

Жылуфизика және техникалық физика  
кафедрасы

# КӨПКОМПОНЕНТТІК ГАЗ КОСПАСЫНДАҒЫ ДИФFUЗИЯЛЫҚ ТҰРАКСЫЗДЫҚ

Дәріскер:  
Асембаева М.К.



## 1.4 Тасымалдау процестердің қатаң кинетикалық теориясы

Сиретілген газдардың қатаң кинетикалық теориясы Больцманның интегралды-дифференциалдық теңдеуінің шешіміне негізделген. Кинетикалық теория тепе-теңдіксіз статистикалық теорияның бөлімі болады. Тепе-теңдіксіздік газ жүйесінде байқалады, мысалы, егер оның тығыздығы, гидродинамикалық жылдамдығы және температурасы бір нүктеден екіншісіне қарай өзгеріп отырса, демек мұндай кезде газда біртектілік орын алмайды. Жүйе тепе-теңдік күйге өту кезінде массаның, импульстің және энергияның газдың бір бөліктерінен басқасына тасымалдау себебінен осы айтылған әртектіліктердің тегістелуге ұмтылысы байқалады. Осыған сәйкес бұндай процестер тасымалдау процестері деп аталады, сол процестерде массаның (заттың) бір аймақтан екіншіге тасымалдауы диффузия деп аталады.

Қатаң кинетикалық теорияда газдың күйі  $f(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$  үлестіру функциясы көмегімен сипатталады [1-3]. Бұл функция  $r$  нүктенің маңайындағы көлемнің бірлік элементінде  $t$  уақытта болатын және  $\vec{v}_i$  мәндерінің қасындағы бірлік интервалдың ішіндегі жылдамдықтарға ие  $i$  сорт молекулалардың саны болып саналады. Анықтама бойынша  $t$  уақыт кезінде  $\vec{r}, d\vec{r}$  көлем элементінде жылдамдықтары  $\vec{v}_i, \vec{v}_i + d\vec{v}_i$  аралығында жататын молекулалардың ықтималдық саны  $f(\vec{v}_i, \vec{r}, t) d\vec{r} d\vec{v}_i$ -ға тең болады. Айтылған көлем элементінде  $t$  уақыт кезінде жылдамдықтары  $\vec{v}_i, d\vec{v}_i$  интервалында жататын тура осындай сан молекулалар бар деген емес. ол  $dt$  уақыт аралығындағы газдағы барлық аыткүлар

$$f(v_i^0) = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m_i v_i^2}{2kT}}$$

Тепе-теңдіксіз күйдегі жүйе үшін үлестіру функциясы Больцманның интегралды-дифференциалдық теңдеуінен табылады.

Үлестіру функция молекулалардың жүйе ішінде таралуын және олардың молекулалық жылдамдықтарының үлестірілуі туралы ақпаратты қамтамасыз етеді. Егер газдағы молекулалардың еркін жүру жолының орташа ұзындығы макроскоптық өлшемдерімен салыстырғанда олардан кіші болса, онда газ тұтас орта сияқты болады. Бұндай кезде Больцман теңдеуінен Навье-Стокстың гидродинамикалық теңдеулерін және ағындар векторларының өрнектерін шығаруға болады. Сонда тасымалдау коэффициенттері ағындар векторларымен және  $\Omega^{(l,s)}$  соқтығысу интегралдары арқылы анықталады. Соқтығысу интегралдарын аналитикалық есептеу өте қиын, себебі олар  $\chi, b$  және  $g$  соқтығысу параметрлерінен күрделі тәуелділікте болады. Ал бұл параметрлер

Чепмен-Энског теориясының бірінші жуықтауында  $I$  компоненттің диффузиялық жылдамдығы мына түрде анықталады:

$$\vec{V}_i(\vec{v}_i, \vec{r}, t) = -\sum_j D_{ij} \vec{d}_j - D_{T_i} \nabla \ln T, \quad (1.19)$$

мұндағы  $D_{ij}$  және  $D_{T_i}$  көпкомпонентті қоспаның диффузия мен термодиффузия коэффициенттері,  $\vec{d}_i$  -  $i$  компоненттің диффузиялық күші, түрі мынадай:

$$\vec{d}_i = \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left( \frac{n_i}{n} \right) + \left( \frac{n_i}{n} - \frac{n_i m_i}{\rho} \right) \frac{\partial \ln \rho}{\partial r} - \left( \frac{n_i m_i}{p \rho} \right) \left[ \frac{\rho}{m_i} \vec{X}_i - \sum_j n_j \vec{X}_j \right], \quad (1.20)$$

мұндағы  $n(\vec{r}, t)$  - қоспаның бөлшектерінің жалпы тығыздығы,  $\rho(\vec{r}, t) = \sum_j n_j m_j$  - газдың толық тығыздығы,  $p$  - қысым,  $\vec{X}_i$  -  $i$  молекулаға әсер ететін сыртқы өрістің күші,  $m_i$  -  $i$  молекуланың массасы.

