

ВЯЗКОСТЬ УМЕРЕННО СЖАТЫХ ГАЗОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

В. Р. Каменецкий (Одесса)

На основе эффективной потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия получена температурная зависимость первой поправки на плотность к коэффициенту вязкости чистых газов.

Показана универсальность этой зависимости и возможность ее использования для вычисления коэффициента вязкости умеренно сжатых газов и их бинарных смесей.

Коэффициент вязкости сжатого газа может быть выражен в виде разложения по степеням плотности

$$(1) \quad \eta = \eta_0 (1 + \alpha\rho + \dots)$$

коэффициенты которого являются функциями температуры и учитывают вклады многочастичных столкновений.

В области умеренных плотностей можно ограничиться линейной частью уравнения (1), где $\alpha = \eta_0^{-1} (\partial\eta / \partial\rho)_{\rho=0}$ — коэффициент, учитывающий вклад тройных столкновений (первая поправка на плотность).

Для веществ со сферически-симметричным характером межмолекулярного взаимодействия эта величина в безразмерной форме $\alpha^* = \alpha / b_0$ должна быть универсальной функцией приведенной температуры $T^* = kT / \varepsilon$ ($b_0 = 2/3\pi N\sigma^3$, σ и ε — параметры потенциала (12—6) Леннарда — Джонса). Это подтверждается экспериментальными данными по одноатомным газам и азоту [1].

В [2, 3] показано, что можно рассматривать межмолекулярное взаимодействие в любом газе как сферически-симметричное, если использовать эффективную потенциальную функцию, представляющую собой потенциал (12—6) с зависящими от температуры параметрами $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$.

Температурная зависимость этого потенциала появляется в результате усреднения энергии взаимодействия по всем возможным взаимным ориентациям взаимодействующих молекул [4].

Поскольку указанная функция может описывать как равновесные, так и неравновесные свойства, здесь использован метод определения потенциальных параметров $\sigma(T)$ и $\varepsilon(T)$ из данных по второму вириальному коэффициенту и коэффициенту вязкости разреженного газа.

Из выражений

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

$$(3) \quad \eta_0 = 266.93 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}}$$

где B^* и $\Omega^{(2,2)*}$ — приведенные второй вириальный коэффициент и интеграл столкновений соответственно, можно получить зависимость

$$(4) \quad \eta_0 B^{2/3} / 311.64 \sqrt{MT} = B^{*2/3} / \Omega^{(2,2)*} = \psi^*(T^*)$$

Конкретный вид зависимости (4) определяется с помощью табулированных в [4] для потенциала (12—6) значений B^* и $\Omega^{(2,2)*}$. Располагая данными по η_0 и B , можно по уравнению (4) вычислить ψ^* и с помощью специально построенного графика зависимости T^* от ψ^* найти значение приведенной температуры. После этого определяется параметр $\varepsilon / k = T / T^*$. Соответствующее значение параметра σ находится из (2) либо из (3). Определенные описанным способом потенциальные параметры веществ сложного молекулярного строения (особенно полярных) явно зависят от температуры.

Значения σ и ε простых газов (одноатомные, азот, водород, дейтерий) оказываются практически постоянными, что согласуется с существующими представлениями о характере межмолекулярного взаимодействия в этих газах.

Значения σ и ε простых газов приведены в табл. 1, а газов со сложным характером межмолекулярного взаимодействия — в табл. 2.

Экспериментальные данные по вязкости перечисленных в табл. 1 и 2 веществ и полученные потенциальные параметры были использованы для вычисления значений α^* .

Источники этих данных, а также охватываемые диапазоны приведенных температур указаны в табл. 3.

Зависимость α^* от T^* для различных газов, полученная из экспериментальных данных, представлена на фигуре (1 — He, 2 — Ne, 3 — Kr, 4 — Xe, 5 — Ar, 6 — H₂, 7 — D₂, 8 — N₂, 9 — CO, 10 — CO₂, 11 — CH₄, 12 — NH₃, 13 — H₂O).

