

Курлапов Л.И., Ташимбетова А.Т.

РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ КЛАСТЕРОВ И ФАКТОРА СЖИМАЕМОСТИ В ГАЗАХ

L.I. Kurlapov, A.T. Tashimbetova

CALCULATION OF CONCENTRATION OF CLUSTERS AND COMPRESSIBILITY FACTOR IN GASES

УДК: 533.15: 536.7

Концентрации кластеров и фактор сжимаемости для азота и кислорода при различных условиях рассчитаны на основе кластерной модели плотного газа и по уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Показано, что кластерная модель дает лучшее согласование с экспериментом.

The concentration of clusters and compressibility factor for nitrogen and oxygen under various conditions are calculated on a basis of cluster model of dense gas and on the Van der Waals equation. It is shown, that the cluster model gives the best agreement with experiment.

К настоящему времени известно большое количество уравнений состояния реальных газов [1-3]. Обычно неидеальность газа учитывается путем введения поправок в уравнение идеального газа. При этом считается, что число молей не зависит от макропараметров, что справедливо только в случае, если в газах не образуются полимолекулярные образования. Характер взаимодействий молекул как электродинамических систем, которые при столкновениях имеют огромные ускорения, сложный, поэтому есть оснований предполагать, что такие образования существуют [4,5]. Признание их существования требует разработки способов их описания. Один из способов, позволяющий проводить классификацию полимолекулярных образований, основан на кластерной модели газового состояния.

Отклонения газа от идеального уравнения состояния удобно отражать фактором сжимаемости [3-10]:

$$z = \frac{pV_M}{RT}, \quad (1)$$

где V_M – молярный объем, p – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

Известные уравнения состояния можно привести к такому же виду и получить формулу для фактора сжимаемости. В частности, уравнение Ван-дер-Ваальса дает следующую формулу для фактора сжимаемости:

$$z = \frac{1}{1 + \frac{a}{pV_M^2} - \frac{b}{V_M} - \frac{ab}{pV_M^3}}, \quad (2)$$

где a и b – поправки Ван-дер-Ваальса.

Чтобы не превышать точность, в расчетах используется молярный объем, рассчитанный по уравнению идеального газа или табличные данные:

$$V_M = RT/p. \quad (3)$$

В кластерной модели газа отклонение от идеальности в основном определяется изменением числа молей при изменениях макропараметров, так как образование новых кластеров приводит к исчезновению структурных элементов давления, а их распад – к появлению таковых. Через концентрации кластеров фактор сжимаемости выражается формулой:

$$z = \frac{1}{(1-b_c)} \sum_{g=1}^r C_g^{(n)}, \quad (4)$$

где b_c – поправка на собственный объем молекул.

В связи с огромным разнообразием различных ориентаций частиц при их столкновениях, в среднем можно рассматривать молекулы в виде шаров с эффективным диаметром столкновений σ , что дает следующую формулу для поправки на собственный объем:

$$b_c = \frac{2\psi}{3} n^{(n)} \pi \sigma^3, \quad (5)$$

где σ – эффективный диаметр столкновений молекул, ψ – параметр упаковки, учитывающий изменения среднего объема молекул, входящих в кластеры, $n^{(n)}$ – число молекул в единице объема.

В кластерном газе кластеры различного размера рассматриваются как самостоятельные компоненты смеси, находящиеся в равновесии между собой и с молекулами, поэтому средняя скорость теплового движения кластеров обратно пропорциональны корню из массы кластера. Такую смесь можно описывать уравнением состояния с молярной массой, определяемой по правилу нахождения молярной массы смеси /6,7/:

$$\langle M \rangle = \sum_{g=1}^r C_g^{(c)} M_g, \quad (6)$$

где $C_g^{(c)}$ – концентрация g -мерных кластеров относительно суммарной числовой плотности всех кластеров, M_g – молярная масса g -мерного кластера,

$$M_g = Mg. \quad (7)$$

Концентрация $C_g^{(c)}$, в отличие от $C_g^{(n)}$, вводится как отношение парциальной числовой плотности рассматриваемого кластера к сумме числовых плотностей всех существующих кластеров:

$$C_g^{(c)} \equiv \frac{n_g}{\sum_{g=1}^r n_g} \equiv \frac{n_g}{n^{(c)}}, \quad (8)$$

где r – размер наибольшего кластера, который включается в рассмотрение, n_g – числовая плотность g -мерных кластеров, $n^{(c)}$ – числовая плотность суммы всех кластеров.

