

УДК 536.71:544.012

Б.В. Егоров, Ю.Е. Маркачёв

Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского

Диссипативные коэффициенты переноса кластеризующегося газа

В настоящей работе исследуется влияние простейших кластеров — димеров воды на вязкость и теплопроводность водяного пара при умеренных давлениях (1–25 бар) и температурах (400–1100 К) в рамках квазихимической кластерной модели (КХКМ) газа.

Ключевые слова: молекулярные кластеры, диссипативные коэффициенты переноса, теплоёмкость газа.

При исследовании физических свойств сверхзвукового потока в рабочей части сверхзвуковой аэродинамической трубы [1] было обнаружено, что измеренные значения показателя преломления потока воздуха значительно отличаются от теоретически рассчитанных значений. Дальнейшее исследование свойств потока обнаружило источник расхождений — наличие в потоке гомогенных и гетерогенных кластеров молекул воды, кислорода и азота. Присутствие в потоке кластеров, обладающих кратной мономерам газа массой и повышенной теплоёмкостью, обусловленной наличием большого числа внутренних степеней свободы, с неизбежностью должно оказать влияние на диссипативные коэффициенты переноса кластеризующегося газа — его вязкость и теплопроводность. В настоящей работе исследуется влияние простейших кластеров — димеров воды на вязкость и теплопроводность водяного пара при умеренных давлениях (1–25 бар) и температурах (400–1100 К) в рамках квазихимической кластерной модели (КХКМ) газа [2].

I. Уравнение состояния газа в рамках квазихимической кластерной модели

Статистическая сумма газа Z , состоящего из совокупности мономеров и кластеров разного размера, рассматриваемых в данной работе как идеальный газ [2], позволяет найти статистический аналог свободной энергии Гельмгольца F , что даёт возможность записать уравнение состоя-

ния газа в виде

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (1)$$

Это уравнение оказывается уравнением состояния для смеси идеальных газов и подчиняется закону Дальтона — давление в газе равно сумме парциальных давлений мономеров и кластеров, распределение мольных долей которых вычисляется с использованием квазиравновесной функции распределения кластеров по размерам (по числу мономеров в кластере).

В простейшем случае, когда газ можно представить совокупностью только мономеров и димеров, уравнение состояния (1) записывается в виде

$$p = \rho R_0 (f_1 + f_2) T, \quad (2)$$

где $f_1 = c_1/\mu_1$ и $f_2 = c_2/(2\mu_1)$ — мольно-массовые доли мономеров и димеров газа соответственно, c_1 и c_2 — массовые доли мономеров и димеров соответственно, μ_1 — молярная масса мономера. Учитывая закон сохранения массы, зная значение плотности по модели идеального газа, состоящего только из мономеров ρ_i , и измеренное в эксперименте значение плотности газа ρ_e , из уравнения (2) легко получить предельно возможное значение массовой доли димера в газе:

$$c_2 = 2(1 - \rho_i/\rho_e). \quad (3)$$

Выражение (3) позволяет оценить массовую долю димеров в газе, не прибегая к

сложным квантово-статистическим расчётам, если имеются в наличии экспериментальные значения плотности газа при заданных давлении и температуре, полученные с высокой степенью точности.

II. Коэффициент динамической вязкости паров воды в рамках квазихимической кластерной модели

В КХКМ газ представлен в виде смеси мономеров, димеров, тримеров и т. д. с числовой плотностью $N_{i,i} = 1, 2, 3...$ На основании квантово-химических расчётов найдены мольные доли кластеров и диссипативные коэффициенты однокомпонентного газа в виде диссипативных коэффициентов для идеальной смеси кластеров. При этом использовались формулы для расчётов коэффициентов вязкости, теплопроводности как мономеров, так и кластеров, полученные в рамках классической теории Энскога–Чепмена по первому при-

ближению [3]. При вычислении коэффициента динамической вязкости мономеров использовалась интерполяционная формула для расчёта вязкости пара воды в приближении идеального газа, рекомендованная в справочнике [4]. Коэффициент динамической вязкости димеров рассчитывался по классической формуле твёрдых сфер с диаметром газокинетического сечения $\sigma = 4,963 \cdot 10^{-10}$ м, полученным на основе квантово-химического расчёта структуры димера воды. В этом случае приведённый интеграл столкновения равен единице. Суммарный коэффициент вязкости для смеси вычислялся на основании формулы Уилки [5].

