

Жылуфизика және техникалық физика
кафедрасы

**КӨПКOMPONENTTІК ГАЗ
КОСПАСЫНДАҒЫ ДИФФУЗИЯЛЫК
ТҰРАКСЫЗДЫҚ**

Дәріскер:
Асембаева М.К.



Өзара диффузия коэффициентінің қысым мен температураға тәуелділігі

$$D_{12} = \frac{3}{8n \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2} \sqrt{\frac{KT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2}}, \quad (1.43)$$

мұндағы n молекула санының тығыздығы, $\sigma_1, \sigma_2, m_1, m_2$ сәйкес компоненттердің диаметрі мен массалары.

Кинетикалық теория бойынша алынған Сьюзерленд формуласы:

$$D_{12} = \frac{3}{8n \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \left(1 + \frac{C_{12}}{T} \right)} \sqrt{\frac{kT(m_1 + m_2)}{2\pi m_1 m_2}}, \quad (1.44)$$

мұндағы C_{12} бинарлық қоспа үшін Сьюзерленд тұрақтысы. Бұл тұрақты мына түрде анықталады:

$$C_{12} = F \sqrt{C_1 C_2}; \quad F = 8 \frac{\sqrt{v_1 v_2}}{v_1 + v_2}, \quad (1.45)$$

мұндағы v_1, v_2, C_1, C_2 – қайнау температурасы кезіндегі мольдік көлемдер мен $C_i = 1.4T_{ik}$ формуласымен анықталатын таза заттардың Сьюзерленд тұрақтысы, T_K – 760 мм.сын.бағ. қысымдағы қайнау температурасы.

Сюзерленд формуласының (1.41) - тен айырмашылығы, мұндағы молекула диаметрі температураның функциясы болады:

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right), \quad (1.46)$$

мұндағы, σ_∞ - шексіз жоғары температурадағы молекула диаметрінің мәні; C - Сюзерленд тұрақтысы.

Косов Н.Д молекуланың диаметрінің (1.36)-формуладағы температураға тәуелділігін ескере отырып, өлшемділік әдісін қолданып, келесі теңдеуді ұсынды [11]:

$$D_{12} = 2.188 \cdot 10^3 \frac{T^{5/2} \sqrt{(m_1 + m_2) / m_1 m_2}}{P \sigma_{1\infty} \sigma_{2\infty} \sqrt{(T + C_1)(T + C_2)}} \quad (1.47)$$

Косов Н.Д өзара диффузия мен өздік диффузияның қарапайым байланыста екенін көрсетті:

$$\frac{D_{12}}{\sqrt{m_1 + m_2}} \cdot \frac{D_{34}}{\sqrt{m_3 + m_4}} \dots \frac{D_{n-1,n}}{\sqrt{m_{n-1} + m_n}} = \frac{D_{13}}{\sqrt{m_1 + m_3}} \cdot \frac{D_{14}}{\sqrt{m_1 + m_4}} \dots = \sqrt{\frac{D_{11}}{\sqrt{2m_1}} \cdot \frac{D_{22}}{\sqrt{2m_2}} \dots \frac{D_{nn}}{\sqrt{2m_{nn}}}}, \quad (1.48)$$

$$D_{12} = \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{2\sqrt{m_1 m_2}}} \sqrt{D_{11} D_{22}}, \quad (1.49)$$

$$D_{11} = \frac{D_{12} D_{13}}{D_{23}} \sqrt{\frac{2m_1(m_2 + m_3)}{(m_1 + m_2)(m_1 + m_3)}} \quad (1.50)$$

(1.49)-(1.50) - формулалардағы диффузия коэффициенттері бірдей температура мен қысымда алыну керек.

Максвелл-Больцман-Джинс теориясы шеңберінде тығыз газдардың өзара диффузия коэффициенттерін есептеу үшін авторлар[12, 17] Энског-Торнның (1.29) формуласын келесі түрде ұсынады:

$$D_{12}^p = D_{12}^0 Y_{12}^0 p^0 \left(\frac{c_1^0}{z_1^0} + \frac{c_2^0}{z_2^0} \right) / \left[Y_{12}^p p \left(\frac{c_1}{z_1} + \frac{c_2}{z_2} \right) \right], \quad (1.51)$$

мұндағы Y_{12}^0 және Y_{12}^p - қысым p және p^0 кезіндегі Торнның түзетулері.

