

01;03;12

©1993 г.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ГАЗОВ

Л.С.Котоусов, Ю.И.Попов

Приводятся результаты расчета избыточных функций смесей Ne-Kr, Ar-Kr, Ar-He, Kr-He, He-CO и Ne-CO в полном диапазоне концентраций на основе экспериментальных данных о коэффициентах термодиффузии, взаимной диффузии и теплопроводности, а также изобарной теплоемкости этих систем при давлении 1 атм и $T \approx 3000$ К.

В основе предложенного ранее расчета лежат строгое соотношение между вторыми концентрационными производными от энтальпии и энергии Гиббса и термодиффузионным фактором бинарных систем [1], точные выражения для парциальных величин и самих избыточных функций, возникающих в бинарных смесях при взаимной диффузии исходных индивидуальных веществ [1,2], общее линейное дифференциальное уравнение для второй производной от энергии Гиббса по концентрации, полученное независимо при анализе диффузионного термоэффекта [3], наконец, точная оценка вклада избыточной теплоемкости [4].

Хорошее согласие наблюдается между предсказанными в [3,4] и измеренными в закрытом калориметре значениями избыточной энтальпии смесей H_2 или He с более тяжелыми газами (например, [5]), а также между вторыми концентрационными производными от энергии Гиббса, рассчитанными в [3,4] и измеренными методом бародиффузии [6]. Отклонения средних рассчитанных и средних измеренных величин лежат в пределах погрешности экспериментов, которые не превышают 5–10% для опытов по смешению газов в калориметре и 1–5% для центрифугального разделения компонентов. На опыте подтвердилась предсказанная независимость избыточных калорических функций указанных систем от давления в умеренно разреженных газах.

Для смесей газов с относительно близкими атомными или молекулярными массами прямой эксперимент не позволяет найти избыточные потенциалы с достаточно высокой точностью. В этих условиях расчетная методика может оказаться единственным средством. Ранее вычисления были произведены для 35 газовых смесей в полном диапазоне концентраций.

Целью данной работы являются получение данных для ряда других смесей, а также уточнение результатов для системы Аг-Кг. Детально проанализирован вклад погрешности измерения названных выше основных теплофизических параметров в неточность вычисленных избыточных величин.

Расчеты проводили по формулам, приведенным в [3,4], на ПЭВМ "Агат-9", совместимой с другими ПЭВМ типа "Агат" и "Apple-computer" (США). Значения исходных величин представлены в программе с шагом 0.005 на краях диаграммы в области мольной доли первого компонента смеси $X_1 = 0-0.1$ и $X_1 = 0.9-1.0$ и с шагом 0.02 в остальной области X_1 .

Отдельно составлена программа расчета, позволяющая оценить ошибку вычисления избыточных функций. При этом учитывалось, что основную ошибку в расчет вносит неточность определения фактора термодиффузии. Погрешность измерения коэффициента диффузии и коэффициента теплопроводности считалась малой. Учтено также, что избыточная теплоемкость практически не влияет на результат расчета [4].

Приводим основные формулы для абсолютных погрешностей вычисления избыточных потенциалов

$$\Delta y_1^* = \left\{ \left[\frac{y_1}{\alpha_T^2} (\Delta \alpha_T) \right]^2 + \frac{1}{\alpha_T^2} (\Delta Y_1)^2 \right\}^{1/2},$$

$$\Delta Y_1 \approx \exp \left(- \int_0^{x_1} p dx_1 \right) \left\{ [\Delta \alpha_T(0)]^2 + \left[\left(\int_0^{x_1} f_1 f_2 dx_1 \right) \Delta \psi^*(x_0) \right]^2 \right\}^{1/2},$$

$$\Delta \psi^*(x_0) = \left\{ \left[\frac{\exp \int_0^1 p dx_1}{\int_0^1 f_1 f_2 dx_1} \Delta \alpha_T(1) \right]^2 + \left[\frac{1}{\int_0^1 f_1 f_2 dx_1} \Delta \alpha_T(0) \right]^2 \right\}^{1/2};$$

