

01

Расчеты свойств молекулярно-кластерной смеси ксенона в области мезоскопического фазового перехода

© Л.И. Курлапов, А.Б. Касымов

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева,
050013 Алматы, Казахстан
e-mail: lkurlapov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 29 января 2015 г.)

Приведены расчеты концентраций кластерных субкомпонентов в молекулярно-кластерной смеси ксенона при температурах и давлениях, при которых в этом газе происходит мезоскопический фазовый переход. Существование такого перехода следует из особенностей температурной зависимости вязкости, из особенностей коэффициента термодиффузии кластеров, из особенностей распределений кластерных субкомпонентов в центрифуге. Мезоскопический фазовый переход проявляется в том, что в области его существования молекулярно-кластерная смесь по физическим свойствам занимает промежуточное положение между газом и жидкостью.

Введение

Свойства веществ определяются характером теплового движения и взаимодействия структурных элементов (микрочастиц). В газах такими структурными элементами являются молекулы и кластеры, которые при определенных условиях могут образовываться из молекул. В работах [1–3] приведены результаты расчетов равновесных и неравновесных свойств газов, основанные на кластерной модели, в которой каждый газ рассматривается как многокомпонентная смесь, состоящая из кластерных субкомпонентов. Применение формул кинетики к таким смесям требует знания кластерного состава. Одна из схем расчетов концентраций кластерных субкомпонентов основана на распределении кластеров по их размерам по формуле [1–3]:

$$C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-G(g - 1)], \quad (1)$$

где g — число молекул, включенных в кластер, $C_g^{(c)}$ — концентрация (доля) g -мерных кластеров (кластеров, состоящих из g -молекул), $C_1^{(c)}$ — концентрация молекулярного субкомпонента, который рассматривается как одномерный кластер, G — безразмерный множитель, зависящий от условий (от давления, температуры, констант данного газа).

Использование значений концентраций, рассчитанных по формуле (1), в формулах для коэффициентов вязкости и для термодиффузионного бароэффекта [1–3], позволили получить согласование расчетов с известными табличными данными [4], а также установить существование мезоскопического фазового перехода в газах в области критической температуры. Мезоскопический фазовый переход обладает некоторыми свойствами фазового перехода первого рода (в системе происходит выделение/поглощение латентной энергии) и свойствами фазового перехода второго рода: он происходит во всей системе без образования границы раздела фаз.

В настоящей работе получены аналогичные данные для ксенона, молекулы которого при значительной массе должны обладать сравнительно простыми свойствами. Кроме того, расчеты коэффициента термодиффузии и расчеты распределений кластерных субкомпонентов в центрифуге также показали наличие мезоскопического фазового перехода.

Метод

Метод данной работы обладает следующими особенностями. Кинетическое рассмотрение основано на физической модели неоднородного локально равновесного газа, в которой частицы выбранной скоростной группы при тепловом движении проходят последовательность локально-равновесных доменов, в которых полевые частицы описываются пространственно однородными функциями скорости полевых частиц. Наблюдаемые потоки содержат обратимые и необратимые составляющие.

Используемые в настоящей работе коэффициент термодиффузии и формула распределений кластеров в поле внешних сил определяются на основе решения кинетического уравнения для многокомпонентной смеси плотных газов, которое в данной модели имеет вид [1–3]

$$\frac{\partial f_\alpha}{\partial t} + \xi_\alpha \nabla f_\alpha + \Xi_\alpha \frac{\partial f_\alpha}{\partial \xi_\alpha} = \sum_{\beta=1}^s \int (f'_\alpha f'_\beta{}^0 - f_\alpha f_\beta{}^0) Y b d b g_{\alpha\beta} d \varepsilon d^3 \xi_\beta, \quad (2)$$

где f_α — неравновесная функция распределения тестовых частиц, $f_\beta{}^0$ — пространственно однородная функция скорости полевых частиц, ξ_α — скорость тестовых частиц в первичной инерциальной системе отсчета, Ξ_α — ускорение частиц массой под действием внешней силы, Y — корреляционная функция в плотном газе.

