

¹М.С. МОЛДАБЕКОВА, ²М.К. АСЕМБАЕВА, ²О.В. ФЕДОРЕНКО,
²В. МУКАМЕДЕНКЫЗЫ

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРНОГО СОСТАВА НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ВИРИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая (г. Алматы, Казахстан)

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

В статье рассматривается методика определения кластерного состава газовой смеси на основе второго вириального коэффициента. Приводятся результаты расчета концентрации кластеров в бинарной смеси при различных давлениях и температурах.

Екінші вириалдық коэффициенті негізінде газ қоспасының кластерлік құрамын анықтау әдістемесі мақалада қарастырылады. Әр түрлі қысым мен температурада бинарлы газ қоспасындағы кластерлер концентрациясының есептелген нәтижелері келтіріледі.

The determination procedure of the cluster composition of gas mixture in terms of the second virial coefficient is considered in the article. The results of the calculation of the clusters concentration in binary mixture at various pressures and temperatures are presented.

Ключевые слова: газовая смесь, кластер, второй вириальный коэффициент, концентрация, температура.

Түйінді сөздер: газ қоспасы, кластер, екінші вириалдық коэффициент, концентрация, температура.

Key words: gas mixture, cluster, second virial coefficient, concentration, temperature.

Проявление неустойчивости в диффузионном процессе впервые было обнаружено при исследовании термоэффекта в трехкомпонентных газовых смесях в диффузионном аппарате Лошмидта [1]. Это явление при диффузионном смешении газовых смесей интерпретировалось осцилляцией плотности (состава) смеси, вызванной концентрационной неустойчивостью системы. Дальнейшие исследования показали, что одной из причин приводящей к возникновению неустойчивости механического равновесия многокомпонентной смеси с последующим возникновением конвекции является различие в диффузионных способностях компонентов [2].

Оказалось, можно найти некоторые критерии, предсказывающие область термодинамических параметров неустойчивости состояния механического равновесия при диффузии в рамках теории устойчивости. Таким параметром, определяющим границу неустойчивости состояния механического равновесия в многокомпонентных газовых смесях, является комплекс диффузионных чисел Рэлея 1-го и 2-го компонентов (R_1 , R_2), но в которых будет учтено влияние 3-го компонента через коэффициент диффузии [3]. Возможность срыва диффузионного режима смешения зависит и от реальных свойств смешиваемых компонентов. Таким свойством может являться образование квазисвязанных состояний, которые по существу не что иное, как форма молекулярной ассоциации (кластеров) из двух и более групп молекул, что приводит к рассмотрению бинарных смесей как тройных и т.д.. Образование кластеров приводит к изменению числа взаимодействующих структурных элементов и может являться причиной отклонения равновесных свойств от свойств идеального газа. В этом случае основной проблемой является корректный учет градиентов образовавшихся структур различной мощности и их влияние на суммарный массоперенос.

Первой поправкой при учете неидеальности газа является второй вириальный коэффициент $B(T)$, который позволяет получить определенные сведения о характере

межмолекулярных сил. Следует отметить, что возможность образования квазисвязанных состояний молекул учтены во втором вириальном коэффициенте [4,5]. Этот метод используется как приближение в теории конденсации, вязкости, теплопроводности, в теории образования молекул и т.д.

В данной статье рассматривается методика расчета кластерного состава газовой смеси, основанной на выражении второго вириального коэффициента через константу равновесия для кластерного образования в предположении, что газ представляет собой идеальную смесь мономеров и димеров. Константа равновесия для образования A_2 димеров из двух A простых (мономеров) молекул $A + A \leftrightarrow A_2$ или $A + B \leftrightarrow AB$ определяется соотношением

$$K(T) = \frac{n_{A_2} V^2}{n_A^2} = x_{A_2} V / x_A^2 n, \quad (1)$$

где n_A и n_{A_2} – число молей свободных и связанных молекул, V – объем, x_A и x_{A_2} – мольные доли свободных и связанных молекул соответственно, n – полное число молей.