На рис. 1 приведены расчёты коэффициента динамической вязкости паров воды в зависимости от температуры при давлении 25 бар. В данном расчёте пары воды рассматривались в виде смеси мономеров и димеров воды. Кривая 1 (пунктир) — расчёт вязкости мономеров воды; кривая 2 — расчёт вязкости димеров воды; кривая 3 — расчёт вязкости паров воды по КХКМ; ■ — экспериментальные данные [4].

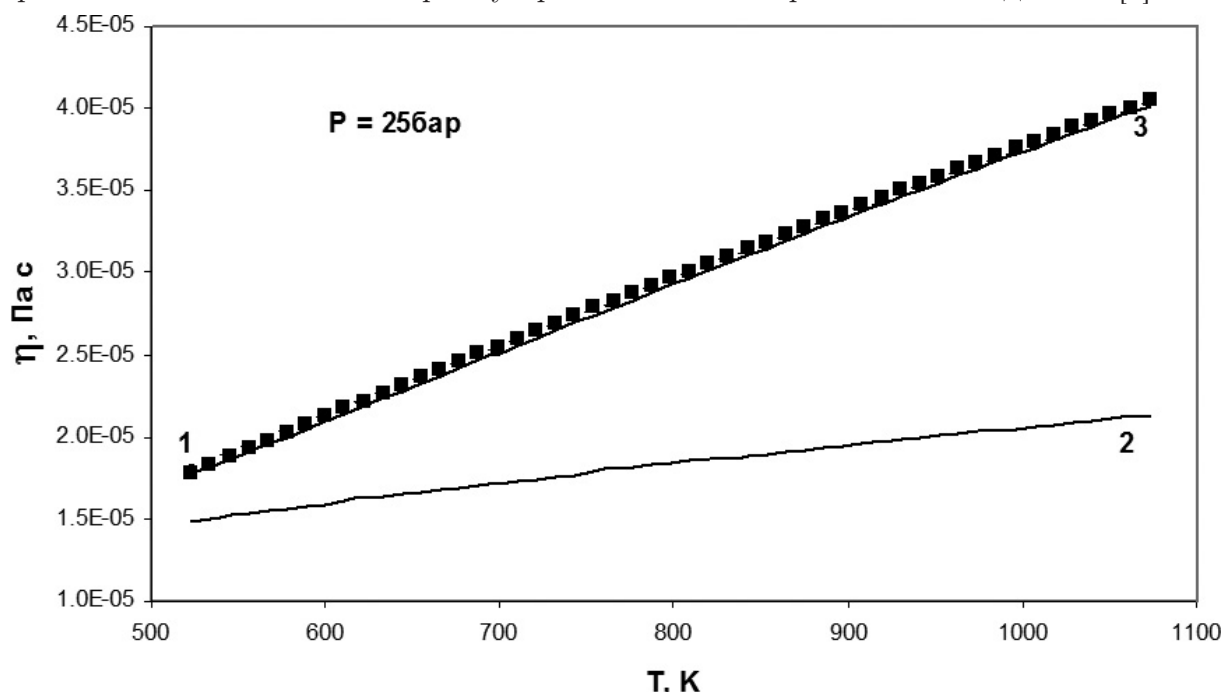


Рис. 1. Зависимость коэффициента динамической вязкости паров воды от температуры при давлении 25 бар

III. Коэффициент теплопроводности паров воды в рамках квазихимической кластерной модели

На рис. 2 приведены расчёты коэффициента теплопроводности паров воды в зависимости от температуры при давлении 25 бар. В данном расчёте пары воды рассматривались в виде смеси мономеров и димеров воды. Кривая 1 (пунктир) — рас-

чёт коэффициента теплопроводности мономеров воды; кривая 2 — расчёт коэффициента теплопроводности димеров воды;

кривая 3 — расчёт коэффициента теплопроводности паров воды по КХКМ; ■ — экспериментальные данные [4].