Поверхностная плотность потока частиц как момент первого порядка Γ_α от неравновесной функции распределения, найденной путем решения (2), имеет вид [3,5,6]

$$\Gamma_\alpha = n_\alpha \mathbf{W} - D_\alpha \nabla n_\alpha + n_{alpha} (D_\alpha^T - D_\alpha) \nabla \ln T + n_\alpha D_\alpha \frac{m_\alpha}{k_B T} \Xi_\alpha, \quad (3)$$

так как $f_\alpha = f_\alpha^0 [1 + \Phi_\alpha]$, $\mathbf{W} = \frac{1}{n_\alpha} \int \xi_\alpha f_\alpha^0 d\xi_\alpha$, $\Gamma_\alpha = \int \xi_\alpha f_\alpha d\xi_\alpha$, где n_α — парциальная числовая плотность компонента под номером α в смеси, W — скорость упорядоченного движения (одинаковая для всех компонентов смеси скорость конвекции, так как она определена как момент с локально равновесной функцией), D_α — истинный коэффициент диффузии, D_α^T — коэффициент термодиффузии.

Как видно из (3), поток частиц каждого компонента смеси под номером α состоит из трех составляющих: конвекции, диффузии (обычной и термодиффузии) и силового дрейфа.

В одномерном случае эти выражения преобразуются в следующее уравнение для одной составляющей градиента парциальной числовой плотности:

$$\frac{dn_\alpha}{dx} = n_\alpha \left[-\frac{m_\alpha \Xi_\alpha}{k_B T} + \frac{W}{D_\alpha} + \left(\frac{D_\alpha^T}{D_\alpha} - 1 \right) \frac{d \ln T}{dx} \right] - \frac{\Gamma_\alpha}{D_\alpha}. \quad (4)$$

Выбрав в качестве масштаба длины размер устройства L , а в качестве масштаба n_α — числовую плотность, соответствующую началу координат, $n_\alpha(0)$, в изотермических условиях уравнение (3) можно привести к безразмерному виду

$$\frac{dN}{dX} = -NB - Q, \quad (5)$$

где $X \equiv \frac{x}{L}$, $N \equiv \frac{n}{n(0)}$, $B \equiv L \left(\frac{m \Xi}{k_B T} - \frac{W}{D} \right)$, $Q \equiv \frac{\Gamma}{n(0)D}$.

Как видно из (4) и (5), для простого случая идеального газа в поле силы тяжести интегрирование (4) дает известную барометрическую формулу. При описании газа в поле центробежных сил в центрифуге в виде закрытой трубки решение уравнения (5) дает известную формулу [7]:

$$\frac{n(x)}{n(0)} = \exp \left(-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_B T} \right), \quad (6)$$

где ω — угловая скорость.

Для сравнений с барометрической формулой в последней формуле ось $0x$ направлена от периферии к оси вращения трубки.

В следующем разделе приводятся результаты решений уравнения (5) с учетом влияния отбора и добавления частиц, т.е. при $Q \neq 0$, а также расчеты коэффициента термодиффузии ксенона в области появления мезоскопического фазового перехода.

Обсуждение результатов

В расчетах всех свойств молекулярно-кластерной смеси необходимо использовать концентрации кластерных субкомпонентов. На рис. 1 приведены расчеты концентраций, основанные на формуле (1) и с использованием параметров ксенона при соответствующих условиях [4,8].

Как видно из рис. 1, в околоскритической области (для ксенона критические параметры: $T_c = 289.7$ К, $p_c = 5.83$ МПа [4]) в газе могут существовать кластеры, состоящие из десятка молекул. Такие тяжелые кластеры существенно влияют на свойства газа, в частности, именно они влияют на появление мезоскопического фазового перехода, что наглядно видно из графиков температурной зависимости вязкости, приведенных на рис. 2, 3.

Как видно из рис. 2, при температуре, близкой к критической, наблюдается мезоскопический фазовый переход, и для наглядности на рис. 3 приведена зависимость вязкости от относительной температуры $T_r = \frac{T}{T_c}$.