Аналитически эта зависимость описывается аппроксимирующим выражением, полученным методом наименьших квадратов

$$(5) \quad \alpha^* = -0.151955 + 2.541259T^{*-1} - 3.108299T^{*-2} + 0.527637T^{*-3} + \\ + 0.507413T^{*-4} - 0.230422T^{*-5}$$

Разброс точек около кривой, построенной с помощью (5), как правило, соответствует допускам к значениям α , оцененным авторами экспериментальных данных.

Проведенное исследование позволяет прийти к выводу о том, что температурная зависимость первой поправки на плотность к коэффициенту вязкости является универсальной, поскольку она оказывается справедливой для веществ различной природы.

Понятие об аномальной зависимости коэффициента вязкости водяного пара и аммиака от давления неверно. Вероятно, и другие полярные вещества, например спирты, характеризуются отрицательным влиянием давления на коэффициент вязкости в области приведенных температур $T^* < 1.0$. Это предположение требует экспериментального подтверждения с помощью прецизионных измерений вязкости газообразных спиртов при умеренных давлениях.

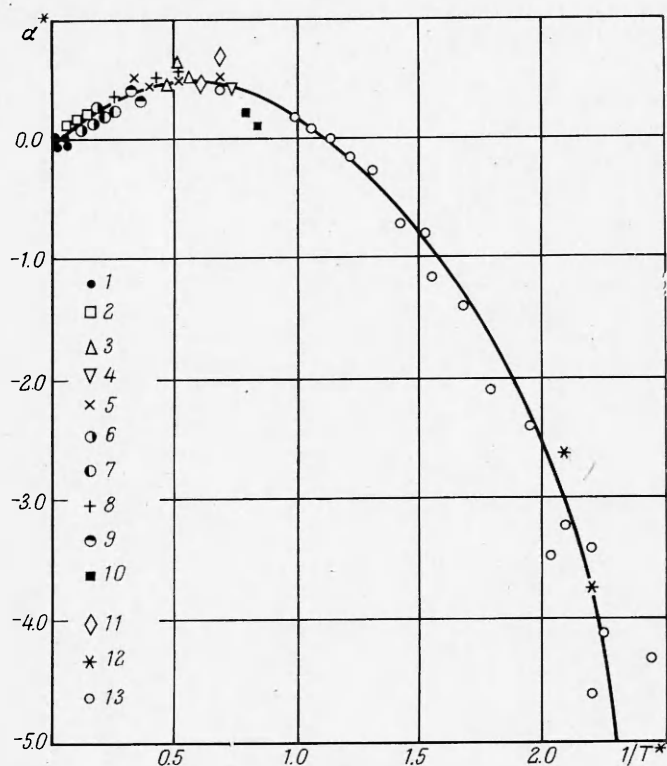
Полученная универсальная зависимость может быть использована и для вычисления коэффициента вязкости умеренно сжатых газовых смесей.

Проведенный анализ показал, что первая поправка на плотность для бинарной смеси может быть выражена по аналогии со вторым вириальным коэффициентом в виде

$$(6) \quad \alpha_m = \alpha_i x_i^2 + 2\alpha_{ij} x_i x_j + \alpha_j x_j^2$$

Таблица 1

Газ	σ , Å	ϵ/k , °К
Ar	3.428	120.02
Kr	3.965	165.5
Xe	4.073	224.1
Ne	2.776	37.18
He	2.620	7.740
N ₂	3.664	95.92
H ₂	2.947	32.02
D ₂	2.949	34.17



Член α_{ij} , учитывающий разнородные взаимодействия, определяется с помощью правил комбинирования

$$(7) \quad \sigma_{ij} = 1/2 (\sigma_i + \sigma_j)$$

$$(8) \quad \epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2}$$

$$(9) \quad \alpha_{ij} = 2/3 \pi N \sigma_{ij}^3 \alpha_{ij}^*$$

Таблица 2

Газ	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{Å}$	$\epsilon/k, ^\circ\text{K}$
CO	-50	3.626	102.5
	0	3.638	101.3
	75	3.650	99.7
CH ₄	-50	3.744	154.5
	0	3.767	152.2
	150	3.770	149.2
CO ₂	20	3.757	248.5
	31	3.771	245.3
NH ₃	20	2.818	651.4
	30	2.827	636.9
H ₂ O	150	2.604	996.1
	300	2.660	830.4
	400	2.722	710.5