Көмірсутек газдарыбар бинарлық жүйелердің экспериментте өлшенген өзара диффузия коэффициенттері (1.41) - формуламен есептелген мәндерімен сәйкес келеді тек компоненттердің фазалық ауысу сызығынан алыс аймақтарда деп авторлар қорытынды жасаған.

He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, D₂, O₂, N₂, CO₂, NH₃, CH₄ газдардың бинарлық қоспаларының өзара диффузия коэффициенттерін есептеу үшін [22] жұмыста Ван-дер-Ваальстің модификацияланған нақты газ күй теңдеуіне негізделген $D_{12,mW}$ модельдік диффузия коэффициентін келесі түрде ұсынылады:

$$D_{12,mW} = D_{12,IG} \cdot (V - V_c) / V \sim \sqrt{T} (V - V_c), \quad (1.52)$$

мұндағы $D_{12,IG} = \frac{3}{8nd_{12}^2} \left(\frac{kT}{2\pi} \cdot \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right)^{1/2}$ - сиретілген газдар қоспасының өзара диффузия коэффициенті [1], $d_1, d_2, d_{12} = (d_1 + d_2) / 2$ - молекулалар диаметрі, m_1, m_2 - молекулалар массасы, V - көлем; $V_c = \text{const}$ - коволюм, $T=0$ болғанда V -ға тең болады, модификацияланған Ван-дер-Ваальс теңдеуінде айнымалы шама.

Біраз бинарлық жүйелердің экспериментте өлшенген өзара диффузия коэффициенттерін (1.52) - формуламен есептелген мәндерімен $\approx 200 \text{ МПа}$ қысымға дейін және $\approx 500 \text{ К}$ температура аралығында тәжірибелік мәндерімен салыстырғанда ауытқулар $\approx 30 - 50\%$ аспайды деген.

Газдағы диффузиялық процесті сипаттау үшін кластерлік моделді қолданғанда негізгі қиындықтар есептеу схемасының қандай түрлерін таңдаумен байланысты. Біздің зерттеулерімізде молекулалық кластерлер тек компоненттердің біреуінде ғана пайда болады деп болжадық [14, 31-33], атап айтқанда, сол газдың фазалық ауысу сызығы аймағында. Сол жағдайда бинарлық диффузия процесіне екі компонент емес, солармен бірге бірнеше компоненттер (димер, тример және т.б. молекулалар тобы, яғни кластерлер) қатысады, демек енді көпкомпонентті диффузияны қарастыруымыз керек. Осы сияқты пайымдаудан нақты газды мономер, димер және т.б. кластерлер қоспасы ретінде анықтауға болады. Газдың фазалық ауысу сызығы аймағында тек димерлер ғана пайда болады және диффузия кезінде димерлер саны өзгермейді деп болжап, эксперимент нәтижелерді талдауымызда үшкомпоненттік диффузияны қарастырумен шектелдік. Сонда диффузия процесіне үш компонент қатысады: ассоциацияланбайтын жеңіл газдың мономері, ауыр газдың мономері мен димері. Үшкомпоненттік диффузияны эффективтік коэффициенттері арқылы сипаттауға болады [37, 38]:

$$D_{iэф} = \frac{(1 - x_i^\infty)D_{ij}D_{ik} + x_i^\infty D_{ik}D_{kj} + x_i^\infty (D_{ij}D_{ik} - D_{ik}D_{kj}) \frac{\Delta x_j^\infty}{\Delta x_i^\infty}}{x_i^\infty D_{jk} + x_j^\infty D_{ik} + x_k^\infty D_{ij}}, \quad (1.53)$$

мұндағы $x_i^\infty, x_j^\infty, x_k^\infty$ - компоненттердің мольдік үлесінің тепе-теңдік мәндері, Δx_i^∞ ,

Газ қоспаларындағы кластерлер құратын молекулалар үлесін вириалдық күй теңдеуін қолданып табуға болады [27-30]. Болжам бойынша мономер мен димерлерден құралған идеал газ қоспасының екінші вириалдық коэффициентін кластерлік құрылымның тепе-теңдік тұрақтысынан анықтауға болады. Екі A қарапайым молекулалардан (мономерлер) A_2 димерлердің пайда болуының тепе-теңдік тұрақтысы төмендегідей түрде табылады [27-29]:

$$K(T) = \frac{x_{A_2} V}{x_A^2}, \quad (1.54)$$

мұндағы x_{A_2} - димерлердің (A_2) мольдік үлесі, x_A - мономерлердің (A) мольдік үлесі, V –көлем.