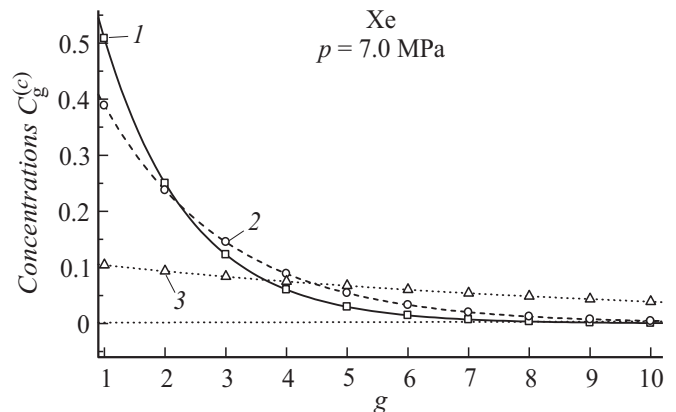


Рис. 1. Распределение концентраций кластеров ксенона по размерам при различных температурах: 1 — 340, 2 — 320, 3 — 300 К.

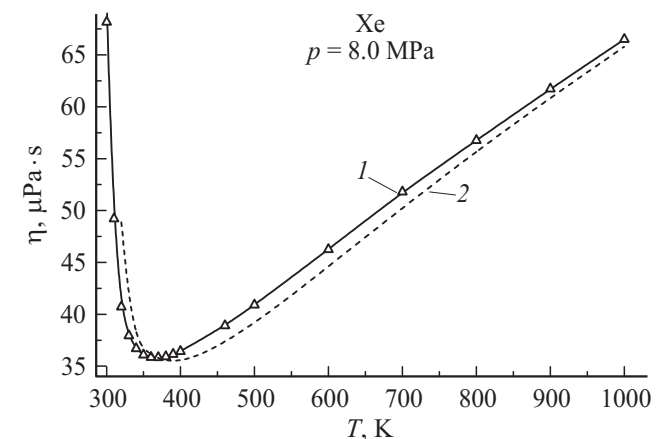


Рис. 2. Вязкость как функция температуры: 1 — табличные данные [8], 2 — расчеты с использованием кластерного состава.

Как и ожидалось, в области относительной температуры порядка единицы наблюдается мезоскопический фазовый переход, который заключается в том, что ниже этой температуры вязкость газа изменяется с температурой по закону, характерному для вязкости жидкости: при понижении температуры вязкость растет. Эта особенность связана с влиянием тяжелых кластеров, при столкновениях которых с молекулами и легкими кластерами они приобретают преимущества.

Для описания этого явления в рамках элементарной кинетической теории Джинс ввел понятие персистенции скоростей после столкновения (persistence of velocities after collision). Уравнение (2) и формулы для коэффициентов переноса, в частности, входящих в (3), содержат определенные черты элементарной кинетики, и в математическом аппарате также учитывают это явление.

Как видно из рис. 4, тяжелые кластеры ($g \geq 6$) подобно жидкости скапливаются только в периферийной области центрифуги, т.е. представляют собой мезоскопические частицы, образующие мезоскопический фазовый переход.

Как видно из рис. 5, при отборе-введении частиц, образующих поток в трубке, направленный от периферии к оси вращения, для молекул и легких кластеров наблюдается инверсное распределение частиц по координате в силовом поле. Для описания подобных распределений иногда вводится так называемая отрицательная температура, которая удобна при описании инверсных распределений.

Мезоскопический фазовый переход может наблюдаться в молекулярно-кластерных смесях при наличии градиента температуры, под действием которого, согласно формуле (3), существует поток частиц. В настоящей работе используется физическая модель, которая в основном согласуется с моделью Больцмана, известной как элементарная кинетическая теория, в которой для наблюдаемых явлений дается простое наглядное толкование. В частности, в рамках элементарной теории поток частиц в (3) представляет собой разностный эффект: при хаотическом движении частицы пересекают контрольную площадку в направлении по градиенту температуры и против. Эта разность определяется средним значением произведения числовой плотности на скорость теплового движения $\langle nv \rangle$, которое в газах больше в холодной области, а в жидкостях — в горячей области. В соответствии с (3) в газах поток частиц направлен по градиенту температуры, и коэффициент термодиффузии определен как положительная величина, а в жидкости поток частиц направлен против направления градиента температуры, и коэффициент термодиффузии определен отрицательным.

