

10. J ü z a J. An equation of state for water and steam advanced thermophysical properties extreme temperature and pressure. N. Y., Amer. Soc. Mech. Engrs, 1965.
11. Г и р ш ф е л ь д е р Д., К е р т и с с Ч., Б е р д Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
12. W a l s h J., R i c e M. H. Dynamic compression of liquids from measurements on strong shock waves. J. Chem. Phys., 1957, vol. 26, No. 4.
13. Б р и д ж м е н П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. Усп. физ. н., 1947, т. 31, вып. 1.
14. А л ь т ш у л е р Л. В., Б а к а н о в а А. А., Г р у н и н Р. Ф. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами. Докл. АН СССР, 1958, т. 121, № 1.
15. К о р м е р С. Б. Оптические исследования свойств ударно сжатых конденсированных диэлектриков. Усп. физ. н., 1968, т. 94, вып. 4.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ АЗОТА И ВОДОРОДА В ГАЗООБРАЗНОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

А. А. Вассерман, В. И. Недоступ

(Одесса)

Предложена рациональная форма уравнения для описания опытных данных о вязкости газов и жидкостей, учитывающая особенности конфигурации изохорных сечений поверхности коэффициента вязкости. Эффективность уравнения иллюстрируется на примере азота и водорода.

Известные формулы для расчета вязкости вещества, в том числе и предложенные в последнее время [1-], справедливы либо в области газа, либо в области жидкости. Поэтому целесообразно проведение дальнейших исследований по разработке рациональной формы уравнения, справедливого как в газовой, так и в жидкой фазах.

Теория Н. Н. Боголюбова [4] позволяет записать формулу, связывающую коэффициент вязкости с термическими параметрами

$$\eta = \eta_0 (1 + B_\eta \rho + C_\eta \rho^2 + \dots) \quad (1)$$

Здесь B_η , C_η — вириальные коэффициенты вязкости. К сожалению, сравнительно низкая точность экспериментальных данных о вязкости позволяет выделить достаточно надежно лишь второй вириальный коэффициент, что затрудняет непосредственное составление выражения для вязкости в вириальной форме. Поэтому была предпринята попытка получить уравнение, согласующееся с теоретически обоснованной формой (1), но допускающее использование всех экспериментальных данных для его составления. Такая формула найдена из рассмотрения конфигурации поверхности коэффициента вязкости реального газа.

На фигуре представлены изохоры опорной сетки коэффициента вязкости жидкого и газообразного азота: 1 — кривая $\eta_0(T)$, 2 — кривая насыщения, 3 — данные И. Ф. Голубева [9, 10], 4 — Михельса и Гибсона [11], 5 — Вермеса и соавторов [13], 6 — Лазара и Водара [12], 7 — Иттербика и соавторов [14].

Из фигуры видно, что если исключить из рассмотрения область больших приведенных плотностей ($\omega > 2$), то для оставшейся значительной части поверхности коэффициента вязкости уравнение может быть записано в виде

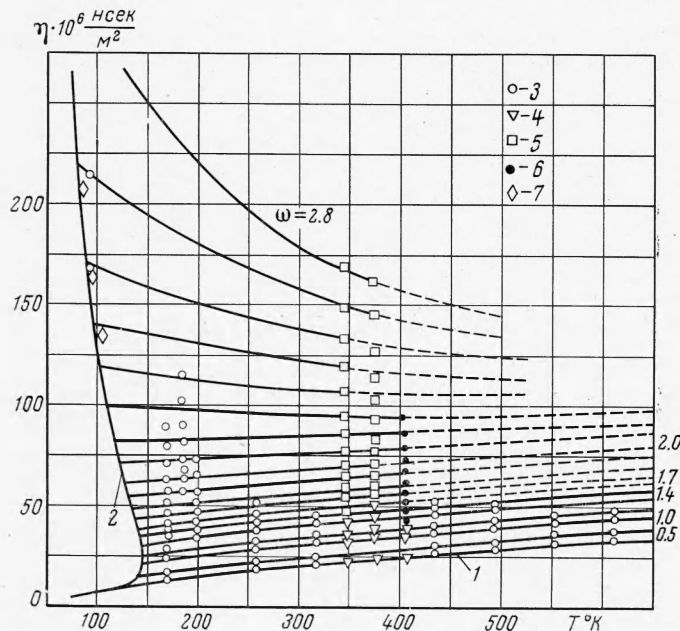
$$\eta(\rho, T) = f_1(\rho) + f_3(\rho) \varphi(T) \quad (2)$$

