



Ташимбетова А.Т.,
Буганова С.Н.,
Секенова А.У.,
Кушкаров Э.Ш.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРНЫХ ГАЗОВ: ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КЛАСТЕРОВ НА УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

01.04.14-Теплофизика и теоретическая теплотехника

Монография

Новосибирск
2020

УДК 533.15: 520.181
ББК 22.365
Т343

На правах рукописи

Рецензенты:

Маткаримов Б.Т. - д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник, Назарбаев университета, Нур-Султан;

Исатаев М.С. – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры теплотехники и технической физики Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы.

Ташимбетова А.Т., Буганова С.Н., Секенова А.У., Кушкаров Э.Ш.
Т343 «Теплофизические свойства кластерных газов: исследования влияния кластеров на уравнение состояния и вязкость газов»: – Монография; – Новосибирск: Изд. ООО «СибАК», 2020. – 110 с.

ISBN 978-5-6044077-6-9

В данной монографии изложены материалы многолетних исследований кластерной модели реальных газов, в которой носителями свойств являются не только молекулы, но и кластеры. В качестве объекта исследований выбраны молекулярно- кластерные смеси газов, в которых заметную роль играют кластеры (димеры, тримеры, квадромеры и т. д.). Первопричиной всех особенностей газов являются силы межмолекулярного взаимодействия, и это всегда учитывалось как в уравнениях состояния через поправки типа поправок Ван-дер-Ваальса, а в соотношениях для процессов переноса – в виде поправок, полученным для газа Больцмана.

Монография адресована сотрудникам научно-исследовательских учреждений и вузов, магистров и аспирантов, занимающихся проблемами озоновых дыр, газодинамики и теплофизики. Метод исследования расчетно-теоретический и аналитический, основанные на проверенных многолетней практикой методов, в частности на основе кинетической теории. Образование кластеров при изменении макропараметров (давления, температуры, состава по химическим компонентам) соответствует изменению числа молей системы постоянной массы, что напрямую влияет на уравнение состояния оно должно записываться для переменного числа молей, что не заменяет введение поправок, которые в этом случае имеют другой смысл и, следовательно, другие численные значения.

Книга предназначена для руководителей научно-исследовательских институтов, научных работников, аспирантов и студентов физико-технических факультетов.

ББК 22.365

ISBN 978-5-6044077-6-9

© Ташимбетова А.Т., Буганова С.Н.,
Секенова А.У., Кушкаров Э.Ш., 2020 г
© ООО «СибАК», 2020 г.

СОДЕРЖАНИЕ:

Нормативные ссылки	5
Определения, обозначения и сокращения	6
Введение	8
Глава 1. Равновесные свойства газов и влияние кластеров .	15
1.1. Обзор работ по кластерам в газах	16
1.2. Уравнения состояния реальных газов	18
1.3 Учет кластеров в уравнениях состояния газов	23
Глава 2. Вязкость газов	28
2.1. Экспериментальные методы измерения коэффициента вязкости при различных температурах и давлениях	28
2.2. Кинетическая теория вязкости	31
2.2.2. Вязкость чистых газов	31
2.2.3. Вязкость смесей разреженных газов	34
2.3. Температурная зависимость вязкости разреженных газов	38
2.4. Расчеты эффективных диаметров столкновений молекул по данным о температурной зависимости вязкости разреженных газов	43
2.5. Расчеты вязкости модельных смесей	48
2.6. Вязкость плотных газов	52
2.7. Объемная вязкость плотных газов	53

Глава 3. Расчеты равновесных свойств молекулярно-кластерных газов	54
3.1. Расчет концентраций кластеров в газах	54
3.2. Расчеты фактора сжимаемости и сопоставление с экспериментальными данными	66
Глава 4. Расчеты коэффициента вязкости газов с учетом кластеров	75
4.1. Вязкость кластерных газов	75
4.2. Барическая зависимость вязкости газов в кластерной модели	77
4.3. Оценка погрешностей расчетов	97
Заключение	99
Список использованных источников	101
Сведения об авторах	108

ВВЕДЕНИЕ

Свойства газовых и парогазовых смесей традиционно являются предметом исследований теплофизики, так как во многих технологиях в качестве рабочего тела, реагентов, теплоносителей и т. п. используются вещества в этом агрегатном состоянии. Большое разнообразие макропараметров (температуры, давления, состава смеси, скорости движения газа) требует надежных схем расчетов равновесных и неравновесных свойств, учитывающих реальные свойства газов. В связи с этим к настоящему времени уже разработаны и схемы расчетов свойств многих веществ, и составлены таблицы этих свойств. Все эти данные прямо или косвенно содержат элемент теории, которая строится на основе традиционных представлений. В широко используемых уравнениях состояния не учитывается на наш взгляд наиболее существенная причина неидеальности газов, обусловленная переменностью числа молей и переменностью молярной массы, которые связаны с образованием или распадом кластеров, вызванных изменениями макропараметров.