При расчетах долей молекул нами использованы следующие обозначения: x_{A_2} – мольная доля димеров (A_2), x_A – мольная доля мономеров компонента A .

Уравнение состояния, записанное в вириальной форме имеет вид

$$\frac{pV}{RT} = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \dots, \quad (2)$$

где $\rho = 1/V$, а B, C, D и т.д. – так называемые, второй, третий, четвертый и т.д. вириальные коэффициенты соответственно. Вириальные коэффициенты зависят от температуры и природы рассматриваемого газа, и не зависят от его плотности и давления.

Выражения для вириальных коэффициентов в уравнении (2) можно получить через константы равновесия в следующем виде:

$$B(T) = -K_2(T)RT, \quad (3)$$

$$C(T) = (-2K_3 + 4K_2^2)(RT)^2,$$

и т.д.

В нашем рассмотрении мы ограничились вторым вириальным коэффициентом, учитывающим взаимодействие между двумя молекулами в объеме V и температуре T . В таком случае в соответствии с выражением (3) константа равновесия для димеризации молекул в уравнении (1) должна быть представлена как

$$-K(T) = B_b(T) + B_m(T), \quad (4)$$

$$K(T) = K_b(T) + K_m(T),$$

где $B_b(T)$ – обусловлена столкновениями, приводящими к образованию квазисвязанных состояний, т.е. димеров и $B_m(T)$ – столкновениями, приводящими к образованию метастабильных состояний, т.е. метастабильных димеров, а $K_b(T), K_m(T)$ – константы

равновесия, в которых учитывается вклад связанных и метастабильных молекул соответственно [6]. Константа равновесия определяет образование группы молекул из j простых молекул, то, следовательно, второй вириальный коэффициент, приведенный в уравнении (3), можно выразить через $K(T)$ для димерного образования в выражении (4).

Второй вириальный коэффициент в случае кластерной модели реального газа представляется в виде суммы

$$B(T) = B_b(T) + B_m(T) + B_f(T), \quad (5)$$

где $B_b(T)$, $B_m(T)$ и $B_f(T)$ – вторые вириальные коэффициенты, в которых учитывается вклад связанных, метастабильных и свободных молекул соответственно.

Таким образом, связанные и метастабильные состояния учтены во втором вириальном коэффициенте.

Для смеси, состоящей из A_2 димеров и A мономеров выполняется условие

$$x_A + x_{A_2} = 1 \quad (6)$$

где x_{A_2} – мольные доли димеров определяемые через константу равновесия в следующем виде:

$$x_{A_2} = [K(T)/V] - 4[K(T)/V]^2 = \dots \quad (7)$$

Уравнение (6) целесообразно записать через безразмерные величины:

$$B_{cm}(T) = b_{0ij} B^*(T_{ij}^*), \quad B_{bcm} = b_0 B_b^*(T_{ij}^*), \quad B_{mcm} = b_{0ij} B_m^*(T_{ij}^*), \quad (8)$$

где

$$b_0 = (2\pi\tilde{N}/3)\sigma^3, \quad T^* = kT/\varepsilon, \quad (9)$$

\tilde{N} – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, σ_{ij} , ε_{ij}/k – силовые постоянные потенциала Леннард-Джонса для соответствующих сталкивающихся молекул i и j , T – температура, T_{ij}^* – приведенная (безразмерная) температура.

Общий результат для второго вириального коэффициента в безразмерном виде записывается следующим образом:

$$B^*(T^*) = B_f^*(T^*) + B_b^*(T^*) + B_m^*(T^*). \quad (10)$$

Из уравнений (1), (6) и (8) с учетом (10) можно найти мольные доли связанных молекул x_d :

$$x_d = -b_0 [B_b^*(T^*) + B_m^*(T^*)] n/V = -b_0 B_d^*(T^*) n/V, \quad (11)$$

где n – плотность молекул в объеме V , определяется по уравнению состояния газа.