$$\Delta h^{E^*} = \left[(x_1 \Delta h_1^{E^*})^2 + (x_2 \Delta h_2^{E^*})^2 \right]^{1/2};$$

$$\Delta h_{1(2)}^{E^*} = - \int_0^{x_{2(1)}} x_{2(1)} \Delta y^* dx_{2(1)};$$

$$\Delta y^* \approx [(\chi y_1^* \Delta \alpha_T)^2 + (\alpha_T \chi \Delta y_1^*)^2]^{1/2};$$

$$\chi = \frac{n D_{12}}{\lambda} \left(\frac{\Delta M}{M} c_p + \frac{\partial c_p}{\partial x_1} \right).$$

Здесь x_1 — мольная доля первого компонента, $x_2 = 1 - x_1$, α_T — фактор термодиффузии, D_{12} и λ — коэффициенты взаимной диффузии и теплопроводности, $M = M_2 - x_1 \Delta M$ — мольная масса смеси, $\Delta M = M_2 - M_1$,

Таблица 1. Источники исходных данных для расчета избыточных функций

Смесь	T, K	α_T	λ, D_{12}, c_p
Kr-Xe	291	[7,8]	[9-12]
Ne-CO	300	[13]	[10,13,14]
Ar-Kr	297	[7,15,16]	[10-12,17,18]
Ne-CO	300	[13]	[10,13,14,19]
Ne-Kr	297	[7,15]	[10-12,17]
Ar-Xe	297	[7]	[10-12,20]

c_p — мольная изобарная теплоемкость смеси,

$$f_1 = \exp \int_0^{x_1} p dx_1, \quad f_2 = \exp \int_{x_0}^{x_1} P dx_1,$$

$$p = \chi - \frac{\Delta M}{M}, \quad P = 2 \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x_1} + \frac{\Delta M}{M} \right) + \chi,$$

$$y_1^* = \frac{1}{RT} x_1 x_2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}, \quad Y_1 = \alpha_T y_1^*,$$

$$h^{E^*} = x_1 h_1^{E^*} + x_2 h_2^{E^*}, \quad h^{E^*} = \frac{h^E}{RT},$$

g и h — мольные энергии Гиббса и энтальпия, g^E и h^E — соответствующие избыточные величины, $h_1^{E^*(2)}$ — мольные парциальные приведенные энтальпии компонентов, R — универсальная газовая постоянная.

В ряде работ, например [7,8,13,16], данные по α_T приведены лишь для нескольких концентраций. В этом случае зависимость $1/\alpha_T(x_1)$ аппроксимировалась прямой в промежутке между двумя значениями $\alpha_T(x_1')$ и $\alpha_T(x_1'')$, найденными экспериментально. Текущие значения $\alpha_T(x_1)$ определялись из этой зависимости с достаточно мелким шагом.

Расчет показал, что относительная погрешность величины y_1^* , вызванная неточностью измерения и интерполяции фактора α_T , составляет в среднем от 0.5 до 8% для разных смесей в диапазоне $x_1 = 0.1 - 0.9$, если относительная погрешность α_T изменяется соответственно от 0.4 до 6%. При малых концентрациях того или иного компонента ошибка должна быть ниже, так как при $x_1 = 0$ либо 1 функция y_1^* точно равна 1.

Рис. 1-3 представляют собой концентрационную зависимость функции y_1^* для шести смесей, а также безразмерные избыточные потенциалы h^{E^*} и g^{E^*} при указанных в подписи температурах. Подчеркнем еще раз, что избыточные калорические функции практически не зависят от давления для большинства рассмотренных здесь умеренно газовых смесей, однако для систем Kr-Xe и Ne-CO эта зависимость становится заметной по отношению к погрешности в силу малых абсолютных величин h^E и g^E .

