

Кластерная модель газа

© Л.И. Курлапов

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Алма-Ата, Республика Казахстан

(Поступило в Редакцию 4 июня 2002 г. В окончательной редакции 19 августа 2002 г.)

Свойства газов определяются обособленным движением и взаимодействиями не только отдельных молекул, но и кластеров, состоящих из нескольких молекул. Исходя из экспоненциального распределения концентрации кластеров по их размерам получены основные соотношения для параметров кластерных газовых смесей, предложена схема расчета и приведены расчеты для концентраций кластеров и фактора сжимаемости некоторых газов. На примере коэффициента вязкости кислорода показано, что кластерная модель правильно отражает наблюдаемую в экспериментах зависимость его от давления, что объясняется изменениями кластерного состава и вклада в вязкость кластерных субкомпонентов.

В кинетической теории газов его свойства объясняются движением и взаимодействием обособленно движущихся структурных элементов, для которых применимы законы динамики. Основные трудности при этом отнесены к установлению того объекта, который является таким структурным элементом. В газах такими структурными элементами принято считать молекулы, которые сводятся как носители химических свойств, а при описании их движений законами динамики они усредненно рассматриваются как некоторые достаточно компактные и стабильные объекты. Сложность электродинамических систем, каковыми являются молекулы, требует признания того, что они могут образовывать временные или стабильные агрегации (полимолекулы или кластеры), которые могут быть обнаружены (например, [1]). В кластерной модели газов особенности поведения газов, которые обычно выражаются в виде отклонений от поведения идеальных газов, объясняются образованием или распадом кластеров при изменениях макропараметров.

Физический механизм возникновения этих особенностей заключается в изменении числа структурных элементов физических свойств: при образовании кластера их число уменьшается, а при распаде увеличивается. В уравнении состояние это выражается через переменность числа молей и молярной массы кластерной смеси, так как каждый газ необходимо рассматривать как многокомпонентную смесь, состоящую из димеров, тримеров и кластеров более высокого порядка. Многокомпонентность кластерной смеси и переменность кластерного состава существенно влияет и на неравновесные свойства, что, в частности, отражается на температурной и барической зависимости коэффициентов переноса.

В настоящей работе получены основные соотношения для параметров кластерных газовых смесей, предложена схема расчета и приведены расчеты для некоторых равновесных и транспортных свойств.

В условиях равновесия кластерный газ, находящийся в термостате, можно описывать статическим ансамблем с каноническим распределением частиц по энергиям [2,3].

Потенциальная энергия кластера, состоящего из g молекул, усредненная по различным конфигурациям, пропорциональна числу, включенных в него молекул,

$$E_g = GgkT, \quad (1)$$

где G — нормировочный множитель, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Рассматривая числовую плотность g -мерных кластеров как заселенность соответствующего энергетического уровня в каноническом ансамбле, для нее можно записать

$$n_g = A \exp\left[-\frac{E_g}{kT}\right], \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный нормировочный множитель.

С учетом (1) это распределение принимает вид

$$n_g = A \exp(-Gg). \quad (3)$$

Нормировочный множитель A можно выразить через числовую плотность мономеров (обособленно движущихся молекул, для которых $g = 1$), что дает соответствующую нормировку

$$A = n_1 \exp(G), \quad (4)$$

где n_1 — число мономеров в единице объема.

Подстановка этого выражения в (3) дает экспоненциальное распределение для числовой плотности кластеров по их размерам

$$n_g = n_1 \exp(-G(g-1)). \quad (5)$$

Деление этого выражения на суммарную числовую плотность всех кластеров $n^{(c)} = \sum_{g=1}^r n_g$ дает следующее распределение для числовой доли (концентрации) кластеров по размерам:

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

$$C_g^{(c)} = \frac{n_g}{n^{(c)}}, \quad (6)$$

где $C_1^{(c)}$ — концентрация молекул (мономеров), r — размер наибольшего учитываемого кластера.

