

ДИФфуЗИОННЫЙ БАРОЭФФЕКТ В КАПИЛЛЯРЕ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ЧИСЕЛ КНУДСЕНА

В. Д. Селезнев, П. Е. Суетин

(Свердловск)

Вычислена величина диффузионного бароэффекта в капилляре во всем диапазоне чисел Кнудсена, исходя из решения системы уравнений БГК для бинарной смеси газов. Теоретические значения величины бароэффекта хорошо согласуются с полученными экспериментальными результатами в широком диапазоне чисел Кнудсена. Рассчитаны термодинамические коэффициенты и доказано соотношение взаимности Онзагера, из которого в пределе вязкого режима следует, что постоянная бародиффузии равна коэффициенту диффузионного скольжения.

В работах [1-3] рассмотрено течение бинарной газовой смеси в широком диапазоне чисел Кнудсена. В них отсутствует сравнение с экспериментальными данными. Этот недостаток усугубляется тем, что точного решения проблемы нет как для уравнений БГК (Бхатнагара, Гросса и Крука [1]), так и для уравнения Больцмана. Данная работа посвящена расчету величины диффузионного бароэффекта и времени достижения его максимального значения, которые могут быть определены непосредственно в эксперименте. При решении этой задачи и сравнении с опытными данными авторы столкнулись с противоречиями в определении параметров столкновений.

В п. 3 исследуются термодинамические потоки, вызываемые градиентами давления и концентрации. Доказывается равенство коэффициента диффузионного скольжения и постоянной бародиффузии. Последняя величина может быть рассчитана классическими методами Чепмена — Энскога и Грэда в задаче без границ. Этот факт является доказательством того, что коэффициент диффузионного скольжения не может зависеть от деталей взаимодействия молекул с поверхностью.

1. Рассмотрим систему из двух колб объемами V_1 и V_2 , соединенную капилляром радиусом R , длиной L . Если колбы заполнить разными газами до одинакового давления p при одной и той же температуре T и открыть канал, то в результате взаимной диффузии газов возникает разность давлений в колбах, которая через промежуток времени t_m достигает максимального значения Δp_m . Для определения двух последних величин необходимо знание средних скоростей компонентов смеси, возникающих под действием градиентов давления и концентрации.

Средние скорости можно определить из решения системы уравнений БГК, описывающей изотермическое течение бинарной смеси газов в длинном капилляре

$$\begin{aligned}
 v_i \nabla f_i &= v_{ii} (M_i - f_i) + v_{ij} (M_{ij} - f_i) \\
 v_j \nabla f_j &= v_{jj} (M_j - f_j) + v_{ji} (M_{ji} - f_j) \\
 M_i &= M_{0i} \left[1 - k_i z - \frac{m_i}{kT} u_{iz} v_{iz} \right] \\
 M_{ij} &= M_{0i} \left[1 - k_i z - \frac{m_i}{kT} u_{ijz} v_{iz} \right] \\
 M_{0i} &= n_{0i} (m_i / 2\pi kT)^{3/2} \exp(-m_i v_i^2 / 2kT)
 \end{aligned}
 \tag{1.1}$$

где M_i — линейное разложение локально-максвелловской функции распределения, M_{ij} — функция, описывающая распределение молекул i -го компонента, столкнувшихся с молекулами j -го компонента, M_{0i} — максвелловская функция распределения, v_{ii}, v_{ij} — частоты само- и перекрестных столкновений, f_i — функция распределения i -го компонента, n_i — плотность i -го компонента.

Предполагаем линейное изменение плотности каждого компонента вдоль оси капилляра

$$n_i(z) = n_{0i}(1 - k_i z)$$

где n_{0i} — плотность молекул в начале системы координат, которое находится в центре капилляра.