Екінші вириалдық коэффициент тепе-теңдік тұрақтысымен мынадай байланыста:

$$B(T) = -K_2(T)RT, \quad (1.55)$$

мұндағы R -универсал газ тұрақтысы.

Сонымен, байланысты және метастабильді күйлер екінші вириалдық коэффициентінде ескерілген. Бұл статистикалық суммаларда жұп молекулалардың потенциалдық шұңқырға түсу мүмкіндігін анықтайтынының салдары, сол кезде молекулалар ұзақ уақыт жақын қашықта бір-бірін айнала қозғалады. A мономерден тұратын қоспалар үшін мына шарт орындалуы тиіс:

$$x_A + x_{A_2} = 1 \quad (1.58)$$

мұндағы x_{A_2} - димерлердің мольдік үлесі, тепе-теңдік тұрақтысы арқылы келесі түрде анықталады:

$$x_{A_2} = [K(T)/V] - 4[K(T)/V]^2 = \dots \quad (1.59)$$

(1.59) теңдеуді мақсатқа сәйкестілігі бойынша өлшемділіксіз шамалар арқылы жазғаны дұрыс:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*), \quad B_b = b_0 B_b^*(T^*), \quad B_m = b_0 B_m^*(T^*), \quad (1.60)$$

және

$$B = b_0 = \frac{2}{3} \pi N_0 \sigma^3, \quad T^* = kT / \varepsilon, \quad (1.61)$$

Сонымен, кластерлік моделінде екінші вириалдық коэффициенттің өлшемділіксіз түрде мына өрнекпен анықталады:

$$B^*(T^*) = B_f^*(T^*) + B_b^*(T^*) + B_m^*(T^*) \quad (1.62)$$

(1.62) ескеріп (1.35), (1.37) және (1.38) өрнектерді қолданып байланысты молекулалардың (кластерлердің) x_d мольдік үлесін анықтаймыз:

$$x_d = -b_0 [B_b^*(T^*) + B_m^*(T^*)] n / V = -b_0 B_d^*(T^*) n / V, \quad (1.63)$$

мұндағы n – V көлемдегі молекулалардың тығыздығы, газдың күй теңдеуінен анықталады.

Екінші вириалдық коэффициенттің (1.63) өрнек бойынша температуралық тәуелділігін Леннард-Джонс потенциалы көмегімен былай жазуға болады:

1.6 кесте. Әр түрлі температурада ассоциацияланбаған және ассоциацияланған газдың келтірілген екінші вириалдық коэффициентінің есептеу нәтижелері

$T^*=kT/\epsilon$	$B^*(T^*)$	$B_d^*(T^*)$
0,5	-8,7202	-8,07744
0,6	-6,1980	-5,66783
0,7	-4,7100	-4,27326
0,8	-3,7342	-3,37822
0,9	-3,0471	-2,76181
1	-2,5381	-2,31479
1,25	-1,7038	-1,60666
1,5	-1,2009	-1,20048
1,75	-0,8659	-0,94133
2	-0,6276	-0,76383
2,5	-0,3126	-0,5478
3	-0,1152	-0,4084
4	0,1154	-0,2632
5	0,2433	-0,1876

1.6–кестенің деректерінен көретініміз келтірілген екінші вириалдық коэффициентінің мәндері ассоциацияланбаған және ассоциацияланған газдың бірдей температурада қайсыбір шамаға айырылады. Сонымен бірге, төменгі температураларда $B^*(T^*)$ теріс таңбалы, ал $T^*=3$ –тен жоғарғы температураларда оң таңбалы. Молекулалары ассоциацияланатын газдардың $B_d^*(T^*)$ қарастырып отырған температура интервалында $T^*=5$ дейін теріс таңбалы болып қалады. Тығыздығы аз және орташа газдардың идеалдықтан ауытқуы екінші вириалдық коэффициентпен сипатталады, ал оның айқын өрнегі түрі тек молекулааралық күштер арқылы анықталады. Ассоциацияланатын нақты газды мономерлерден тұратын I газ және димерлерден тұратын II газ және т.б. кластерлер болатын газ қоспасы ретінде қарастыруға болады. Ассоциация нәтижесінде нақты газда пайда болған кластерлер мономерлермен тепе-теңдік күйде болады деп болжанады.