4540	4575
704,15	3085	3070	1258,15	4603	4645
705,45	3090	3073	1263,65	4604	4658
759,35	3260	3238	1281,15	4655	4702
807,15	3400	3389	1330,15	4770	4825
861,15	3572	3555	1351,15	4815	4876
923,35	3750	3737	1375,65	4868	4938
959,15	3833	3839	1553,15	5254	5368
1002,55	3940	3962	1560,5	5288	5383
1060,35	4110	4122	1678,15	5523	5660
1071,15	4147	4152	1686,15	5537	5677

Средн. отклон. 0,93%

Нами были рассчитаны коэффициенты вязкости для всех веществ, у которых мы определяли изложенным методом $\epsilon(T)$ и $\sigma(T)$. При этом указанные функции подставлялись в формулу

$$10^7 [\eta]_s = 266,93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)} f_{\eta}^{(3)}(T^*), \quad (7)$$

где $\Omega^{(2, 2)}$ — интеграл столкновений, протабулированный в функции T^* для потенциала (1) в [1]. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными по вязкости для веществ, свойства которых не могут быть описаны «сферическим» потенциалом (1), и сведены в таблицу. Как видно, расхождения составляют величину порядка 1—2%. Здесь уместно обратить внимание на последние исследования [7], где делается попытка при помощи потенциала (1) описать вязкость некоторых газов, причем постоянные ϵ и σ вычисляются из данных по второму вириальному коэффициенту. Авторы [7] указывают, что для CO_2 и NO_2 при $T = 180 \div 500^\circ \text{K}$ вычисленные значения вязкости лежат ниже опытных на 22—25%.

Отметим, что в большинстве случаев эксперименты по вязкости охватывают значительно больший температурный интервал, чем эксперименты по сжимаемости (например, для CO_2 эксперимент по сжимаемости имеется до 1000°K , а по вязкости — до 1700°K).

Хорошее совпадение полученных результатов с данными по высоко-температурной вязкости подтверждает надежность экстраполяции $B(T)$ и $C(T)$ в область высоких температур.

Заключение

1. Предлагаемый метод позволяет, используя потенциал межмолекулярного взаимодействия (1) с параметрами ϵ и σ , зависящими от температуры, единым образом надежно описывать второй и третий вириальные коэффициенты и коэффициент вязкости самых разнообразных газов во всей области, где имеются экспериментальные данные, а также уверенно экстраполировать $B(T)$ и $C(T)$ в область температур до 6000°K . При этом расчет по сжимаемости может считаться надежным до давления 1000 бар , а совпадение расчетных данных с результатами экспериментов по вязкости достигает 1—2%.

2. Появление в «сферическом» потенциале (1) зависимостей $\epsilon(T)$ и $\sigma(T)$ при описании свойств газов, состоящих из несферических молекул, связано, быть может, с усреднением по всем возможным ориентациям молекул. В процессе такого усреднения, как известно, появляется эффективный сферически-симметричный потенциал межмолекулярного взаимодействия, уже не зависящий от взаимной ориентации молекул, но зато зависящий от температуры (см., например, [1], гл. 1, § 3Б). Отметим, кстати, что в работе [8] для ароматических молекул экспериментально подтверждена зависимость энергии взаимодействия от температуры, что согласуется с результатами настоящей работы.

Одесский технологический институт
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
29 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.
2. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, E. R. Lippincott, J. Chem. Phys., 30, 129, 1959.
3. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, J. Chem. Phys., 33, 492, 1960.
4. J. T. Vanderslice, E. A. Mason, W. G. Maisch, J. Chem. Phys., 32, 515, 1960.
5. Н. Б. Рождественский, Е. В. Самуйлов, Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов при высоких температурах, Изд-во АН СССР, 60, 1962.
6. I. Amdur et al., J. Chem. Phys., 27, 527, 1957.
7. H. W. Schamp, E. A. Mason, K. Su, Phys. Fluid., 5, 769, 1962.
8. В. П. Клочков, Изв. АН СССР. Сер. физич., XXIV, № 5, 515, 1960.
9. H. Braune, R. Linke, Z. Phys. Chem., 148, 195, 1930.
10. V. Vasilesko, Ann. Phys., Ser. 11, 20, 137, 1945.