Средняя скорость молекул i -го компонента, испытавших столкновения с молекулами j -го компонента, зависит от средних скоростей компонентов следующим образом:

$$u_{iz} = u_{iz} + \delta m_j m_0^{-1} (u_{jz} - u_{iz})$$

где $m_0 = m_i + m_j$, а параметр столкновения δ является в общем случае функцией масс молекул и их диаметров.

Определения всех перечисленных величин (а также и тех, которые будут встречаться далее для j -го компонента) получаются заменой индексов $i \rightleftharpoons j$ в соответствующих формулах. При выборе параметров столкновений $v_{jj}, v_{ii}, v_{ij}, \delta$ из условия совпадения моментов интеграла столкновений Больцмана и его модели БГК [4] не накладываемся никаких условий на величину δ . Морзе [5] предложил считать $\delta = 1$, что приводит к неверному числу Шмидта и невозможности корректного описания диффузии и вязкого течения одновременно. Требование корректного числа Шмидта в пределе одинаковых молекул i -го и j -го компонентов приводит к $\delta = 5/3$. Значение $\delta = 5/3$ можно применять только в случае близких масс и диаметров молекул.

Другой известный подход к выбору параметров столкновений таков: $\delta = 1$, а v_{ii}, v_{jj}, v_{ij} определяются из сравнения решения системы уравнений (1.1) методом Чепмена — Энскога с экспериментальными значениями коэффициентов вязкости чистых компонентов η_i, η_j и коэффициента диффузии D_{ij} . При таком выборе параметров столкновений коэффициент вязкости смеси η отличается от экспериментального в 1.5—2 раза для многих пар газов.

В данной работе параметры столкновений $v_{ii}, v_{jj}, v_{ij}, \delta$ определялись из условия получения корректных значений всех четырех коэффициентов — $\eta_i, \eta_j, \eta, D_{ij}$.

Как показано в работе [1], решение системы уравнений (1.1) приводит к следующим выражениям для средних скоростей компонентов:

$$u_{iz} = b_i (A_i r^2 + B_i - 1)$$

причем коэффициенты A_i, A_j, B_i, B_j , зависящие от чисел Кнудсена компонентов, являются решением алгебраической системы уравнений, записанной в матричной форме

$$\begin{bmatrix} Y_i & M_i & P_i & G_i \\ W_i & Y_i & H_i & P_i \\ P_j & G_j & Y_j & M_j \\ H_j & P_j & W_j & Y_j \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} A_i \\ B_i \\ A_j \\ B_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \pi \\ \pi/2 \\ \pi \\ \pi/2 \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 Y_i &= C_{12}^i + \alpha_i (\pi/2 - C_{12}^i), & W_i &= C_{11}^i + \alpha_i (\pi/3 - C_{11}^i) \\
 M_i &= C_{22}^i + \alpha_i (\pi - C_{22}^i), & H_i &= -\alpha_i b_j b_i^{-1} (\pi/3 - C_{11}^i) \\
 P_i &= -\alpha_i b_j b_i^{-1} (\pi/2 - C_{12}^i), & G_i &= -\alpha_i b_j b_i^{-1} (\pi - C_{22}^i) \\
 C_{11}^i &= I_1^2 [64/3 + 160/\delta_i^2] + 48/\delta_i I_0^1 - I_1^0 [40/3 + 32/\delta_i^2] - \pi/\delta_i^2 + 8\sqrt{\pi/3}\delta_i \\
 C_{12}^i &= I_1^0 [8/\delta_i^2 - 8/3] + 32/3 I_1^2 + \frac{8}{\delta_i} I_0^1 - \pi/\delta_i^2 + 4\sqrt{\pi/3}\delta_i \\
 C_{22}^i &= 8I_1^0, & I_n^m(\delta) &= \int_0^1 \int_0^\infty x^m (1-x^2)^{1/2} y^n \exp(-y^2 - 2\delta x/y) dx dy \\
 \alpha_i &= \delta m_j v_{ij} / m_i v_i, & v_i &= v_{ii} + v_{ij} \\
 b_i &= [\Delta_i (1 - \alpha_j) - \Delta_j \alpha_i] / (1 - \alpha_i - \alpha_j), & \Delta_i &= 1/2 (2kT/m_i)^{1/2} R k_i / \delta_i, \\
 \delta_i &= (m_i / 2kT)^{1/2} v_i R
 \end{aligned}$$

(δ_i — обратное число Кнудсена).