Необходимость в надежных схемах расчетов свойств газов (в том числе и паров) обостряется в настоящее время в связи с развитием нанотехнологий, так как во многих способах получения наночастиц используется газовая среда. Кроме того, практически все детали технических устройств работают в газовой среде в виде остаточных газов или паров, и свойства газовой фазы оказывают влияние на свойства этих деталей. В системах, образованных из наночастиц в связи с малым размером наночастиц влияние поверхностных эффектов особенно важно.

В настоящей монографии разработана модель газового состояния, в которой учитывается существование полимолекулярных образований – кластеров и связанные с этим особенности равновесных и неравновесных свойств газов. В кластерной модели газового состояния всякий газ рассматривается как многокомпонентная смесь кластерных субкомпонентов. И даже газ, состоящий из одинаковых по химическим свойствам молекул необходимо рассматривать как смесь, молярная масса которой и число молей постоянной массы зависят от макропараметров. Переменность числа молей и молярной массы кластерной смеси приводят к отклонениям свойства газов от идеальных. На свойства переноса кластеры влияют через переменность кластерного состава в неоднородном газе – через эволюцию кластерного состава.

Таким образом, в монографии разрабатывается новая модель газов, в которой носителями свойств являются не только молекулы, но и кластеры. Первопричиной всех особенностей газов являются силы межмолекулярного взаимодействия, и это всегда учитывалось как в уравнениях состояния через поправки типа поправок Ван-дер-Ваальса,

а в соотношениях для процессов переноса—в виде поправок, полученным для газа Больцмана. Но, на наш взгляд, этот учет не доведен до результата в виде образования кластеров, следствием которого является исчезновение структурных элементов давления в равновесных свойствах и носителей переносимых свойств в процессах переноса. Образование кластеров при изменении макропараметров (давления, температуры, состава по химическим компонентам) соответствует изменению числа молей системы постоянной массы, что напрямую влияет на уравнение состояния оно должно записываться для переменного числа молей, что не заменяет введение поправок, которые в этом случае имеют другой смысл и, следовательно, другие численные значения.

В качестве неравновесного свойства в монографии исследуется вязкость. Это вызвано тем, что параметры взаимодействий молекул, которые входят во все формулы, полученные на основе физической кинетики, входят эти параметры. Анализ показывает, что погрешность в данных о параметрах взаимодействия вносят наибольший вклад в суммарную погрешность. Поэтому для увеличения точности расчетов необходимо увеличить точность данных о параметрах взаимодействия молекул. Наиболее надежным источником сведений о параметрах взаимодействия молекул при разных температурах является температурная зависимость вязкости газов. Для увеличения точности необходимо использовать температурную зависимость в достаточно широкой области температур. Но вязкость газов при низких температурах существенно зависит от кластерного состава газа. Таким образом, для решения проблемы получения надежных данных о параметрах взаимодействия молекул необходимо разработать схемы расчетов кластерного состава газа и учесть влияние кластеров на вязкость. Данные, приведенные в данной диссертации могут использоваться при решении такой проблемы.

Актуальность темы связана с развитием новых технологий, в которых используются вещества с заранее рассчитанными свойствами. Расчеты свойств должны базироваться на более точных уравнениях состояния, основанных на более адекватной модели газового состояния. Учет влияния кластеров на вязкость позволяет выбрать те интервалы температуры и давления, в которых обосновано применение существующих методов извлечения параметров межмолекулярных потенциалов и уточнить, таким образом, значения этих параметров. В настоящее время уточнение расчетов свойств газов ограничена именно точностью параметров взаимодействия молекул, поэтому актуальной проблемой является уточнение механизма взаимодействия структурных элементов, а также определение тех частиц, которые являются структурными элементами в газах. Таким образом, актуальность обусловлена необходимостью уточнения модели газообразного состояния вещества.

Цели исследования. Цель исследования заключается в развитии кластерной модели газов. На примере исследования вязкости и уравнения состояния выяснить влияние кластеров, а путем сопоставления расчетов с известными экспериментами данными проверить надежность разработанных схем расчетов.

Задачи исследования.

- Провести анализ известных уравнений состояния с целью выяснения учета в них переменности числа молей и определить перспективное для этого уравнение состояния газов.

- Рассчитать концентрации кластеров в газах с различными характеристиками молекул (аргон, азот, кислород, криптон) при различных давлениях и температурах.