В кластерной модели газ рассматривается как многокомпонентная смесь кластеров, состав которой зависит от макропараметров, что удобно отражать переменностью средней молярной массы

$$\langle M \rangle = \sum_{g=1}^r C_g^{(c)} M_g, \quad (7)$$

где M_g — молярная масса g -мерного кластерного субкомпонента, $\langle M \rangle$ — средняя молярная масса кластерной смеси.

Учитывая определение молярной массы как массы числа структурных элементов в количестве, равном постоянной Авогадро, для молярной массы g -мерного кластерного субкомпонента можно записать

$$M_g = N_A m_i g, \quad (8)$$

так как масса одного g -мерного кластера складывается из масс отдельных молекул m_i в количестве g штук $M_g = M_1 g$.

Отличие структурных элементов — носителей химических свойств (молекул) от структурных элементов, создающих давление газа, удобно отражать фактором сжимаемости (сжимаемостью), через который уравнение состояния реального газа записывается так:

$$p = z n^{(n)} kT, \quad (9)$$

где $n^{(n)}$ — числовая плотность всех молекул, как свободных, так и включенных в кластеры; z — фактор сжимаемости (например, [3, с. 202, 259]).

В кластерной модели каждый кластерный субкомпонент рассматривается как самостоятельный субъект процессов и уравнение состояний для него можно записать в виде

$$p_g = \frac{m_g}{V(1-b)M_g} RT, \quad (10)$$

где p_g — парциальное давление g -мерного кластерного компонента, m_g — масса g -мерного кластера, b — поправка на относительный (удельный) собственный объем частиц.

Через парциальную массовую плотность это уравнение записывается так:

$$p_g = \frac{\rho_g}{(1-b)M_g} RT, \quad (11)$$

где ρ_g — парциальная массовая плотность g -мерного кластера.

Массовую плотность кластерного компонента можно выразить через массу одной молекулы m_i

$$\rho_g = n_g m_i g. \quad (12)$$

Таким образом, парциальное давление выражается так:

$$p_g = \frac{n_g}{(1-b)} kT. \quad (13)$$

Для кластерной смеси давление газа складывается из парциальных давлений кластерных субкомпонентов

$$p = \frac{1}{(1-b)} kT \sum_{g=1}^r n_g. \quad (14)$$

Давление всего газа удобно выражать через числовую долю кластеров, отнесенных к числовой плотности молекул,

$$p = \frac{n^{(n)}}{(1-b)} kT \sum_{g=1}^r C_g^{(n)}, \quad (15)$$

$$C_g^{(n)} = \frac{n_g}{n^{(n)}} = \frac{n_g}{\sum_{g=1}^r g n_g}, \quad (16)$$

где r — размер наибольшего кластера, который учитывается в данном рассмотрении.

Сравнение (9) с (15) дает следующую формулу для фактора сжимаемости:

$$z = \frac{1}{(1-b)} \sum_{g=1}^r C_g^{(n)}. \quad (17)$$

Видно, что для расчетов фактора сжимаемости необходимо иметь данные о концентрациях кластеров различного размера $C_g^{(n)}$. Расчетные схемы удобно строить на основе использования концентрации $C_g^{(n)}$, через которую можно выразить $C_g^{(n)}$

$$C_g^{(n)} = \frac{n_g}{n^{(n)}} = \frac{n_g}{\sum_{g=1}^r g n_g} = C_g^{(c)} \frac{n^{(c)}}{\sum_{g=1}^r g n_g} = C_g^{(c)} = \frac{1}{\sum_{g=1}^r g C_g^{(c)}}, \quad (18)$$

$n^{(c)}$ — числовая плотность всех кластеров.