Аналитическое выражение для температурной зависимости вторых вириальных коэффициентов в уравнении (10) для потенциала Леннарда-Джонса (6-12) получены авторами [6] в виде ряда по температуре.

Учитывая вышесказанное, нами проведен анализ кластерного состава газовой бинарной смеси $\text{CF}_2\text{Cl}_2\text{-N}_2$ при различных температурах, давлениях и концентрациях компонентов на основе вириального уравнения состояния. В таблице приведены результаты вычислений по приведенным выше формулам мольных долей димеров и мономеров для чистого фреона-12 и смеси фреона-12 с азотом. Концентрации фреона-12 и азота в смеси составляли в одном случае (0,1 CF_2Cl_2 – 0,9 N_2) и в другом – (0,9 CF_2Cl_2 – 0,1 N_2). Расчеты проведены в интервале давлений (0,1 – 0,6) МПа и температуры $T = (293,2 - 363,2)$ К. Были приняты следующие обозначения (индексы): CF_2Cl_2 – 11; $(\text{CF}_2\text{Cl}_2)_2$ – 22; N_2 – 33. Взаимодействие между мономерами и димерами однородных и разнородных молекул описывали потенциалом Леннарда-Джонса (6-12), значения силовых постоянных $\sigma_{ii}, \sigma_{jj}, \sigma_{ij}$ и $\varepsilon_{ii}/k, \varepsilon_{jj}/k, \varepsilon_{ij}/k$ вычислялись по комбинационным правилам. Комбинационные соотношения выражают параметры потенциалов разнородных молекул через параметры потенциалов однородных молекул σ_{ii} и ε_{ii} .

Таблица – Результаты расчета концентрации кластеров в бинарной смеси фреон-12 –азот при различных давлениях и температурах

$T, \text{ К}$	$P, \text{ атм}$	x_{11}	x_{33}	x_{22}	x_{mon}	x_{dim}	x_{13mix}
1	2	3	4	5	6	7	8
293,2	1	0,9	0,1	0,0223	0,8808	0,0192	0,0019
293,2	3	0,9	0,1	0,0669	0,8467	0,0533	0,0058
293,2	6	0,9	0,1	0,1338	0,8039	0,0961	0,0116
313,2	1	0,9	0,1	0,0189	0,8836	0,0164	0,0016
313,2	3	0,9	0,1	0,0566	0,8541	0,0459	0,0049
313,2	6	0,9	0,1	0,1133	0,8161	0,0839	0,0098
323,2	1	0,9	0,1	0,0174	0,8849	0,0151	0,0015
323,2	3	0,9	0,1	0,0522	0,8574	0,0426	0,0045
323,2	6	0,9	0,1	0,1044	0,8217	0,0783	0,0090
333,2	1	0,9	0,1	0,0161	0,8860	0,0140	0,0014
333,2	3	0,9	0,1	0,0481	0,8604	0,0396	0,0042
333,2	6	0,9	0,1	0,0915	0,8299	0,0700	0,0083
343,2	1	0,9	0,1	0,0148	0,8870	0,0130	0,0013
343,2	3	0,9	0,1	0,0444	0,8632	0,0368	0,0038
343,2	6	0,9	0,1	0,0889	0,8317	0,0684	0,0077
353,2	1	0,9	0,1	0,0144	0,8874	0,0126	0,0012
353,2	3	0,9	0,1	0,0432	0,8642	0,0358	0,0035
353,2	6	0,9	0,1	0,0821	0,8362	0,0638	0,0071
363,2	1	0,9	0,1	0,0133	0,8883	0,0117	0,0011
363,2	3	0,9	0,1	0,0399	0,8667	0,0333	0,0033
363,2	6	0,9	0,1	0,0759	0,8404	0,0597	0,0066