Таблица 3

Газ	T^*	Источник экспериментальных данных
Ar	1.44—2.90	[5—11]
Kr	1.77—2.10	[7, 12]
Xe	1.33	[7]
Ne	6.0—10.0	[7—9, 13]
He	28.8—48.2	[5—7, 9]
N ₂	1.91—3.89	[5—9]
H ₂	5.40—13.21	[5, 14, 15]
D ₂	6.53—12.38	[14]
CO	2.18—3.49	[14]
CH ₄	1.44—2.84	[14]
CO ₂	1.18—1.24	[16]
NH ₃	0.45—0.48	[17]
H ₂ O	0.40—1.0	[18—21]

Величина α_{ij}^* также является универсальной функцией приведенной температуры и вычисляется с помощью уравнения (5).

Такой подход позволяет с достаточной точностью получать значения α_m по данным для чистых компонент, не привлекая экспериментальные данные по вязкости смеси при повышенных давлениях.

Сказанное иллюстрируется табл. 4, в которой сопоставлены расчетные $\alpha_m^{(1)}$ и экспериментальные $\alpha_m^{(2)}$ значения первой поправки на плотность ($\text{см}^3/\text{моль}$) для смесей He—CO₂, Ne—CO₂, Ne—Ar, Ne—N₂, N₂—Ar и Ne—He при $t = 20^\circ\text{C}$.

Таблица 4

Смесь	$\sigma_{12}, \text{Å}$	$(\epsilon/k)_{12}, ^\circ\text{K}$	x_1	x_2	$\alpha_m^{(1)}$	$\alpha_m^{(2)}$	Источник экспериментальных данных
He—CO ₂	3.188	43.85	0.1374	0.8626	8.700	8.740	[22]
			0.4905	0.5095	7.094	7.683	
			0.9586	0.0414	2.576	2.732	
Ne—CO ₂	3.266	43.95	0.2062	0.7938	8.68	9.02	[23]
			0.4350	0.5650	10.23	10.61	
			0.6203	0.3797	10.59	10.71	
			0.7103	0.2897	10.45	10.48	
Ne—Ar	3.102	66.80	0.8762	0.1238	9.67	9.57	[24]
			0.598	0.402	9.83	6.10	
			0.332	0.668	13.87	11.95	
Ne—N ₂	3.220	59.72	0.099	0.901	17.26	16.05	[22]
			0.2661	0.7339	15.73	15.44	
			0.5112	0.4888	12.53	11.03	
N ₂ —Ar	3.546	107.2	0.7521	0.2479	9.78	7.55	[22]
			0.1990	0.8010	23.48	23.44	
			0.3862	0.6138	22.82	22.62	
			0.5946	0.4054	22.27	22.09	
Ne—He	2.698	16.96	0.7737	0.2263	21.95	21.64	[22]
			0.741	0.259	1.814	2.170	
			0.567	0.433	0.977	1.383	
			0.350	0.650	0.170	0.305	
			0.154	0.846	-0.331	-0.279	
			0.051	0.949	-0.509	-0.651	[24]

Расхождения между вычисленными и экспериментальными данными невелики и соизмеримы с погрешностью значений α чистых компонент определяемых из опытных данных по вязкости.