Решая систему уравнений (1.2), можно получить выражения для скоростей компонентов, усредненных по сечению капилляра

$$\langle u_{iz} \rangle = b_i \Phi_i + b_j F_i$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
 \Phi_i &= \Delta^{-1} \{ \pi \theta (1 - \alpha_j) \beta_j \gamma_i - 1/12 \pi^2 \alpha_i (1 - \alpha_j) \beta_j + \pi^2 \alpha_j \theta \gamma_j' \gamma_i - \\
 &\quad - 1/12 \pi^3 \alpha_j [\alpha_i \gamma_j + \alpha_j \gamma_i] - 1/12 \pi^2 \alpha_i \alpha_j \alpha_j' \} - 1 \quad (1.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_i &= \Delta^{-1} \{ -\pi \theta \alpha_i \beta_i \gamma_j + \pi^2 \alpha_i \theta \gamma_i' \gamma_j + 1/12 \pi^2 \alpha_i \alpha_j \beta_i - \\
 &\quad - 1/12 \pi^3 \alpha_i [\alpha_i \gamma_j + \alpha_j \gamma_i] + 1/12 \pi^2 \alpha_i (1 - \alpha_j) \kappa_i \} \quad (1.4)
 \end{aligned}$$

$$\Delta = \theta^2 \beta_i \beta_j + \pi \alpha_i \theta \beta_j \gamma_i' + \pi \alpha_j \theta \beta_i \gamma_j' - 1/12 \pi^2 \alpha_i \alpha_j (\kappa_i + \kappa_j) - 1/12 \pi^2 (\alpha_i^2 \beta_j + \alpha_j^2 \beta_i) \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned}
 \gamma_i &= C_{12}^i - C_{11}^i - 1/4 C_{22}^i, & \gamma_i' &= \gamma_i - 1/12 C_{22}^i \\
 \theta &= 1 - \alpha_i - \alpha_j, & \beta_i &= (C_{12}^i)^2 - C_{11}^i C_{22}^i \\
 \kappa_i &= C_{22}^i (1/2 C_{12}^j - C_{11}^j) - C_{12}^i (1/2 C_{22}^j - C_{12}^j)
 \end{aligned}$$

2. Предполагая, что время установления стационарного течения в капилляре пренебрежимо мало по сравнению с временем релаксации в колбах, можно записать уравнения сохранения числа молекул каждого компонента

$$\frac{\partial n_{i1}}{\partial t} = -\frac{\pi R^2}{V_1} \langle u_{iz} \rangle = D_i n_{i1} + C_i n_{j2} + K_i \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial n_{j2}}{\partial t} = \frac{\pi R^2}{V_2} \langle u_{jz} \rangle = C_j n_{i1} + D_j n_{j2} + K_j$$

$$\begin{aligned}
 D_i &= \frac{\Phi}{v_i m_i} [\alpha_j (\Phi_i + F_i) - \Phi_i], & C_i &= \frac{V_j \Phi}{V_i m_j v_j} [F_i - \alpha_i (\Phi_i + F_i)] \\
 \Phi &= \pi R^2 kT / V \theta L, & V &= V_1 V_2 / (V_1 + V_2)
 \end{aligned}$$

где $n_{i1}(t)$ — плотность молекул i -го компонента в первой колбе, $n_{j2}(t)$ — плотность молекул j -го компонента во второй колбе.