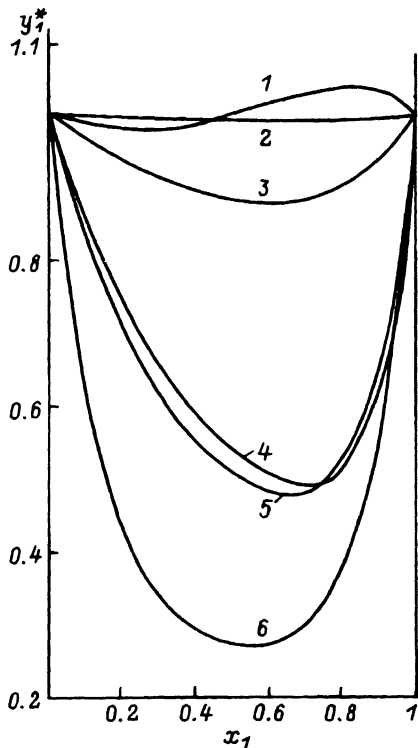


Рис. 1. Зависимость приведенной функции y_1^* от концентрации легкого компонента.

$$y_1^* = \frac{x_1 x_2}{RT} \cdot \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2};$$

1 — Kr-Xe, 2 — Ne-CO, 3 — Ar-Kr,
4 — He-CO, 5 — Ne-Kr, 6 — Ar-Xe;
1 — 291; 3, 5, 6 — 297; 2, 4 — 300 К.

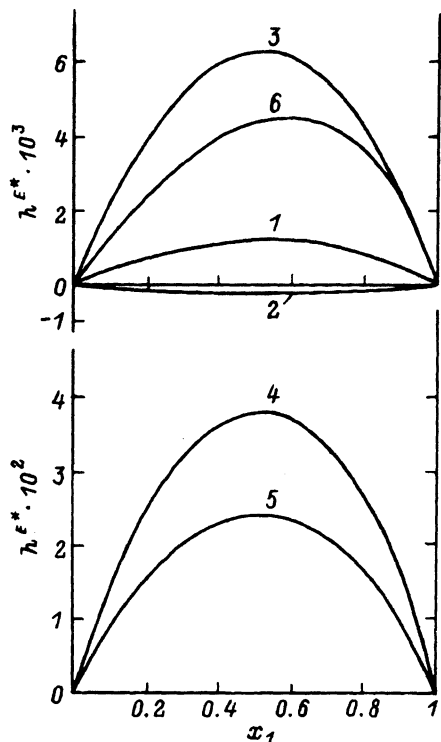


Рис. 2. Зависимость приведенной избыточной энтальпии от концентрации легкого компонента.

$h^{E*} = h^E/RT$; нумерация смесей и температуры те же, что и на рис. 1.

В целом приведенные расчетные данные должны быть, строго говоря, отнесены к давлению вблизи 0.1 МПа.

Необычным является поведение функции y_1^* в системе Kr-Xe. Кривые на рис. 1-3 для нее построены на основании экспериментальной зависимости $\alpha_T(x_1)$, предложенной в работе [8], по данным для разделительной колонки, так как в работе [7] разделение найдено лишь при одном значении концентрации. Данные работы [8] отличаются от данных по α_T для различных смесей, полученных двухколбовым методом, до 16%. Поэтому величины y_1^* , h^{E*} и g^{E*} для этой смеси, приведенные на рис. 1-3, можно считать только предварительными.

Приводим в качестве примера результат машинного расчета для смеси Ne-CO при $T = 300$ К, который позволяет детально представить величины избыточных функций, а также относительную погрешность $\Delta y_1^*/y_1^*$ (табл. 2). В соответствии с данными работы [13] в расчете принимались следующие относительные ошибки α_T в диапазонах концентраций: $x_1 = 0-0.1$, $\delta = \Delta\alpha_T/\alpha_T = 0.004$; $x_1 = 0.1-0.78$, $\delta = 0.003$; $x_1 = 0.8-0.88$, $\delta = 0.004$; $x_1 = 0.9-1$, $\delta = 0.005$.