$$\sum_i d_i = 0, \quad (1.21)$$

Чепмен-Энскогтың жұмыстарына дейін газдағы термодиффузия теориялық зерттеулерде белгісіз болған және экспериментте байқалмаған. Термодиффузия құбылысын таза теориялық жолымен алғашқы болжаған 1911 ж. Энског болатын, бірақ оның бұл ғылыми жаңалығы мойындалмай қалған [21]. Кейінірек 1917 ж. бұл эффекті теория жүзінде ашқан Чепмен болды [22]. Содан кейін Чепмен и Дутсон бинарлық газ қоспасында термодиффузияның болатынын экспериментте дәлелдеген [23]. Бұл құбылыстың физикалық түсіндірмесі 1967 ж. ғана берілді [24].

Теориялық қорытындылар бойынша өзара диффузия коэффициенті индекстердің орын алмастыруына қатысты симметриялы болады:

$$D_{ij} = D_{ji} \quad (1.22)$$

және  $D_{ii} > 0$ . Диффузия және термодиффузия коэффициенттері сызықты тәуелсіз болмайды, демек:

$$\sum_i \frac{\rho_i}{\rho} D_{ij} = 0, \quad (1.23)$$

$$\sum_i \frac{\rho_i}{\rho} D_{Ti} = 0,$$

Барлық тасымалдау коэффициенттерін соқтығысу интегралдарының жүйесі  $\Omega^{(l,s)}$  арқылы сипаттау Чепмен-Энског теориясының қорытынды нәтижесі болып табылады. Ал бұл интегралдарды молекулааралық әрекеттесу заңын біле отырып анықтауға болады. Бұл интегралдар келтірілген түрінде қолданады, олардың физикалық мағынасы молекуланың қалай да бір моделінің қатты сфера идеал моделінен ауытқуын көрсетеді, демек:

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{[\Omega^{l,s}]}{[\Omega^{l,s}]_{\text{тв.сф.}}}. \quad (1.24)$$

Егер  $i$  және  $j$  - сорт молекулаларының өзара соқтығысуы қарастырылса, онда екі әр түрлі молекуланың соқтығысуын сипаттайтын  $\varphi_{ij}(r)$  потенциалдық функциясын, сонымен бірге  $\Omega_{ij}^{(l,s)}(T)$  интегралын қолданады.

Барлық  $\varphi_{ij}(r)$  потенциалдық функциялар  $\sigma_{ij}$  және  $\varepsilon_{ij}$  параметрлерімен сипатталады. Осы параметрлер көмегімен молекулааралық өзара әрекеттесу потенциалдық функциялары мына түрде жазылады:

$$\varphi_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} f\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right), \quad (1.25)$$

мұндағы  $f\left(\frac{r}{\sigma}\right)$  түрі кез келген газдар үшін бірдей болады. Өртекес молекулалардың потенциалдық функциясының  $\sigma_{ij}$  және  $\varepsilon_{ij}$  параметрлерін біртектес молекулалардың потенциалдық функциясының параметрлері арқылы анықтайды:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \quad (1.26)$$

мұндағы  $\sigma_{ij}$  - диаметрлері  $\sigma_i$  және  $\sigma_j$  екі молекуланың масса центрлерінің ара қашықтығы,  $\varepsilon_{ij}$  параметрі  $i$  және  $j$  молекуланың тартылыс өрісінің энергиясын анықтайды:

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}. \quad (1.27)$$

$\Omega_{ij}^{(l,s)}(T)$  интегралдары молекулалардың соқтығысуының динамикасын толық сипаттайды. Себебі, олар координат жүйесінің ауырлық центріне қатысты анықталған  $i, j$  молекулаларының соқтығысқандағы  $\chi_{ij}$  ауытқу

Чепмен-Энскогтың [1-3] қатаң кинетикалық теориясының бірінші жуықтауында газдардың бинарлық қоспасы үшін өзара диффузия коэффициенті мына түрде жазылады[1]:

$$[D_{12}]_1 = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3(m_1 + m_2)/2m_1m_2}}{p\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}, \quad (1.28)$$