Используя это определение можно получить формулу для расчета концентрации $C_g^{(c)}$. Для этого уравнение состояния кластерной смеси записывается так:

$$p = \frac{\rho}{(1-b)\langle M \rangle} RT, \quad (9)$$

где ρ – плотность кластерной смеси.

Для получения замкнутой системы уравнений, из которой можно вычислять концентрации кластеров $C_g^{(c)}$, выразим их через концентрации мономеров (молекул) соотношением:

$$C_1^{(c)} \left(1 + \sum_{g=2}^r \exp[-\beta(g-1)] \right) = 1, \quad (10)$$

где $C_1^{(c)}$ – доля мономеров по отношению к общему числу частиц – кластеров, β – нормировочный множитель.

Уравнение (9) позволяет выразить концентрации через измеряемую величину – через плотность газа ρ при рассматриваемых условиях:

$$C_1^{(c)} \sum_{g=1}^r \{g \exp[-\beta(g-1)]\} = \frac{\rho RT}{p M_1 (1-b)}. \quad (11)$$

Входящая в формулу (4) для фактора сжимаемости концентрация $C_g^{(n)}$, определенная относительно числовой плотности молекул, выражается через $C_g^{(c)}$ следующим соотношением:

$$C_g^{(n)} = \frac{n_g}{n^{(n)}} = \frac{n_g}{\sum_{g=1}^r g n_g} = C_g^{(c)} \frac{n^{(c)}}{\sum_{g=1}^r g n_g} = C_g^{(c)} \frac{1}{\sum_{g=1}^r g C_g^{(c)}}. \quad (12)$$

Из приведенных формул видно, что концентрации кластеров и фактор сжимаемости можно вычислять, если использовать табличные значения плотности при определенном давлении и температуре /8-10/. Расчеты для азота и кислорода по такой схеме приведены на графиках и в таблицах. Для расчетов необходимо использовать также эффективный диаметр столкновений частиц. Приведенные данные получены с использованием эффективных диаметров, вычисленных из коэффициента вязкости при атмосферном давлении /6,7/. Трехмерный график удобно использовать для поиска интересных областей макропараметров, при которых выявляются какие-то особенности. Так из приведенного на рис. 4 графика видна область наибольшего изменения фактора сжимаемости от давления. Из приведенных данных видно, что при высоких давлениях уравнение Ван-дер-Ваальса дает большие отклонения от эксперимента и от кластерной модели, что связано с существенным влиянием переменности числа молей при значительных концентрациях кластеров. Полученные данные дают основание утверждать, что в газах при

повышенных давлениях существуют кластеры различных размеров, и учет их дает хорошее совпадение вычисленного фактора сжимаемости с экспериментальными данными /8,9/.

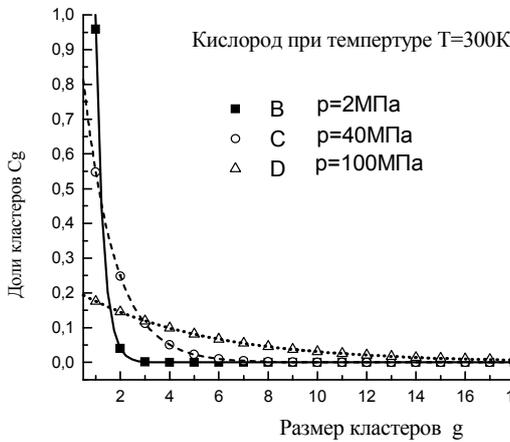


Рис. 1. Распределение концентрации кластеров по размерам кислорода при температуре 300 К при различных давлениях.

Линия – расчет по формуле экспоненциального распределения: $C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-\beta(g-1)]$.