В настоящей работе расчеты фактора сжимаемости проведены по формуле

$$z = \frac{1}{(1-b)} \sum_{g=1}^r \frac{C_g^{(c)}}{\sum_{g=1}^r g C_g^{(c)}}, \quad (19)$$

где b — относительная поправка на собственный объем частиц, которая через эффективный диаметр столкновений молекул σ выражается формулой

$$b = \frac{2\psi}{3} n^{(n)} \pi \sigma^3, \quad (20)$$

где ψ — параметр упаковки, с помощью которого можно учесть тот факт, что при образовании кластеров может измениться и собственный объем, приходящийся на частицы.

Приведенные выше соотношения дают следующую систему уравнений для нахождения концентраций $C_g^{(c)}$:

$$C_1^{(c)} \sum_{g=1}^r \{g \exp[-G(g-1)]\} - \frac{\rho RT}{p M_1 (1-b)} = 0,$$

$$C_1^{(c)} \left(1 + \sum_{g=2}^r \exp[-G(g-1)] \right) - 1 = 0,$$

$$C_1^{(c)} \exp[-G(g-1)] - C_g^{(c)} = 0, \quad g = 1-r. \quad (21)$$

Расчеты для конкретных случаев, проведенные на основе решения этой системы, представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1 и 2. В расчетах использованы литературные данные о плотности или удельном объеме. Эффективные диаметры вычислены из справочных данных о коэффициенте вязкости (для кислорода и ксенона [4,5]) или о коэффициенте самодиффузии [4] с учетом температурной

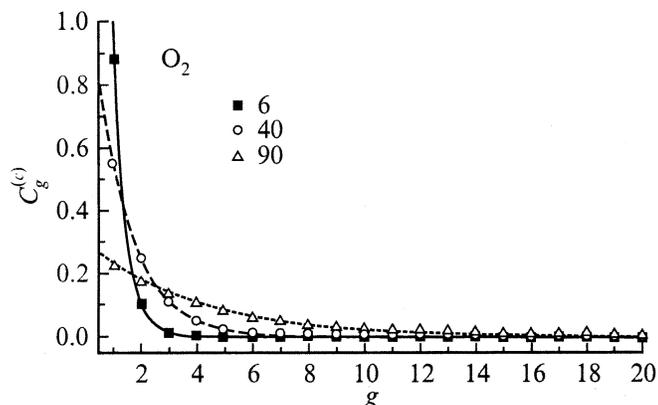


Рис. 1. Концентрация кластерных субкомпонентов $C_g^{(c)}$ как функция размера кластера g (в числах молекул) для кислорода при разном давлении p . Расчет с учетом кластеров до двадцатимеров $g = 1-20$ с использованием эффективного диаметра столкновений ($\sigma_{11} = 0.308$ nm), вычисленного из коэффициента вязкости. Кривые — расчет по формуле $C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-G(g-1)]$. $T = 300$ К. Значки — значения p в МПа.

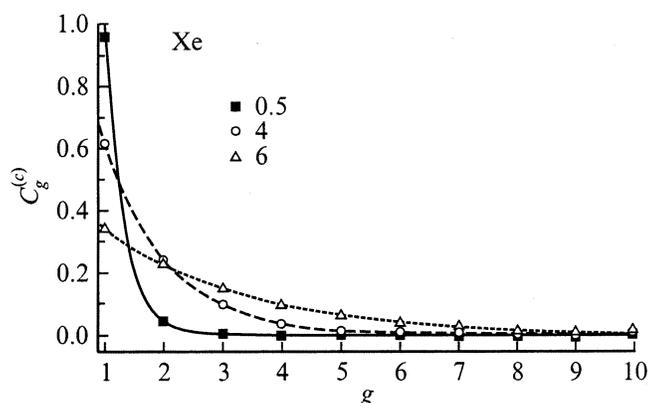


Рис. 2. Концентрация кластерных субкомпонентов $C_g^{(c)}$ как функция размера кластера g (в числах молекул) для ксенона при разном давлении. Расчет с учетом кластеров до десятимеров $g = 1-10$ с использованием эффективного диаметра столкновений ($\sigma_{11} = 0.411$ nm), вычисленного из коэффициента вязкости. Кривые — расчет по формуле $C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-G(g-1)]$. Значки — значения p в МПа. $T = 300$ К.