В молекулярно-кластерной смеси при определенных условиях молекулы и легкие кластеры будут соответствовать газовой фазе, а тяжелые кластеры — жидкой фазе. Для примера на рис. 6 приведены расчеты коэффициента термодиффузии для кластеров различного размера.

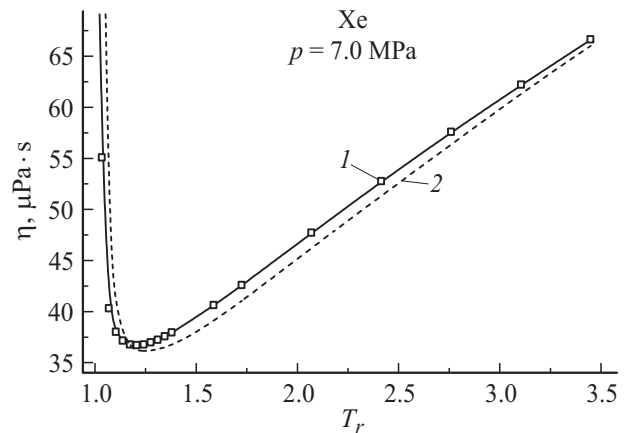


Рис. 3. Вязкость как функция относительной температуры: 1 — табличные данные [8], 2 — расчеты с использованием кластерного состава.

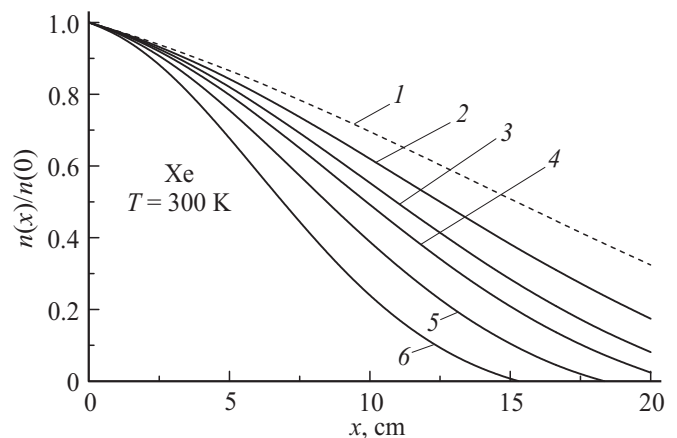


Рис. 4. Распределение концентрации кластеров по координате в центрифуге в виде трубки длиной $L = 20$ см при угловой скорости $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ и при безразмерном потоке отбора-введения частиц $Q = -0.022$: 1 — для молекул, $g = 1$, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4, 5 — 6, 6 — 10.

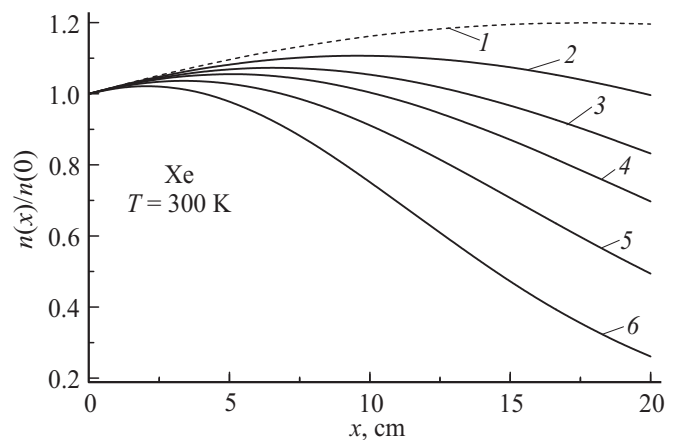


Рис. 5. Распределение концентрации кластеров по координате в центрифуге в виде трубки длиной $L = 20$ см при угловой скорости $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ и при безразмерном потоке отбора-введения частиц $Q = +0.022$: 1 — для молекул, $g = 1$, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4, 5 — 6, 6 — 10.