- Установлено, что температура Бойля соответствует условию, при котором влияние собственного объема частиц компенсируется влиянием кластеров, существование которых приводит к изменению числа молей структурных элементов, создающих давление.

- Рассчитать фактор сжимаемости газов с различными характеристиками молекул (аргон, азот, кислород, криптон) при различных давлениях и температурах и провести сравнение с литературными данными.

- Путем обработки известной температурной зависимости вязкости газов получить данные по температурной зависимости эффективного диаметра столкновений молекул.

- Рассчитать вязкость газов (аргон, азот, кислород, криптон, метан) с учетом влияния кластеров, выявить кластерный механизм барической зависимости вязкости газов.

- Вычислить коэффициент объемной вязкости как функции давления молекулярно-кластерной смеси аргона при низкой температуре и парциального коэффициента объемной вязкости.

Объектом исследования является молекулярно-кластерная смесь газов.

Предмет исследования. Влияние кластеров на уравнение состояния и на вязкость газов в широкой области давлений и температуры.

Метод исследования—расчетно—теоретический и аналитический на основе кинетической теории.

Новизна исследования.

Впервые учтено влияние кластеров на барическую зависимость вязкости газов и на фактор сжимаемости в уравнении состояния.

Установлено, что рост вязкости с давлением связан с аномально большим парциальным коэффициентом вязкости больших кластеров.

Положения, выносимые на защиту:

- Вязкость молекулярно-кластерной смеси можно рассчитывать по формулам кинетической теории многокомпонентных смесей, рассматривая наборы кластеров различного размера в качестве кластерных субкомпонентов.

- Увеличение вязкости газов с давлением обусловлено аномально большим парциальным коэффициентом вязкости больших кластеров, что связано с эффектом персистенции скоростей тяжелых частиц их при столкновениях с легкими, т.е. – больших кластеров с молекулами или с малыми кластерами.

- Температура Бойля при различных давлениях соответствует условию, когда влияние собственного объема частиц компенсируется переменностью числа молей молекулярно-кластерной смеси.

- Обоснованное исследование газов возможно только при установлении его кластерного состава.

Теоретическая и практическая значимость исследования.

Научная значимость проявляется в том, что в работе выявлены особенности газообразного агрегатного состояния, связанные переменностью кластерного состава. Физика этого явления в том, что кластерные субкомпоненты как самостоятельные субъекты процессов вносят свой вклад в свойства и тем самым влияют на наблюдаемые свойства всего газа. Такая модель требует пересмотра многих устоявшихся понятий, пересмотра многих характеристик газов, которые приводятся в справочниках как константы, так как они в своё время были получены на основе модели газа, в которой число молей считалось постоянным, молярная масса рассматривалась как некоторая константа для данного газа. Ясно, что новый подход усложняет описание, однако уже при современном уровне развития вычислительных методов и вычислительной техники такие усложнения легко преодолеваются. Кроме того, именно усложнения задач приводят обычно к прорывам в развитии вычислительной техники. Практическая ценность результатов диссертации состоит в том, что кластерная модель газов позволяет получить формулы для равновесных теплофизических свойств в виде фактора сжимаемости и вязкости газов, которые описывают реальные свойства в широком интервале макропараметров. Коэффициент вязкости газов входит в уравнения механики сплошной среды, и использование решений этих уравнений требует надежных методов определения сдвиговой и объемной вязкости в широком интервале макропараметров. Развитые в диссертации методы расчетов решают эту проблему. Полученные данные о температурной зависимости эффективных диаметров столкновений молекул могут использоваться в расчетах свойств газов и паров.

Связь монографии с научно-исследовательскими программами.

Работа выполнялась в соответствии с планами следующих научно-исследовательских программ:

- программа Министерства науки РК «Свойства газов, плазмы и жидкостей». Отчет по теме НИИЭТФ ГПЖ-1/99 «Необратимые процессы в динамически структурированных газах и жидкостях» 1999 год, госрегистрационный № 0197РК00714;
- программа фундаментальных исследований: «Физика конденсированных, газообразных сред и проблемы материаловедения», по гранту Фонда науки НАН РК № 1-5-1.15-6(65), тема: «Равновесные и неравновесные свойства кластерных газов», госрегистрационный № 0103РК00670;
- программа фундаментальных исследований МОН РК № 1.13.3. Ф.0369/13, тема: «Расчеты термодинамических свойств газов на основе кластерного анализа», госрегистрационный № 0106РК00302;
- программа фундаментальных исследований: «Фундаментальные вопросы физики, математики, механики и информатики» МОН РК № 1.5.3. тема: «Энтропийно-синергийный анализ эволюции открытых систем», госрегистрационный № 0106РК00276.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [50; 49; 51; 52; 73; 70; 72; 69; 1; 71; 48]. В работах [50; 49; 51] влияние кластеров учтено в уравнении состояния реальных газов через фактор сжимаемости, и показано, что кластерная модель дает лучшее согласование с экспериментом по фактору сжимаемости, по сравнению с уравнением Ван-дер-Ваальса, что приводит к выводу о необходимости учитывать переменность числа молей в уравнении состояния.