мұндағы  $D_{12}$  – өзара диффузия коэффициенті,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $p$ – қысым, атм;  $T$ - температура,  $K$ ;  $m_1, m_2$ -1 және 2 компоненттің молекулалық массасы,  $\sigma_{12}, \text{Å}$ ;  $\varepsilon_{12}/k, K$  - 1 және 2 компоненттің молекулаларының молекулааралық әрекеттесуінің потенциалдық функциясының параметрлері,  $\Omega^{(l,s)*}$  - келтірілген соқтығысу интегралы, қарастырып отырған потенциалы үшін соқтығысу интегралының қатты сфералық молекулалар потенциалы бойынша анықталған мәнінің қатысынатең болады,  $T_{12}^* = kT / \varepsilon_{12}$  - өлшемділіксіз температура, демек бұл қатысының алымы мен бөлімінің өлшемділігі бірдей, Дж, мұндай шамаларды «келтірілген» деп атаймыз. Сонымен «келтірілген» деген термин физикалық заңдарды өрнектейтін теңдеудегі физикалық шамалардың өлшеу бірлігіне байланысты болмайтындығын көрсетеді және әйтеуір бір физикалық шаманы (мысалы,  $\Omega^{(l,s)*}$  соқтығысу интегралын) анықтау (өлшеу) оны бірлік үшін қабылданған сол түрдегі (мысалда, қатты сфералық молекулалар потенциалы бойынша анықталған  $\Omega^{(l,s)*}$ ) шамамен салыстыру үшін қолданады.



(1.28) формула бойынша Чепмен-Энског теориясының бірінші жуықтауында өзара диффузия коэффициенті тек әр түрлі молекулалардың өзара әрекеттесуіне тәуелді. Екі бірдей молекуланың арасындағы өзара әрекеттесу күштерінің әсері теорияның екінші жуықтауында ескеріледі. Температура тұрақты болғанда газ қоспасының  $D_{12}$ -ті толық тығыздығы немесе қысымына кері пропорционал және қоспаның компоненттерінің концентрациясына тәуелсіз болады. Қысым тұрақты болғанда  $D_{12}$  температураның  $\sqrt{T^3}$  пропорционал, егер молекулалардың соқтығысуы температураға тәуелді болмаса. Дегенмен, өзара диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігі  $\Omega^{(l,s)*}$  соқтығысу интегралын есептегенде қолданылатын молекулалық моделінің температураға тәуелділігіне де байланысты болады [1-3] және молекулааралық әрекеттесу потенциалының  $\sigma_{12}$  және  $\varepsilon_{12}/k$  параметрлері арқылы анықталуы керек. Сонымен диффузия коэффициентінің температураға тәуелділігі молекулалардың әр түрлі типті соқтығысу қасиеттерімен тығыз байланысты. Ерекше маңызды жағдай  $\Omega^{(l,s)}$  соқтығысу интегралындағы  $(g^{*2}/T^*)^{r+3/2} \exp(-g^{*2}/T^*)$  мүшемен байланысты, ол  $g^{*2} = \left(r + \frac{3}{2}\right)T^*$  мәні қасында сүйір шүйіледі.

Соқтығысу динамикасын қарастырғанда ыңғайлы эффективтік потенциалдық энергиясын қолдану, онда толық энергиясы  $\frac{1}{2}m_{ij}g^2$  массасы  $m_{ij}$  бөлшектің бірөлшемді қозғалысы кейбір эффективтік потенциалдық өрісте өтеді деп қарастырылады:

$$\varphi_{эфф.}(r) = \varphi(r) + \frac{1}{2}m_{ij}g^2 \frac{b^2}{r^2}, \quad (1.29)$$

мұндағы  $\frac{1}{2}m_{ij}g^2 \frac{b^2}{r^2}$  - центрден тепкіш потенциал деп аталады,  $\varphi(r)$  - молекулааралық өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясы,  $\frac{1}{m_{ij}} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}$  - соқтыққан  $m_i$  және  $m_j$  молекулалардың келтірілген массасы.

Эффективтік потенциалдық энергиясының функциясы өлшемсіз параметрлер бойынша былай өрнектеледі:

$$\varphi_{эфф.}^*(r^*) = \varphi(r^*) + g^{*2} \frac{b^{*2}}{r^{*2}}. \quad (1.30)$$

Эксперимент мәліметтерін диффузия коэффициенттері бойынша теориялық есептеулермен салыстырғанда ең кең қолданатын молекулалардың нақты әрекеттесуіне негізделген Леннард-Джонс (6-12) потенциалы:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1.31)$$

мұндағы  $\varepsilon$  - потенциалдық шұңқырдың тереңдігі, демек тартылыс энергияның максимумы;  $\sigma$  - энергиясы кіші молекулалардың соқтығысу диаметрі, яғни  $r$  мәні  $\varphi(r) = 0$  үшін анықталған.

Леннард-Джонс (6-12) потенциалы үшін келтірілген шамалар арқылы эффективтік потенциалдық энергиясының функциясы мына түрде жазылады:

$$\varphi_{\text{эфф.}}^*(r^*) = 4 \left( \frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right) + g^{*2} \frac{b^{*2}}{r^{*2}}. \quad (1.32)$$

Сонымен эффективтік потенциалдық энергиясы  $r^*$  функциясы және  $g^* b^*$  көбейтіндісіне тәуелді.  $g^* b^*$  мүшесінің үлесі үлкен қашықтарда жоғары, нәтижесінде  $\varphi_{\text{эфф.}}^*(r^*)$  оң таңбалы және  $r^*$  кемігенде максимумы мен минимумы байқалады (1.7-сурет)