Определив $n_{i1}(t)$ и $n_{j2}(t)$ из системы уравнений (2.1), можно найти максимальное значение бароэффекта Δp_m и время его достижения t_m диф-

ференцированием по времени полученного решения

$$t_m = \frac{1}{S_1 - S_2} \ln \frac{S_2}{S_1} \quad (2.2)$$

$$\frac{\Delta p_m}{p} = \frac{(D_i + C_i - S_2)(S_1 - D_i - C_i)}{C_i(S_2 - S_1)} (e^{S_1 t_m} - e^{S_2 t_m}) \quad (2.3)$$

$$S_{1,2} = (D_i + D_j)^{1/2} \pm 1/2 \sqrt{(D_i - D_j)^2 + 4C_i C_j}$$

Рассмотрим свободно-молекулярный предел ($\delta_{i,j} \rightarrow 0$) выражений (2.2), (2.3). Воспользовавшись известным разложением интегралов I_n^m в ряд, получим

$$t_m = \frac{3LV}{4R^3 \sqrt{2\pi kT}} \frac{\sqrt{m_i m_j}}{(\sqrt{m_i} - \sqrt{m_j})} \ln \sqrt{\frac{m_i}{m_j}}$$

$$\frac{\Delta p_m}{p} = \exp\left(-\frac{\sqrt{m_i}}{\sqrt{m_i} - \sqrt{m_j}} \ln \sqrt{\frac{m_i}{m_j}}\right) - \exp\left(-\frac{\sqrt{m_j}}{\sqrt{m_i} - \sqrt{m_j}} \ln \sqrt{\frac{m_i}{m_j}}\right)$$

что совпадает с выражениями для этих величин, полученными, исходя из формулы Кнудсена для расхода газа в свободно-молекулярном режиме.

Рассмотрим вязкий предел выражений (2.2), (2.3)

$$t_m = \frac{8VL\eta}{p\pi R^4} \ln \frac{R^2 p}{8D_{ij}\eta}, \quad \frac{\Delta p_m}{p} = \frac{8D_{ij}\eta}{R^2 p} \sigma$$

где σ — коэффициент диффузионного скольжения, а вязкость смеси

$$\eta = p(v_i c_j + v_j c_i) / v_i v_j, \quad c_i = n_i / n, \quad D_{ij} = kT c_j / \mu \delta v_{ij}, \quad \mu = m_1 m_2 / m_0$$

По формулам (2.2), (2.3) были проведены вычисления во всем диапазоне чисел Кнудсена для пяти пар газов. Необходимые для расчетов интегралы I_1^0, I_0^1, I_1^2 были вычислены на ЭВМ. Параметры столкновений определялись из экспериментальных коэффициентов по следующим формулам:

$$v_{ii} = p/2\eta_i, \quad v_{jj} = p/2\eta_j, \quad \delta = kT/2\mu v_{ij} D_{ij}$$

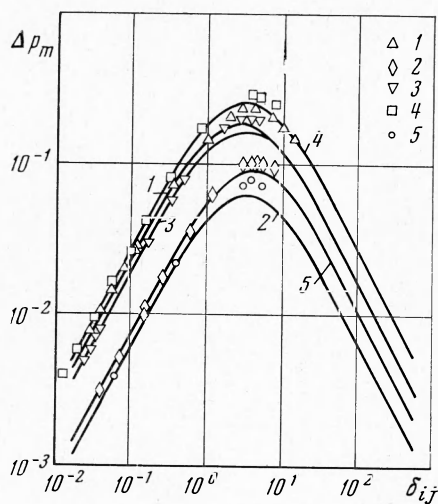
$$v_{ij} = \frac{p}{2} \left[\frac{1}{\eta} - \frac{1}{2\eta_i} - \frac{1}{2\eta_j} \right] + \frac{p}{2} \sqrt{\frac{1}{\eta^2} + \left(\frac{1}{2\eta_i} - \frac{1}{2\eta_j} \right)^2}$$

Расчетные кривые и экспериментальные значения $t_m(\delta_{ij})$ и $\Delta p_m(\delta_{ij})$ приведены на фиг. 1 и 2. Обозначения таковы: Δp_m в мм рт. ст., t_m в 10^2 сек, $\delta_{ij} = 2\delta_i \delta_j / (\delta_i + \delta_j)$. Кривые и точки соответствуют: 1 — He—Ar, 2 — H₂ — D₂, 3 — D₂ — Ar, 4 — H₂ — Ar, 5 — H₂ — He.