Поступила 5 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kestin J., Ro S. T., Wakeham W.* An extended law of corresponding states for the equilibrium and transport properties of the noble gases. *Physica*, 1972, vol. 58, No. 2.
2. *Кессельман П. М.* К вопросу расчета теплофизических свойств реальных газов при высоких температурах. *Теплофизика высоких температур*, 1964, т. 2, № 6.
3. *Кессельман П. М., Каменецкий В. Р.* Коэффициент вязкости сжатого газа и его связь с термическими свойствами. В сб. «Тепло- и массоперенос», т. 7. Минск, «Наука и техника», 1968.
4. *Гиршфельдер Дж., Кермисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
5. *Gracki I. A., Flynn G. P., Ross I.* Viscosity of nitrogen, helium, hydrogen and argon from -100 to 25°C up to $150-200$ atm. *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, No. 9.
6. *Kestin J., Paykos E., Sengers J. V.* On the density expansion for viscosity in gases. *Physica*, 1971, vol. 54, No. 1.
7. *Kestin J., Leidenfrost W.* An absolute determination of the viscosity of eleven gases over a range of pressures. *Physica*, 1959, vol. 25, No. 11.
8. *Gibson R. O.* The viscosity of gases at high pressures. Dissertation. Amsterdam, 1933.
9. *Flynn G. P., Hanks R. V., Lemaire N. A., Ross J.* Viscosity of nitrogen, helium, neon and argon from -78.5°C to 100°C below 200 atmospheres. *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 38, No. 1.
10. *Kestin J., Wang H. E.* The viscosity of five gases: a re-evaluation. *Trans. ASME*, 1958, vol. 80, No. 1.
11. *Michels A., Botzen A., Schnurman W.* The viscosity of argon at pressures up to 2000 atmospheres. *Physica*, 1954, vol. 20, No. 12.
12. *Trappeniens N. J., Botzen A., Oosten J. Van, Berg H. R. van den.* The viscosity of crypton between 25°C and 75°C and at pressures up to 2000 atm. *Physica*, 1965, vol. 31, No. 6.
13. *Trappeniens N. J., Botzen A., Berg H. R. van den, Oosten J. van.* The viscosity of neon between 25°C and 75°C at pressures up to 1800 atmospheres. *Physica*, 1964, vol. 30, No. 5.
14. *Barua A. R., Afzal M., Flynn G. P., Ross J.* Viscosity of hydrogen, deuterium, methane and carbon monoxide from -50° to 150°C below 200 atmospheres. *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 41, No. 2.
15. *Michels A., Schipper A. C., Rintoul W. H.* The viscosity of hydrogen and deuterium at pressures up to 2000 atmospheres. *Physica*, 1953, vol. 19, No. 10.
16. *Kestin J., Kobayashi J., Wood R. T.* The viscosity of four binary, gaseous mixtures at 200°C and 30°C . *Physica*, 1966, vol. 32, No. 6.
17. *Iwasaki H., Kestin J., Nagashima A.* Viscosity of argon-ammonia mixtures. *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, No. 10.
18. *Kestin J., Wang H. E.* The viscosity of superheated steam up to 170°C . *Physica*, 1960, vol. 26, No. 80.
19. *Kestin J., Richardson P. D.* The viscosity of superheated steam up to 275°C . Brown. Univ., Providence, 1962.
20. *Ривкин С. Л., Левин А. Я.* Экспериментальное исследование вязкости воды и водяного пара. *Теплоэнергетика*, 1966, № 4.
21. *Ривкин С. Л., Левин А. Я., Израилевский Л. Б.* Экспериментальное исследование вязкости водяного пара при температурах до 450°C и давлениях до 350 бар. *Теплоэнергетика*, 1968, № 12.
22. *Di Pippo R., Kestin J., Oguchi K.* Viscosity of three binary gaseous mixtures. *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 46, No. 12.
23. *Breetveld J. Di, Pippo R., Kestin J.* Viscosity and binary diffusion coefficient of neon-carbon dioxide mixtures at 20° and 30°C . *J. Chem. Phys.*, 1966, vol. 45, No. 1.
24. *Kestin J., Nagashima A.* Viscosity of neon-helium and neon-argon mixtures at 20° and 30°C . *J. Chem. Phys.*, 1964, vol. 40, No. 12.