В работах [52; 73; 70; 72; 69; 1; 71; 48] приведены результаты расчетов концентраций кластеров и рассмотрено влияние их на барическую зависимость вязкости. Кроме того, приведены данные расчетов эффективных диаметров столкновений частиц из температурной зависимости вязкости. Из этих работ следует, что, несмотря на неоднозначность способов выбора эффективных диаметров, имеющиеся данные по температурной зависимости дают значения, использование которых в расчетах концентраций кластеров, дают хорошее согласование расчетов по фактору сжимаемости с экспериментом.

Апробация работы.

Основные положения и результаты докладывались на следующих научных конференциях: на X Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ–Казань, Россия, 2002 г., на Шестой международной конференции «Организация структур в открытых системах». Алматы, 2002 г., на 56 Республиканской научной конференции молодых учёных, магистрантов и студентов «Молодежь и наука в третьем тысячелетии».- Алматы, 22-23 апреля 2002 г., на 3-й Международной научной

конференции «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование», 1-3 октября 2003 г., Алматы, на Всероссийской научной конференции студентов физиков. (ВНКСФ–12). Новосибирск, 2006 г.

По теме исследования современную ситуацию можно охарактеризовать следующими образом. В настоящее время существует несколько моделей газового состояния, из которых наиболее динамичной является кластерная модель. Существование полимолекул, ассоциатов или кластеров в газах признается достаточно давно и во многих работах. Однако в них наличие кластеров не доведено до признания того, что их образование приводит к переменности числа молей в уравнениях состояния, к переменности числа элементов–переносчиков свойств в процессах переноса. При объяснении особенностей свойств плотных газов на молекулярном уровне часто изображаются множественные столкновения, когда в область столкновений входят более двух молекул. На рисунках 1 и 2 приведены примеры подобных моделей столкновений многих частиц [83].



Рисунок 1. Основные типы столкновений между тремя частицами [83]

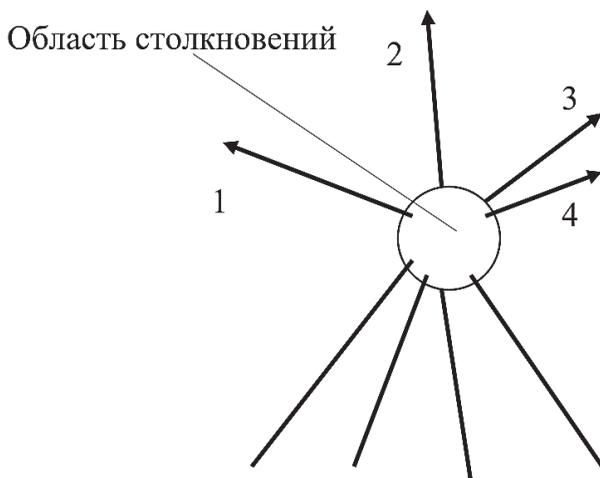


Рисунок 2. Основные типы столкновений между четырьмя частицами [83]

Как видно из рисунков 1, 2, всегда число вышедших из области столкновений молекул равно числу входящих, т. е. не учитывается возможность образования или распада кластеров. Но именно распад или образование кластеров приводит к изменению числа структурных элементов, что на макроуровне соответствует переменности числа молей.

В данной диссертации газ рассматривается как молекулярно-кластерная смесь с переменной молярной массой и числом молей, что позволило уточнить уравнение состояния и описать барическую зависимости вязкости плотных газов. Влияние кластеров ощущается на такой традиционной величине, как температура Бойля, т. е. температура, при которой при невысоких давлениях газ подчиняется уравнению состояния Менделеева-Клапейрона. Основная проблема заключается в необходимости уточнения механизма взаимодействия структурных элементов, который приводит к образованию кластеров.

*Ташимбетова А.Т., Буганова С.Н.,
Секенова А.У., Кушкаров Э.Ш.*

Монография

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КЛАСТЕРНЫХ ГАЗОВ:
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ КЛАСТЕРОВ
НА УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ
И ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ**

Подписано в печать 30.05.20. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,875. Тираж 550 экз.

Издательство ООО «СибАК»
630049, г. Новосибирск, Красный проспект, 165, оф. 4.
E-mail: mail@sibac.info

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии «Allprint»
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3.

16+