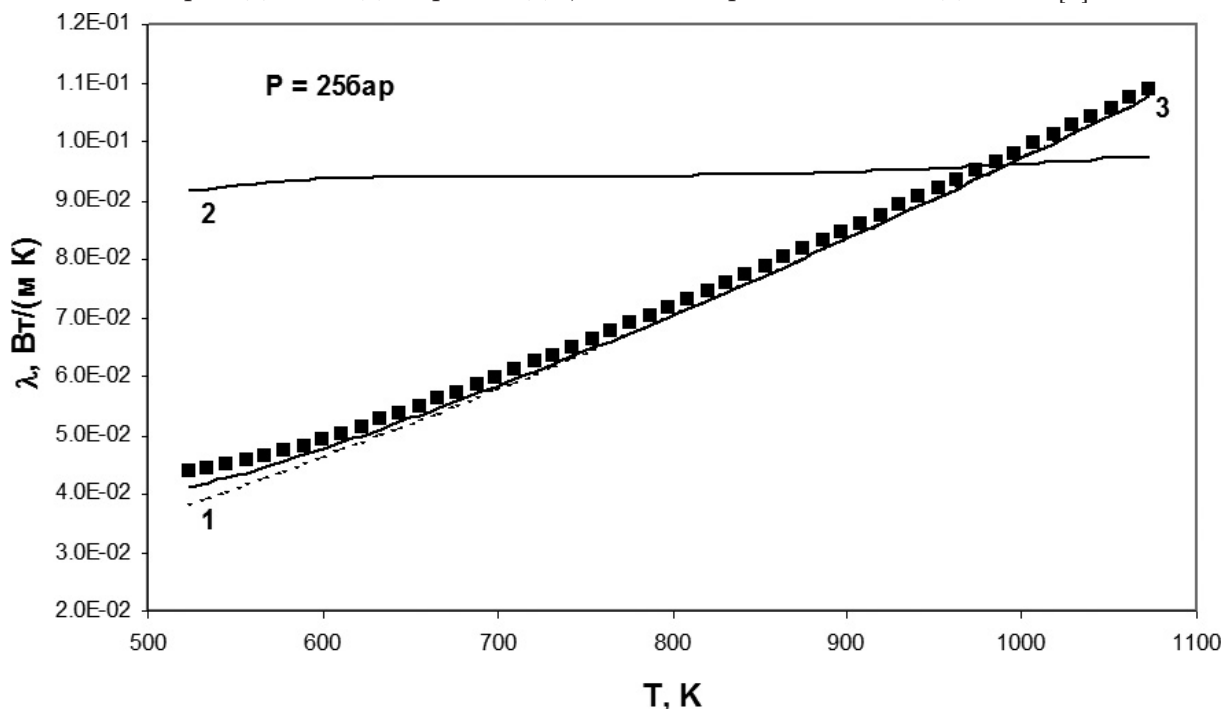


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности паров воды от температуры при давлении 25 бар

При вычислении коэффициента теплопроводности мономеров паров воды использовалась интерполяционная формула для расчёта коэффициента теплопроводности пара воды в приближении идеального газа, рекомендованная в справочнике [4]. Коэффициент теплопроводности газа, состоящего из димеров воды, рассчитывался по классической формуле твёрдых сфер с диаметром газокинетического сечения $\sigma = 4,963 \cdot 10^{-10}$ м. Удельная теплоёмкость при постоянном объёме димеров воды рассчитывалась в приближении ангармонического осциллятора с конечным числом уровней. Суммарный коэффициент теплопроводности для смеси (мономеров и димеров, концентрация димеров рассчитывалась по упрощённой формуле) вычислялся на основании формулы Мейсона–Саксены [5].

IV. Теплоёмкость газа в рамках квазихимической кластерной модели

На основании полученных ранее выражений для статистических сумм кластеров можно, используя их связь с термодинамическими функциями, получить зависимо-

сти теплоёмкостей кластеров произвольного размера:

$$C_V^{(n)} = R \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \left(\frac{\partial \ln Z_n}{\partial T} \right)_V \right).$$

Отметим, что колебательная теплоёмкость при постоянном объёме слабосвязанного кластера для модели в ангармоническом приближении или в гармоническом, но с учётом конечного числа колебательных уровней, может превосходить для колебательных мод димера его классический предел. Этот очень важный факт обсуждался в работе [2]. Другой особенностью ангармонических осцилляторов с конечным числом колебательных уровней является стремление колебательной теплоёмкости димера к нулю с ростом температуры.

На рис. 3 приведены зависимости теплоёмкости при постоянном давлении паров воды от температуры при давлениях $P = 1, 10, 25$ бар. Расчёты проведены в рамках КХКМ с использованием нормальных частот и энергии диссоциации димера, найденных в [2], в предположении, что пар можно описать смесью мономеров и димеров, концентрация которых рассчитывается по упрощённой формуле (3).