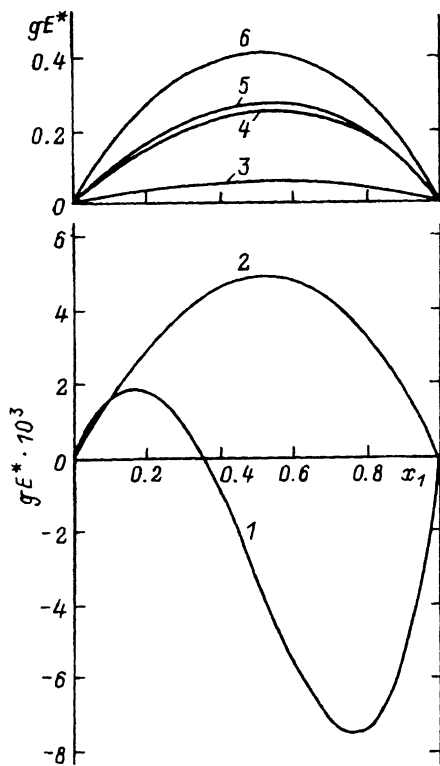


Рис. 3. Зависимость приведенной избыточной функции Гиббса от концентрации легкого компонента.

$g^{E*} = g^E/RT$; нумерация смесей и температуры те же, что на рис. 1.

Указанная в табл. 2 погрешность величины y_1^* возрастает приблизительно в 2 раза, если принять относительную погрешность D_{12} и λ одинаковой и равной 1% в полном диапазоне концентрации. Погрешность $\Delta h^E/h^E$ и $\Delta g^E/g^E$ в среднем в несколько раз меньше погрешности $\Delta y_1/y_1$ вследствие того, что величины h^E и g^E находятся по данным y_1 путем интегрирования по x_1 [3,4].

Следует отметить, что имеющиеся у нас данные содержат по 80 значений избыточных потенциалов для 80 концентраций в полном диапазоне. Однако в целях компактности в табл. 2 приведены более детальные данные только вблизи краев диаграмм, а также в области экстремумов функций. У авторов имеются аналогичные детальные расчеты и для ряда других уже представленных ранее систем [3,4].

Не опубликованные ранее результаты расчета смесей N_2 -Ag и CO-Ag мы по-прежнему не приводим из-за сомнения относительно точности исходных данных для зависимости α_T от x_1 [21,22]. Для смеси N_2 -Ag экспериментально полученные данные по α_T плохо согласуются при приблизительно одинаковых значениях мольной доли [22]; плохо согласуются также данные работ [21,22]. Это ведет к заметным расхождениям результатов расчета. Значения α_T для этих смесей требуют уточнения и из-за необычного хода кривой $\alpha_T(x_1)$ [21]. Данные же работы [22], где представлены четыре экспериментальные точки (а фактически две из-за близости x_1 для этих точек), не позволяют проверить результаты работы [21].

Таблица 2. Концентрационная зависимость избыточных функций для смеси He-CO при температуре 300 К и давлении 0.1 МПа

x_1	$\lambda^{[4,19]}$, Вт/м·К	y_1^*	hE^*	gE^*	$\Delta y_1^*/y_1^*$, %
0	0.0252	1	0	0	0
.005	.0254	.992	8E-04	.0046	.6
.01	.0256	.983	.0016	.0092	.6
.02	.0261	.967	.0031	.0183	.6
.03	.0267	.952	.0046	.0272	.6
.04	.0273	.936	.0061	.0360	.6
.05	.0278	.921	.0076	.0446	.6
.10	.0305	.852	.0141	.0851	.6
.20	.0364	.741	.0246	.1538	.5
.30	.0434	.655	.0318	.2062	.5
.40	.0515	.589	.0361	.2422	.5
.44	.0548	.568	.0371	.2519	.5
.50	.0605	.540	.0378	.2611	.5
.54	.0644	.524	.0377	.2636	.5
.60	.0714	.505	.0368	.2630	.6
.64	.0775	.496	.0356	.2560	.6
.70	.0876	.490	.0331	.2412	.6
.74	.0960	.492	.0308	.2264	.6
.80	.1103	.509	.0264	.1963	.6
.84	.1182	.536	.0228	.1702	.9
.90	.1320	.614	.0161	.1204	.9
.95	.1440	.742	.0091	.0670	1.1
.96	.1463	.779	.0074	.0548	1.1
.97	.1491	.823	.0057	.0421	1.1
.98	.1520	.873	.0039	.0287	1.1
.99	.1541	.931	.0020	.0147	1.1
.995	.1552	.964	.0010	.0074	1.1
1	.1563	1	0	0	0