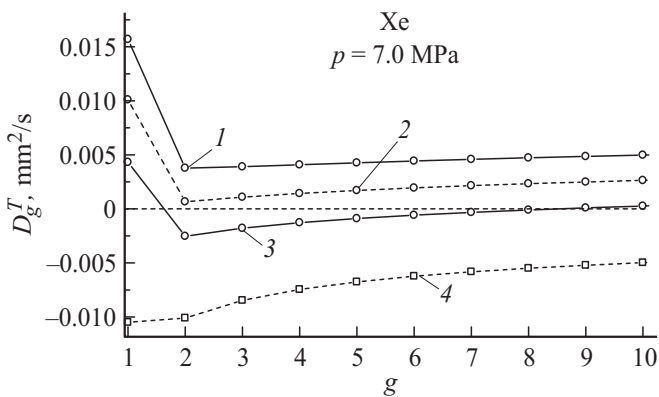


Рис. 6. Коэффициент термодиффузии кластерных субкомпонентов при различных температурах: 1 — 340, 2 — 330, 3 — 320, 4 — 300 К.

Как видно из рис. 6, коэффициент термодиффузии D_g^T при сравнительно высоких температурах (точки на кривых 1 и 2) имеет положительные значения для всех кластеров, что, согласно (3), соответствует газу. При температуре, близкой к критической (при 300 К), коэффициент термодиффузии для всех кластерных субкомпонентов отрицательный, что соответствует жидкости, при температуре 320 К для молекул $D_g^T > 0$, а для димеров, тримеров и выше $D_g^T < 0$ (при $g > 2$), что соответствует жидкости. Причем при всех рассмотренных температурах ксенон представляет собой гомогенную газообразную фазу. Таким образом, в явлении термодиффузии наблюдается мезоскопический фазовый переход: по свойствам вся смесь занимает промежуточное положение между газом и жидкостью, причиной чему являются взаимодействия тяжелых кластеров с молекулами и легкими кластерами.

Заключение

В настоящей работе рассматривается мезоскопический фазовый переход в молекулярно-кластерной смеси, которая занимает промежуточное положение между газом и жидкостью по свойствам. Такой переход обнаружен по таким свойствам как вязкость, термодиффузия и по распределению тяжелых кластеров в центрифуге.

Мезоскопический фазовый переход связан с тем, что тяжелые кластеры имеют преимущества в столкновениях с молекулами и легкими кластерами, что позволяет им переносить молекулярный (кластерный) признак на аномально большое расстояние, поэтому свойства молекулярно-кластерной смеси газа приобретают признаки свойств другой фазы вещества, в частности жидкости. Однако образованию новой фазы с видимой границей фаз препятствуют столкновения, приводящие к распаду кластеров. Таким образом, тяжелые кластеры при определенных условиях представляют собой мезоскопические частицы, занимающие по свойствам промежуточное положение между микрочастицами и макрочастицами.

Сопоставление расчетов со справочными данными показали, что они достаточно хорошо согласуются.

Список литературы

- [1] Курланов Л.И. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 51–55.
- [2] Курланов Л.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 8. С. 136–139.
- [3] Курланов Л.И. // Физическая кинетика мезоскопических систем. Монография. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 116 с.
- [4] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- [5] Курланов Л.И. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 2. С. 386–388.
- [6] Kurlapov L.I. High Temperature Gas Dynamics (International Union of Theoretical and Applied Mechanics Symposium on High Temperature Gas Dynamics) Prague: Institute of Thermomechanics, 1983. P. 78–87.
- [7] Харитон Ю.Б. // ЖТФ. 1937. Т. 7. Вып. 14. С. 1476–1478.
- [8] Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, ГСССД, 1976. 620 с.