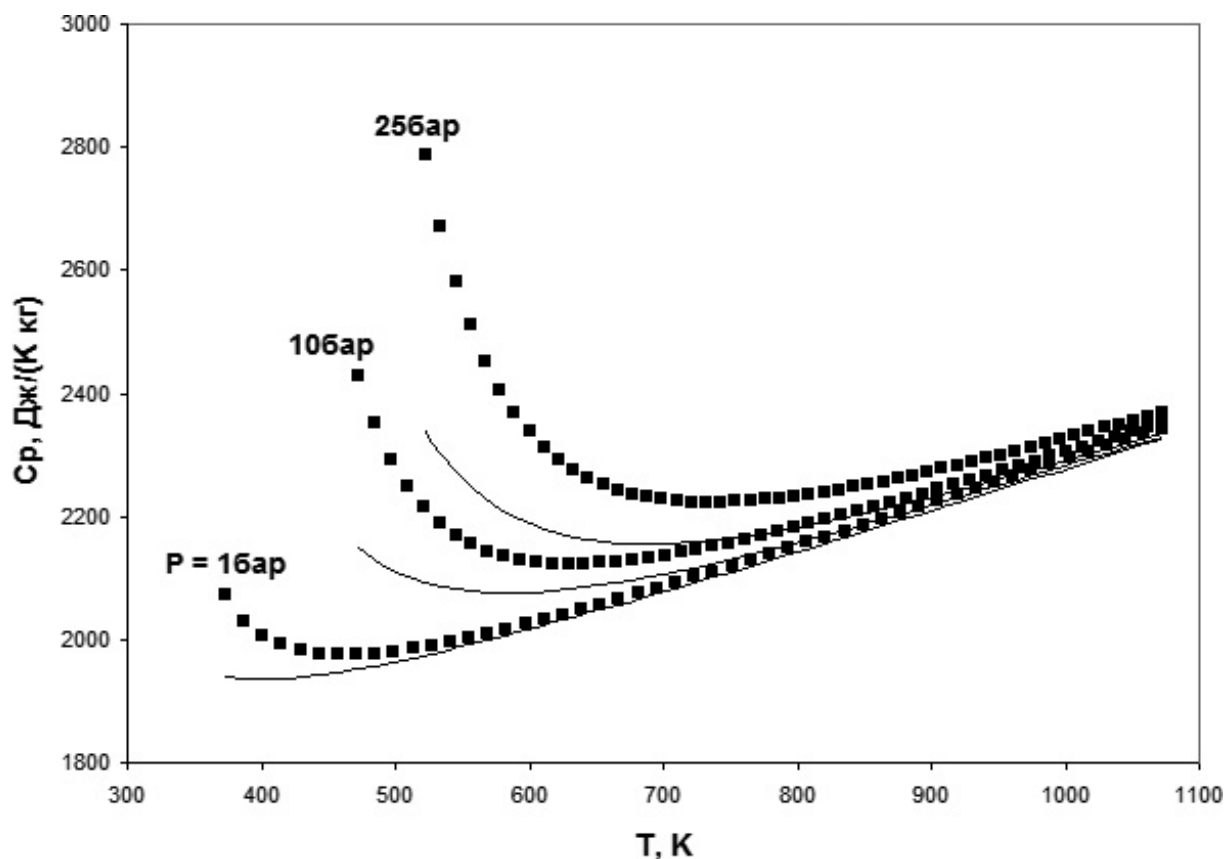


Рис. 3. Зависимость C_p паров воды от температуры для давлений $P = 1, 10, 25$ бар

V. ВЫВОДЫ

Видно, что при низких температурах расхождение между расчётными и экспериментальными значениями теплоёмкости паров воды значительное, здесь необходимо принимать во внимание кластеры более высоких размеров с учётом функции распределения кластеров по размерам. Тем не менее даже в условиях такой упрощённой модели пара (идеальная смесь мономеров и димеров) в условиях самого высокого (из рассмотренного диапазона) давления 25 бар наблюдается неплохое соответствие рассчитанных и экспериментальных значений диссипативных коэффициентов вязкости и теплопроводности (рис. 1, 2). Таким образом, представленная упрощённая методика расчёта диссипативных коэффициентов реального газа в рамках КХКМ оказывается полезной и заслуживающей дальнейшего развития.

Литература

1. Shirinzadeh B., Hillard M.E., Exton R.J. Condensation Effects on Rayleigh Scattering Measurements in a Supersonic Wind Tunnel // AIAA Journal. — 1991. — V. 29, N. 2. — P. 242–246.
2. Артюхин А.С., Егоров Б.В., Забатурин Е.А. [и др.]. Кинетика формирования ультралегкой фракции нейтральных и заряженных кластеров в газодинамических потоках летательного аппарата // Химическая физика. — 2004. — Т. 26. — С. 28–46.
3. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. — М.: Мир, 1976.
4. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. — М.: Изд. дом МЭИ, 2006.
5. Соколова И.А. Свойства молекулярного переноса в задачах теплообмена и газовой динамики // Обзор по теплофизическим свойствам веществ. — 1992. — № 2 (94).

Поступила в редакцию 11.02.2009.