где функция $f_1(\rho)$ учитывает систематическое возрастание вязкости на изотерме по мере роста плотности, а второй член уравнения, представленный в виде произведения функций с разделенными переменными, отображает кривизну изохор. Для описания вязкости в области $\omega > 2$, где изохоры имеют гиперболический характер, в уравнение следует добавить член $f_2(\rho) T^{-1}$. Тогда уравнение поверхности вязкости примет вид

$$\eta(\rho, T) = f_1(\rho) + f_2(\rho) T^{-1} + f_3(\rho) \varphi(T) \quad (3)$$

Вследствие инвариантности уравнения в форме (4) относительно линейных преобразований температурной функции [3] в качестве $\varphi(T)$ может быть принято уравнение изохоры. В то же время общность конфигурации изохор и кривой $\eta_0(T)$ позволяет ис-

пользовать последнюю в качестве температурной функции. Важным аргументом в пользу такого выбора $\eta(T)$ является то, что значения коэффициента вязкости при атмосферном давлении надежно определяются экспериментально, и такие данные имеются для большого числа веществ. Кроме того, кинетическая теория позволяет с приемлемой точностью рассчитать вязкость разреженных газов по ограниченному числу опытных данных.



При выборе $\eta_0(T)$ в качестве температурной функции уравнение для расчета вязкости запишется в виде

$$\eta(\rho, T) = F_1(\rho) + F_2(\rho)T^{-1} + F_3(\rho)\eta_0(T) \quad (4)$$

Здесь $F_1(\rho)$, $F_2(\rho)$, $F_3(\rho)$ — полиномы от плотности. Нетрудно заметить, что уравнение (5) может быть получено из (4) при допущении о виде температурной зависимости вириальных коэффициентов. Из сопоставления указанных уравнений следует, что коэффициенты B_η , C_η , ... должны быть представлены в виде

$$B_\eta = \frac{a_1}{\eta_0} + \frac{b_1}{\eta_0 T} + c_1, \quad C_\eta = \frac{a_2}{\eta_0} + \frac{b_2}{\eta_0 T} + c_2 \quad (5)$$

Такая форма выражений для вириальных коэффициентов в достаточной степени согласуется с результатами теоретических исследований [7].

Уравнение в форме (5) может быть составлено по опытным данным методом базисных изотерм, получившим широкое применение для составления уравнений состояния [3]. Указанный метод предполагает предварительную разработку сетки опорных величин на основании опытных данных. Затем по данным о вязкости при атмосферном давлении определяется функция $\eta_0(T)$ и описывается аналитически.

При известной температурной функции выражения для объемных функций получаются решением системы, содержащей в левой части уравнения (5) при заданных значениях η_0 и T , а в правой — уравнения базисных изотерм. Для описания данных о вязкости жидкой фазы одна из базисных изотерм выбирается в области жидкости. С целью обеспечения надежной экстраполяции в область высоких температур желательно первоначально определить значения второго вириального коэффициента и учесть их при составлении уравнений изотерм.

Проиллюстрируем вывод уравнения для коэффициента вязкости газа и жидкости на примере двух хорошо исследованных веществ — азота и водорода.

Согласование экспериментальных данных о вязкости азота проводилось по изохорным сечениям в координатах η , T . Предварительно данные различных исследователей обрабатывались графически по изотермам для определения значений вязкости на изохорах. Необходимые значения плотности азота принимались как по оригинальным

работам, так и интерполяцией табличных данных [5, 6]. Полученная в итоге сетка опорных значений коэффициента вязкости азота, основанная преимущественно на опытных данных [8-14], охватывает интервал температур от кривой насыщения до 873° К. При температурах до 323° К опорные данные охватывают диапазон приведенных плотностей до 2.9; при более высоких температурах максимальное значение плотности, до которого имеются экспериментальные данные, существенно уменьшается (до $\omega = 1.56$ при $T = 348^\circ \text{К}$, $\omega = 1.15$ при $T = 523^\circ \text{К}$ и $\omega = 0.52$ при $T = 873^\circ \text{К}$) и опорная сетка соответственно ограничена по плотности.