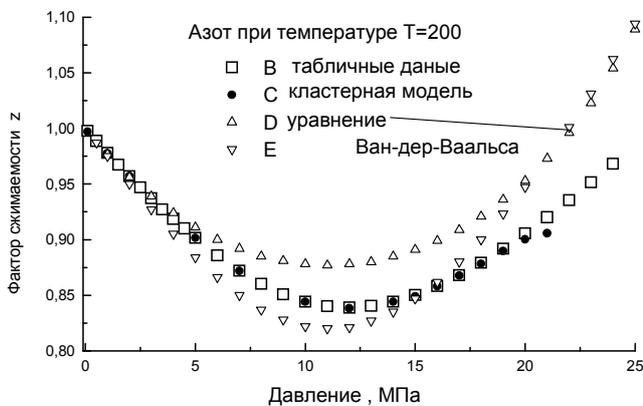


Рис. 2. Барическая зависимость фактора сжимаемости азота при температуре 200 К.

В – табличные данные /8/, С – расчет по формулам кластерной модели с использованием эффективных диаметров молекул, найденных по коэффициентам вязкости, D - расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса с поправками:

$$a = 0.135 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{моль}^{-2},$$

$$b = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$$

и с идеально-газовым молярным объемом, E - расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса с табличным молярным объемом.

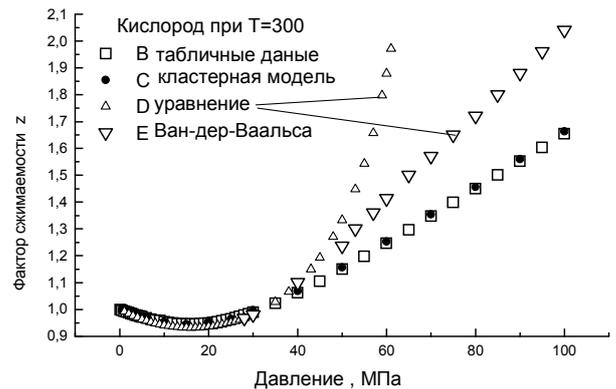


Рис. 3. Барическая зависимость фактора сжимаемости кислорода при температуре 300 К.

В – табличные данные /9/, С – расчет по формулам кластерной модели с использованием эффективных диаметров молекул, найденных по коэффициентам вязкости /6-8/, D – расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса с поправками: $a = 0.136 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и с идеально-газовым молярным объемом, E – расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса с табличным молярным объемом.

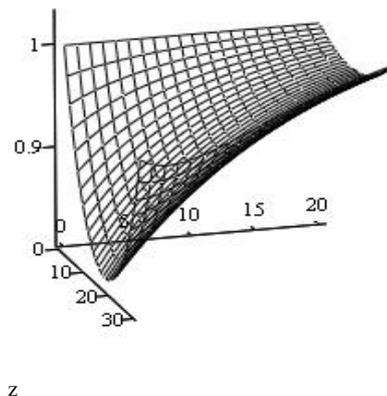


Рис. 4. Фактор сжимаемости кислорода как функция давления (по оси от 0 до 30 МПа) и температуры (по оси от 0 до 20 в десятках кельвинов). Расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Литература:

1. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. М-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.
2. Хвольсон О.Д. Курс физики (в пяти томах). Том 1. Изд. 5. Р.С.Ф.С.Р. Гос. изд., Берлин, 1923. – 676 с.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. 3 –е изд. – Л.: Химия, 1982.-592 с.
4. Гиршфельдер Дж., Кергисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. - М: ИЛ, 1961.-930.

5. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука. 1974. - 558 с.
6. Курлапов Л.И. Кинетическая теория необратимых процессов в газах: Монография. – Алматы, - 2000. 300 с. ISBN 9965-408-62-9.
7. Курлапов Л.И. Физика кинетических явлений в газах. Монография. – Алматы, - 2001. 271с. ISBN 9965-489-81-5.
8. Термодинамические свойства азота. Сычев В.В. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 352 с.
9. Термодинамические свойства кислорода: ГСССД. Серия монографии/ В.В. Сычев и др. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 304 с.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972.- 720 с.

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Жанабаев З.Ж.