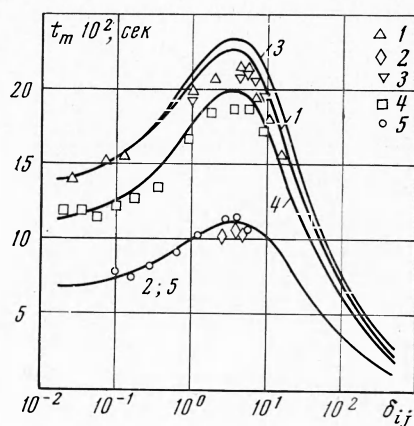
При хорошем совпадении теоретических и экспериментальных результатов по Δp_m в промежуточном режиме наблюдается увеличение расхождения до 20% для вязкого и свободно-молекулярного пределов. Превышение экспериментальных значений Δp_m над теоретическими в свободно-молекулярной области объясняется тем, что более легкие газы имеют заметную долю зеркального отражения.

Расхождения в области вязкого режима со скольжением, по-видимому, следует отнести за счет недостаточно точного вычисления коэффициента диффузионного скольжения, который очень чувствителен к параметрам потенциалов взаимодействия молекул. Так как в Δp_m входит только отношение потоков компонентов, то особый интерес представляет сравнение теоретических расчетов и экспериментальных результатов по времени достижения максимального бароэффекта. Из фиг. 2 видно, что совпадение хорошее, расхождения не превышают 10%. Таким образом, сравнение

показывает, что модельные уравнения БГК в основном хорошо описывают экспериментальные данные. Для лучшего совпадения в области почти свободно-молекулярного режима надо принять более реальные граничные условия, чем полностью диффузное отражение. Чтобы достичь корректного описания вязкого предела, надо либо улучшить модель, либо решать непосредственно уравнение Больцмана с реальным потенциалом взаимодействия молекул.



Фиг. 1



Фиг. 2

3. Рассмотрим течение бинарной смеси в капилляре, вызванное градиентами давления и концентрации, с точки зрения термодинамики необратимых процессов. Потoki числа частиц и массы запишутся соответственно

$$J_1 = n_i \langle u_{iz} \rangle + n_j \langle u_{jz} \rangle = L_{11}X_1 + L_{12}X_2$$

$$J_2 = \rho [\langle u_{iz} \rangle - \langle u_{jz} \rangle] = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

где ρ — плотность смеси, а в роли термодинамических сил выступают

$$X_1 = -\rho \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z}, \quad X_2 = -n \frac{\partial c_i}{\partial z}$$

причем согласно принципу взаимности Онзагера перекрестные кинетические коэффициенты равны $L_{12} = L_{21}$. Воспользовавшись выражениями для средних скоростей компонентов, найдем кинетические коэффициенты

$$L_{11} = \frac{nkT}{\theta m_j v_j \rho} \left[\frac{c_j}{c_j} \alpha_i (\Phi_i + F_i) - c_i F_i - \frac{c_i^2 \alpha_i}{c_j \alpha_j} \Phi_i + \right. \\ \left. + c_i (\Phi_j + F_j) - c_i \frac{\alpha_i}{\alpha_j} F_j - c_j \Phi_j \right]$$

$$L_{12} = \frac{kT}{\theta m_j v_j} \left[\frac{c_i}{c_j} F_i - \frac{c_i \alpha_i}{c_j \alpha_j} \Phi_i + \Phi_j - \frac{\alpha_i}{\alpha_j} F_j \right]$$