Кривая вязкости азота при атмосферном давлении, принятая по сглаженным данным [6], описана аналитически в интервале температур 80—1300° К уравнением

$$\eta_0(T) = -0.54232 + 10.514 \tau - 1.5550 \tau^2 + 0.19238 \tau^3 - 0.013388 \tau^4 + 0.00038242 \tau^5 \quad (\tau = T/T_*) \quad (6)$$

В качестве базисных были выбраны изотермы 77, 323.15 и 773.15° К. Опорные данные на изотерме 77° К в интервале плотностей от ω' до ω'' и на изотерме 773.15° К в интервале $\omega = 0.5-1.5$ получены графической экстраполяцией изохор с последующим сглаживанием по изотерме. При составлении уравнений изотерм задавали значения второго вириального коэффициента вязкости, найденные по опорным данным. После решения системы уравнений получено уравнение для расчета вязкости азота в форме

$$\eta(\omega, \tau) = \alpha(\omega) + \beta(\omega) \tau^{-1} + \gamma(\omega) \eta_0(\tau) \quad (7)$$

где функция $\eta_0(\tau)$ представлена выражением (6), а объемные функции имеют вид

$$\begin{aligned} \alpha &= 1.825 \omega + 18.961 \omega^2 - 21.770 \omega^3 + 29.347 \omega^4 - 23.147 \omega^5 + \\ &\quad + 9.072 \omega^6 - 1.2925 \omega^7 \\ \beta &= 0.683 \omega - 0.740 \omega^2 + 2.451 \omega^3 - 12.972 \omega^4 + 22.066 \omega^5 - \\ &\quad - 11.344 \omega^6 + 1.9257 \omega^7 \\ \gamma &= 1 + 0.01867 \omega - 0.34468 \omega^2 + 0.49498 \omega^3 - 0.67044 \omega^4 + \\ &\quad + 0.5482 \omega^5 - 0.21122 \omega^6 + 0.02862 \omega^7 \end{aligned} \quad (8)$$

При расчетах по уравнению (8) приняты следующие значения критических параметров азота: $T_* = 126.25^\circ \text{К}$, $\rho_* = 0.304 \text{ г/см}^3$. Размерность $\eta - 10^{-6} \text{ н·сек/м}^2$.

Выполнено сравнение значений коэффициента динамической вязкости азота, рассчитанных по уравнению (8), с многочисленными экспериментальными данными. Не приводя подробных сопоставительных таблиц, укажем, что в области температур выше 273° К уравнение описывает подавляющее большинство опытных данных И. Ф. Голубева и соавторов [8-10] и Михельса и Гибсона [11], охватывающих диапазон давлений до 490—980 бар, с погрешностью менее 1%. Более заметные расхождения наблюдаются при сопоставлении с экспериментальными данными [12, 13] для области весьма высоких давлений (до 4880 бар); тем не менее в большинстве точек (34 из 42) эти расхождения не превышают 2%. При температурах ниже 273° К, особенно в области жидкости, где наблюдаются более существенные расхождения между экспериментальными данными разных авторов, отклонения расчетных величин вязкости от опытных возрастают. При этом, однако, сохраняется удовлетворительное согласование (в основном в пределах 2—3%) с данными Ван-Иттербика и соавторов [14], Гольдмана [15], Флинна и соавторов [16] и с большинством данных Р. И. Шепелевой и И. Ф. Голубева [9].

При составлении уравнения для коэффициента вязкости параводорода использовались на подробные данные Диллера [17] с учетом их корректировки, выполненной недавно В. Е. Люстерником и Ю. В. Мамоновым [18]. Указанные данные охватывают область температур 14—100° К и давлений 1—345 атм ($\omega=2.8$), включая кривую насыщения, что позволило избежать построения опорной сетки. Эта область параметров является наиболее интересной с точки зрения составления уравнения, так как она включает в себя как жидкость и плотный газ, так и газ при умеренных и низких плотностях.

Аналогично предыдущему первоначально были описаны аналитически с погрешностью ниже 1% данные [17] о вязкости параводорода при атмосферном давлении при помощи уравнения

$$\eta_0(T) = -0.11532 + 57.973 \frac{T}{100} - 20.185 \left(\frac{T}{100}\right)^2 + 4.9626 \left(\frac{T}{100}\right)^3 - 0.45754 \left(\frac{T}{100}\right)^4$$