Таблица 1. Концентрации (числовые доли) кластеров $C_g^{(c)}$ для диоксида углерода при давлении 2 МПа и различных температурах

Размер кластера g	Температура, К			
	300	400	600	700
1	0.8172	0.9144	0.9696	0.9796
2	0.494	0.0783	0.0295	0.0200
3	0.0273	0.0067	8.9918E-4	4.0907E-4
4	0.0050	5.744E-4	0	0
5	9.1189E-4	0	0	0
6	1.6666E-4	0	0	0

Примечание. Расчеты в приближении учета шестимеров $g = 1-6$ с использованием эффективных диаметров столкновений, вычисленных из коэффициента самодиффузии [4].

Таблица 2. Фактор сжимаемости при температуре $T = 500$ К

Давление, p МПа	Фактор сжимаемости z			
	Кислород		Ксенон	
	справочные данные [5]	расчет (19)	справочные данные [5]	расчет (19)
0.1	1.0002	0.9997	0.9991	0.9994
1	1.0018	1.0023	0.9911	0.9909
2	1.0037	1.0036	1.0823	0.9822
3	1.0057	1.0056	0.9735	0.9735
4	1.0078	1.0078	0.9649	0.9649
5	1.0099	1.0099	0.9563	0.9563
6	1.0122	1.0122	0.9479	0.9479
8	1.0169	1.0169	0.9316	0.9315
10	1.0221	1.0221	0.9160	0.9159
12	1.0275	1.0275	0.9013	0.9012
16	1.0394	1.0395	0.8754	0.8754
20	1.0525	1.0526	—	—
25	1.0706	1.0706	—	—
30	1.0903	1.0903	—	—
35	1.1115	1.1115	—	—
40	1.1339	1.1339	—	—
45	1.1575	1.158	—	—
50	1.182	1.182	—	—

зависимости, по формулам кинетической теории [6–8]. Как видно из графиков, при повышенных давлениях могут существовать кластеры достаточно больших размеров. Наличие кластеров сказывается на факторе сжимаемости. В частности, заметная доля молекул ксенона, включенных в кластеры, приводит к тому, что фактор сжимаемости становится меньше единицы. Из табл. 2 видно, что расчеты фактора сжимаемости хорошо согласуются со справочными данными.

В кластерной модели чистый по химическому составу газ рассматривается как многокомпонентная смесь из кластерных субкомпонентов, и физический механизм температурной или барической зависимости коэффициентов переноса заключается в том, что при повышении

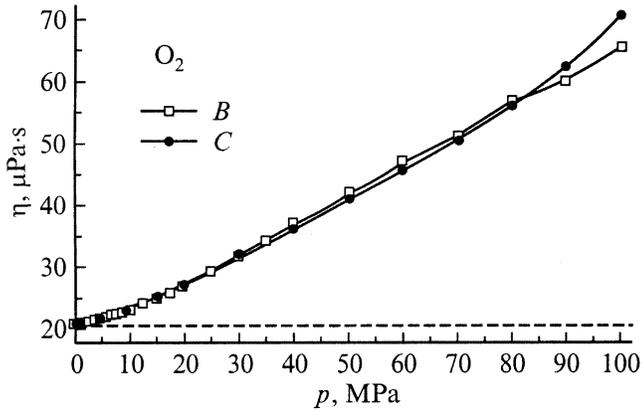


Рис. 3. Барическая зависимость коэффициента вязкости η ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$). B — сглаженные табличные данные [4], C — расчет по формуле (22) с учетом кластеров с использованием вязкостного эффективного диаметра столкновений $\sigma_{11} = 0.308 \text{ nm}$ в приближении учета кластеров до размера 20. Штриховая линия — постоянное значение для газа Больцмана $\eta = 20.7 \mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ [4]. $T = 300 \text{ K}$.