$$L_{21} = \frac{kT}{\theta m_j v_j} \left[\frac{\alpha_i}{c_j} (\Phi_i + F_i - \Phi_j - F_j) + \frac{c_i \alpha_i}{c_j \alpha_j} F_j - F_i + \Phi_j - \frac{c_i \alpha_i}{c_j \alpha_j} \Phi_i \right]$$

$$L_{22} = \frac{\rho kT}{n \theta m_j v_j c_j} \left[F_i + \frac{\alpha_i}{\alpha_j} F_i - \left(\Phi_j + \frac{\alpha_i}{\alpha_j} \Phi_i \right) \right]$$

Разность перекрестных кинетических коэффициентов имеет вид

$$L_{21} - L_{12} = \frac{kT}{\theta m_j v_j} \left[\frac{\alpha_i}{c_j} (\Phi_i + F_i - \Phi_j - F_j) + \frac{c_i \alpha_i}{c_j x_j} F_j - F_i - \frac{c_i}{c_j} F_i + \frac{\alpha_i}{\alpha_j} F_j \right] \quad (3.1)$$

Подставляя в (3.1) выражения (1.4), (1.5), можно показать, что $L_{21} - L_{12} = 0$ для произвольных чисел Кнудсена. В пределе вязкого режима ($\delta_{i,j} \rightarrow \infty$) для кинетических коэффициентов имеем

$$L_{12} = D_{ij} \sigma, \quad L_{11} = R^2 p n / 8 \eta \rho \\ L_{22} = \rho n^{-1} D_{ij}, \quad L_{21} = \alpha_p D_{ij}$$

где α_p — постоянная бародиффузии, причем

$$\alpha_p = \sigma = \frac{(2c_i - 1)(v_j \sqrt{m_j} + v_i \sqrt{m_i}) + c_j v_i \sqrt{m_j} - c_i v_j \sqrt{m_i}}{(c_j \sqrt{m_j} + c_i \sqrt{m_i})(c_j v_i + c_i v_j)}$$

Равенство перекрестных коэффициентов позволяет сделать следующие выводы. Практически важный коэффициент L_{21} , характеризующий «эффект разделения» смеси во всем диапазоне чисел Кнудсена, удобнее изучать экспериментально, измеряя L_{12} в опытах по диффузионному бароэффекту. Простота и вполне достижимая достаточная точность измерения коэффициента диффузионного скольжения из опытов по бароэффекту позволяют рекомендовать его использование для определения и контроля параметров потенциалов взаимодействия молекул. Ранее не было точного выражения для коэффициента диффузионного скольжения. Постоянная бародиффузии рассчитана точно методом Грэда в работе [6] для любого потенциала взаимодействия.

Поступила 24 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. S h e n d a l m a n L. H. Low-speed transport of gas mixture in long cylindrical tubes according to the BGK model. J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, No. 6.
2. L a n g H. Zur Theorie der Gegendiffusion—von Verdünnten Gasen in Einem Engen Spalt. Z. angew. Math. und Mech., 1968, Bd 48, H. 8.
3. М а к а ш е в Н. К. Течение бинарной смеси разреженных газов в плоском канале при произвольном значении числа Кнудсена. Уч. зап. ЦАГИ, 1971, т. 4, № 3.
4. H o l w a y L. H., Jr. New statistical models for kinetic theory: methods of construction. Phys. Fluids, 1966, vol. 9, No. 9.
5. M o r s e T. F. Kinetic model equations for a gas mixture. Phys. Fluids, 1964, vol. 7, No. 12.
6. Ж д а н о в В., К а г а н Ю., С а з ы к и н А. Влияние вязкого переноса импульса на диффузию в газовой смеси. ЖЭТФ, 1942, т. 42, вып. 3.