Вторые вириальные коэффициенты в зависимости от состава смеси определялись выражением через мольные доли x_i, x_j компонентов i, j газовой смеси. В нашем случае, это мономер CF_2Cl_2 , димер $(\text{CF}_2\text{Cl}_2)_2$, мономер N_2 , димер разнородных молекул ($\text{CF}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2$). Концентрация димеров разнородных молекул определяется как

$$x_{ij} = -2b_{0ij} [B_{bij}^*(T_{ij}^*) + B_{mij}^*(T_{ij}^*)] x_i x_j n / V. \quad (13)$$

При вычислениях использовались следующие постоянные сил взаимодействия для потенциала (6-12) Леннарда-Джонса для фреона-12 и азота [4]:

$$\sigma_{11} = 5,4 \text{ \AA}, \sigma_{33} = 3,698 \text{ \AA}, \sigma_{22} = (1,04 \cdot \sigma_{11})^3, \frac{\epsilon_{11}}{k} = 95,05 \text{ K}, \frac{\epsilon_{33}}{k} = 225 \text{ K}.$$

Анализ проведенного исследования для модели кластерного газа бинарных систем $0,1\text{CF}_2\text{Cl}_2 - 0,9 \text{N}_2$, $0,9 \text{CF}_2\text{Cl}_2 - 0,1\text{N}_2$, позволяет использовать реальные свойства компонентов при решении задачи определения границы действия диффузионных и конвективных механизмов в газовых смесях. Следует отметить, анализ проведенного исследования для модели кластерной бинарной системы $(\text{CF}_2\text{Cl}_2/0,9 \text{N}_2)\%$ и $(0,9 \text{CF}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{N}_2)\%$ подтверждает, что квазихимическое приближение представляет собой подходящий метод, позволяющий с самого начала решения задачи определения границы действия диффузионных и конвективных механизмов в газовых смесях использовать реальные свойства компонентов.

Список литературы

- 1 Miller L., Mason E.A. Oscillating instabilities in multicomponent diffusion // Phys. Fluids. – 1966. – Vol. 9, No. 4. – P.711-721.
- 2 Жаврин Ю.И., Косов Н.Д., Белов С.М., Тарасов С.Б. Влияние давления на устойчивость диффузии в некоторых трехкомпонентных газовых смесях // ЖТФ. – 1984. – Т. 54, № 5. – С. 943-947.
- 3 Косов В.Н., Селезнев В.Д. Аномальное возникновение свободной гравитационной конвекции в изотермических тройных газовых смесях. – Екатеринбург: Институт теплофизики УрО РАН. 2004. – 149 с.
- 4 Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. – М.: ИЛ, 1961. – 934 с.
- 5 Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир, 1976. – 280 с.
- 6 Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. Contribution of Bound, Metastable, and Free Molecules in the Second Virial Coefficient and Some Properties of Double Molecules // J. Chem. Phys. – 1959. – Vol. 31, No. 6. – P. 1531-1544.

Сведения об авторах

Молдабекова Майра Саметовна, доктор педагогических наук, профессор, кафедра теоретической и экспериментальной физики, Институт математики, физики и информатики, Казахский национальный педагогический университет им. Абая, КазНПУ им. Абая (г. Алматы, Казахстан);

Асембаева Мансия Кабыловна, кандидат физико-математических наук, и.о. доцента, кафедра теплофизики и технической физики, физико-технический факультет, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, КазНУ им. аль-Фараби;

Федоренко Ольга Владимировна, кандидат физико-математических наук, и.о. доцента, кафедра теплофизики и технической физики, физико-технический факультет, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, КазНУ им. аль-Фараби;

Мукамеденкызы Венера, кандидат физико-математических наук, и.о. доцента, кафедра теплофизики и технической физики, физико-технический факультет, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, КазНУ им. аль-Фараби.