давления или понижении температуры образуются более мощные кластеры, которые вносят более существенный вклад в общий транспорт. В частности, барическая зависимость коэффициента вязкости связана с образованием более мощных кластеров с большой молярной суммой. Формулы кинетической теории [6,7] дают возможность рассчитывать вязкость многокомпонентной смеси и применять ее к описанию кластерной смеси. С учетом поправок энскоговского типа формула для коэффициента вязкости смеси имеет вид

$$\eta = \frac{\sum_{\alpha=1}^s x_{\alpha} h \sqrt{T}}{\sum_{\beta=1}^s x_{\beta} \sigma_{\alpha\beta}^2 \sqrt{\frac{2M_{\beta\alpha}}{M_{\alpha}} (5M_{\alpha\beta} \Omega_{\alpha\beta}^{1,1*} + 3M_{\beta\alpha} \Omega_{\alpha\beta}^{2,2*})} \chi_{\alpha\beta}}, \quad (22)$$

где h — размерный коэффициент: $h = 8009 \times 10^{-29} \text{ J}^{1/2} \cdot \text{K}^{-1/2} \cdot \text{kmol}^{1/2}$.

Поправка энскоговского типа $\chi_{\alpha\beta}$ с учетом передачи импульса при столкновении на расстояние эффективно-го диаметра имеет вид [9]

$$\chi_{\alpha\beta} = \frac{1}{S^3 (1 + s_{\alpha\beta})} \times \left\{ S^2 + 3 \frac{\sigma_{\alpha\alpha} \sigma_{\beta\beta}}{\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}} S S_2 + 2 \left(\frac{\sigma_{\alpha\alpha} \sigma_{\beta\beta}}{\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}} \right)^2 S_2^2 \right\},$$

$$S_2 = \frac{\pi n}{6} \sum_{\beta=1}^s \chi_{\beta} \sigma_{\beta\beta}^2,$$

$$S = 1 - \frac{\pi n}{6} \sum_{\beta=1}^s \chi_{\beta} \sigma_{\beta\beta}^2,$$

$$s_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{\tau_{\alpha}} \sqrt{\frac{m_{\alpha}}{3kT}}. \quad (23)$$

В кластерной смеси, состоящей из молекул одного химического компонента, в этих формулах роль номера компонента α играет размер кластера g и суммирование производится по размерам всех учитываемых кластеров.

Расчеты по этой формуле приведены на рис. 3–5. Эффективный диаметр молекул, который входит и в формулы для равновесных свойств (фактора сжимаемости и концентраций кластеров) вычисляется по этой же формуле с использованием справочных значений коэффициента вязкости данного газа при условиях, когда влиянием кластеров можно пренебречь — для разреженного газа (для газа Больцмана), что обычно соответствует атмосферному давлению.

В качестве примера влияния кластеров на свойства переноса на рис. 3 приведены результаты расчета коэффициента вязкости кислорода. Видно, что расчет хорошо согласуется с литературными данными по барической зависимости коэффициента вязкости. Физическая природа этой зависимости заключается в следующем. Как видно из формулы (22), коэффициент вязкости всего газа определяется как сумма парциальных вкладов в

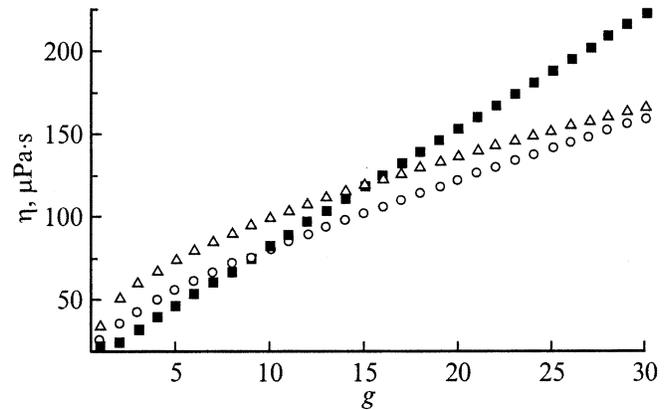


Рис. 4. Парциальный коэффициент вязкости кластерного компонента как функция размера кластеров при различных давлениях p . Значения p те же, что и на рис. 1. $T = 300 \text{ K}$.