Полученные затем методом базисных изотерм объемные функции уравнения для коэффициента вязкости жидкого и газообразного $p\text{-H}_2$, составленного в форме (5), имеют вид

$$\begin{aligned} \alpha &= 29.954 \cdot 10 \rho - 436.586 \cdot 10^2 \rho^2 - 1307.05 \cdot 10^3 \rho^3 + 307.50 \cdot 10^4 \rho^4 + \\ &\quad + 4342.5 \cdot 10^5 \rho^5 - 4524.4 \cdot 10^6 \rho^6 \end{aligned}$$

$$\beta = -224.010 \cdot 10 \rho - 5842.6 \cdot 10^2 \rho^2 + 26136.0 \cdot 10^3 \rho^3 + 2225.0 \cdot 10^4 \rho^4 - \\ - 120460 \cdot 10^5 \rho^5 + 126085.6 \cdot 10^6 \rho^6$$

$$\gamma = 1 - 0.26273 \cdot 10 \rho - 5.33450 \cdot 10^2 \rho^2 + 1.07 \cdot 10^3 \rho^3 + \\ + 75.340 \cdot 10^4 \rho^4 - 191.49 \cdot 10^5 \rho^5 + 139.85 \cdot 10^6 \rho^6$$

В этом уравнении размерность

$$\eta [10^{-6} \text{ н} \cdot \text{сек}/\text{м}^2], \quad \rho [\text{г}/\text{см}^3], \quad T [^\circ\text{К}]$$

Детальная проверка полученного уравнения по опытным данным Диллера, скорректированным в [18], показала, что среднее квадратичное отклонение расчетных данных от опытных составляет 0.8%, а максимальное достигает 3% лишь в нескольких точках.

Выполненные расчеты позволяют заключить, что предлагаемая форма уравнения пригодна для аналитического описания опытных данных о вязкости газа и жидкости с точностью эксперимента.

Поступила 26 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Люстерник В. Е. Уравнение вязкости сжатого газообразного и жидкого водорода. Теплофизика высоких температур, 1969, т. 7, № 2, стр. 367.
2. Trapepiers N., Botzen A., van der Berg H. R., van Oosten J. The viscosity of neon between 25° C and 75° C at pressures up to 1800 atmospheres. Corresponding states for the viscosity of the noble gases up to high densities. Physica, 1964, vol. 30, No. 5, pp. 985—996.
3. Кессельман П. М., Каменецкий В. Р. Уравнение для расчета вязкости сжатых газов. Теплоэнергетика, 1967, № 9, стр. 73.
4. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.—Л., Гостехиздат, 1964.
5. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. М., «Наука», 1966.
6. Вассерман А. А., Рабинович В. А. Теплофизические свойства жидкого воздуха и его компонентов. М., Изд. стандартов, 1968.
7. Hoffman D. K., Curtiss C. F. Kinetic theory of dense gases, IV. Transport virial coefficients. Phys. Fluids, 1965, vol. 8, No. 4, p. 667.
8. Голубев И. Ф., Петров В. А. Вязкость газов и газовых смесей. Тр. Гос. научн.-исслед. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1953, вып. 2.
9. Шепелева Р. И., Голубев И. Ф. Экспериментальные измерения вязкости азота при температурах от 82 до 276,2° К и давлениях от 1 до 506·10⁵ н/м². Газовая пром-сть, 1968, № 3, стр. 44—46.
10. Голубев И. Ф., Горбачева Р. Б. Вязкость водорода и азота при высоких температурах и различных давлениях. Сб. «Химия и технология азотных удобрений и продуктов органического синтеза. Физико-химические исследования», М., 1969, стр. 39.
11. Michels A., Gibson R. The measurement of the viscosity of gases at high pressures. The viscosity of nitrogen to 1000 atm. Proc. Roy. Soc., 1931, vol. A 134, No. 823, p. 288.
12. Lazarre F., Vodar B. Determination de la viscosite de l'azote comprime jusqu'a 3000 kg/cm². Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1956, vol. 243, No. 5.
13. Vermesse J., Johannin P., Vodar B. Thermodynamique Determination du coefficient de viscosite de l'azote comprime jusqu'a 5000 bars. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, 1963, vol. 256, N° 14.
14. Van Itterbeek A., Zink H., Hellemans J. Viscosity of liquified gases at pressures above one atmosphere. Physica, 1956, vol. 32, No. 2.
15. Goldman K. Viscosity of nitrogen at low temperatures and high pressures. Physica, 1963, vol. 29, No. 5, p. 499.
16. Flynn G. P., Hanks R. H., Lemaire N. A., Ross J. Viscosity of nitrogen, helium, neon and argon from 78.5° to 100° C below 200 atmospheres. J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, No. 1.
17. Diller D. E. Measurements of the viscosity of parahydrogen. J. Chem. Phys., 1965, vol. 42, No. 6.
18. Люстерник В. Е., Мамонов Ю. В. Корректировка опытных значений вязкости параводорода. В сб. «Теплофизические свойства веществ и материалов». М., Изд-во стандартов, 1970, вып. 2.