Примечание. Исходные данные для табл. 2: $M_1 = 4.0026$,
 $M_2 = 28.01$ г/моль; $D_{12} = 0.7023 \left[1 + \frac{0.0521(1-x_1)}{1+1.0284(1-x_1)} \right]$, см²/с [13]; $c_{p1} = 20.781$,
 $c_{p2} = 29.214$ Дж/моль·К; $\frac{1}{\alpha_T(x_1)} = \left[\frac{1}{\alpha_T(1)} - \frac{1}{\alpha_T(0)} \right] x_1 + \frac{1}{\alpha_T(0)}$, $\alpha_T(0) = -0.2348$,
 $\alpha_T(1) = -0.6803$ [13].

Список литературы

- [1] Котоусов Л.С. Термодиффузия — метод исследования неидеальных систем. Л.: Наука, 1973. 199 с.
- [2] Котоусов Л.С. // ЖТФ. 1970. Т. 40. Вып. 9. С. 1994–2004.
- [3] Котоусов Л.С., Свиридов А.Н. // ЖТФ. 1977. Т. 47. Вып. 6. С. 1324–1331.
- [4] Котоусов Л.С., Мезрина Л.А., Попов Ю.И. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 6. С. 1270–1274.
- [5] Котоусов Л.С., Попов Ю.И. // ЖФХ. 1984. Т. 58. № 7. С. 1621–1624.
- [6] Королев А.Б., Котоусов Л.С. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 16. С. 22–25.

- [7] *Atkins B.E., Bastick R.E., Ibbts T.L.* // Proc. Roy. Soc. 1939. Vol. A172. N 948. P. 142-158.
- [8] *Santamaria C.M., Saviron J.M., Yarza J.C.* // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. N 3. P. 1095-1098.
- [9] *Лойко А.Э., Ивакин Б.А., Суетин П.Е.* // ЖТФ. 1974. Т. 44. Вып. 3. С. 682-684.
- [10] *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- [11] *Mason E.A., Ubisch H.* // Phys. Fluids. 1960. Vol. 3. N 3. P. 355-361.
- [12] *Van Hejningen R.J.J., Harpe J.P.* // Physica. 1968. Vol. 38. N 1. P. 1-34.
- [13] *Trengove R.D., Robjohns H.L., Dunlop P.J.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1984. Vol. 88. N 5. P. 450-453.
- [14] *Imaishi N., Kestin J.* // Physica. 1984. Vol. A126. N 1-2. P. 98-115.
- [15] *Тумов Г.П.* // Автореф. канд. дис. Свердловск, 1975.
- [16] *Trengove R.D., Dunlop P.J.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. N 1. P. 582-583.
- [17] *Лойко А.Э., Ивакин Б.А., Суетин П.Е.* // ЖТФ. 1973. Т. 43. Вып. 2. С. 416-419.
- [18] *Shankland J.E., Dunlop P.J.* // Physica. 1980. Vol. A100. N 1. P. 64-84.
- [19] *Assael M.J., Wakeham W.A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. П1. 1982. Vol. 78. N 1. P. 185-195.
- [20] *Malinauskas A.P.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42. N 1. P. 156-159.
- [21] *Шашков А.Г., Золотухина А.Ф., Абраменко Т.Н.* // ИФЖ. 1973. Т. 24. № 6. С. 1045-1050.
- [22] *Trengove R.D., Dunlop P.J.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983. Vol. 87. N 10. P. 874-877.

С.-Петербургский государственный
электротехнический университет

Поступило в Редакцию
11 января 1993 г.