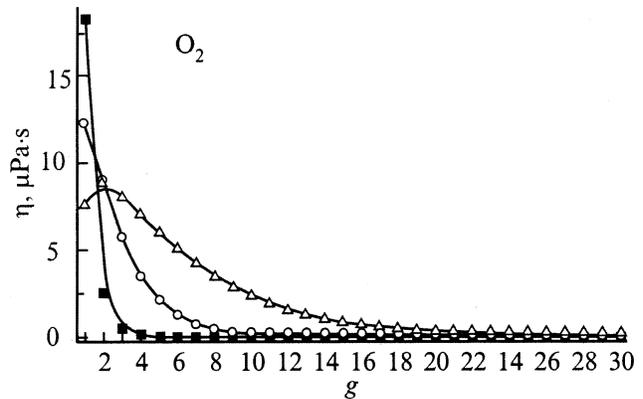


Рис. 5. Парциальная вязкость кластерного компонента как функция размера кластеров при различных давлениях p . Значения p те же, что и на рис. 1. $T = 300 \text{ K}$.

вязкость всех кластерных субкомпонентов. Эта формула хорошо описывает концентрационную зависимость коэффициента вязкости смеси разреженных газов, состоящий из разных химических компонентов [7]. При повышенных давлениях газ, состоящий из одинаковых по химическим свойствам молекул, содержит кластеры в виде димеров, тримеров и т.д. и в кластерной модели к ним применяются формулы кинетической теории, в частности формула (22), как к самостоятельным компонентам смеси. Кластеры как частицы, обладающие большей массой, при столкновениях с более легкими кластерами или с молекулами имеют большую длину свободного пробега (эффект персистенции скоростей после столкновений), что и приводит к увеличению их вклада в поток импульса и вязкости смеси. Кроме того, соотношение масс и средней тепловой скорости таково, что тяжелые кластеры являются более эффективными переносчиками импульса. Это видно из рис. 4, на котором дана зависимость парциального коэффициента вязкости от размера кластеров. Более слабая зависимость при большем давлении обусловлена тем, что при значительной концентрации тяжелых кластеров они чаще сталкиваются также с тяжелыми частицами, что уменьшает эффект персистенции их скоростей после столкновений. Таким образом, увеличение коэффициента вязкости кластерной смеси связано с увеличением доли более тяжелых кластеров и с появлением кластеров большего размера. Но, как видно из рис. 5, в связи с экспоненциальным убыванием доли кластеров с их размером общий вклад в увеличение вязкости не так значителен, как следует из рис. 4. Эти две причины в результате дают наблюдаемое увеличение вязкости газа с давлением, приведенное на рис. 3.

Список литературы

- [1] Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 120–124.
- [2] Фейнман Р. Статистическая механика. М.: Наука, 1975. 408 с.
- [3] Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
- [4] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- [5] Теплофизические свойства технически важных газов при высоких температурах и давлениях. Справочник / В.Н. Зубарев, А.Д. Козлов, В.М. Кузнецов и др. М.: Энергоатомиздат, 1989. 232 с.
- [6] Курлапов Л.И. // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 6. С. 1302–1304.
- [7] Курлапов Л.И. Кинетическая теория необратимых процессов в газах. Монография. Алматы, 2000. 300 с. ISBN 9965-408-62-9.
- [8] Курлапов Л.И. // ЖТФ. 1976. Т. 46. Вып. 8. С. 1777–1780.
- [9] Kincaid J.M., Lopez de Haro M., Cohen E.G.D. // J. Chem. Phys. 1983. Vol. 79. N 9. P. 4509–4521.