

Jacek Bzowski

Instytut Techniki Ciepłej
Politechniki Warszawskiej

WSPÓŁCZYNNIKI TRANSPORTOWE W GAZACH PROSTYCH I ICH MIESZANINACH Z UWZGLĘDNIENIEM DYSOCJACJI

W pracy omówiono metodę obliczania współczynników lepkości i dyfuzji dla gazów prostych i ich mieszanin binarnych w zakresach temperatury, w których koniecznym jest uwzględnienie dysocjacji gazów. Metoda obowiązuje przy umiarkowanych gęstościach gazów.

OZNACZENIA

- $C^{(6)}$ – współczynnik dyspersyjny
- D_i^T – współczynnik termodyfuzji
- D_{ij} – współczynnik dyfuzji
- D_{ij} – współczynnik dyfuzji binarnej
- g – waga statystyczna
- h – stała Plancka
- j – wektor strumienia gęstości masy
- k – stała Boltzmanna
- m – masa cząsteczki
- n – gęstość molowa
- p – ciśnienie
- r – wektor położenia
- T – temperatura
- T^* – temperatura bezwymiarowa
- V – wektor prędkości
- x – udział molowy
- X – wektor sił zewnętrznych
- α – współczynnik dipolowej polaryzowalności
- δ – funkcja Kroneckera

ε	–	parametr energetyczny potencjału oddziaływania
θ_d	–	charakterystyczna temp. dysocjacji
θ_r	–	charakterystyczna temp. rotacji
θ_w	–	charakterystyczna temp. wibracji
μ	–	masa molowa
ν	–	liczba składników mieszaniny
$\Omega_{ij}^{(l,s)*}$	–	całka zderzeniowa
ρ	–	gęstość
σ	–	parametr odległościowy potencjału oddziaływania

WSTĘP

W pracy [1] omówiono metodę wyznaczania współczynnika dyfuzji w mieszaninach wieloskładnikowych. Jak to zostało w niej podkreślone, jednym z ograniczeń stosowania opisaney metody była temperatura, w jakiej składniki mieszaniny zaczynają podlegać dysocjacji, co drastycznie zmienia jej skład. W niniejszym opracowaniu ograniczenie to zostało usunięte i omówione zostanie wyznaczanie współczynników lepkości i dyfuzji dla gazów prostych i ich mieszanin binarnych. Należy pamiętać, że gaz prosty w wyniku dysocjacji staje się mieszaniną binarną, natomiast mieszanina binarna może stać się mieszaniną czteroskładnikową.

W kolejnych paragrafach zostanie omówiona metoda wyznaczania składu dysocjującej mieszaniny, następnie przypomniane zostaną prawa kombinacyjne, oraz sposób wyznaczania współczynników dyfuzji i lepkości na podstawie uogólnionego prawa stanów odpowiednich.

1. DYSOCJACJA

Proces rozpadu cząsteczek na elementy składowe – dysocjacja – ma teoretycznie miejsce w każdej temperaturze (równoległe do procesu syntezy). Z uwagi jednak na wielkość stałej równowagi, w przypadku tej reakcji zakłada się na ogół, że w temperaturach rzędu temperatury pokojowej proces ten można pominać. Poczynając od temperatury ok. 1000 K (dla pewnych gazów niższej, dla szeregu – o wiele wyższej) dysocjacja zaczyna jednak istotnie wpływać na skład gazu. W wyniku tego procesu gaz prosty, który w temperaturach pokojowych był jednorodną mieszaniną cząstek dwuatomowych, staje się mieszaniną atomów i cząsteczek wzajemnie na siebie oddziałujących. Na wielkość współczynników dyfuzji i lepkości wpływać teraz będą: skład powstałej mieszaniny

oraz dodatkowo – w porównaniu z gazem nie dysocjującym – oddziaływania między atomami oraz między atomami i cząsteczkami.

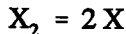
Wyznaczenie składu mieszaniny wymaga wykorzystania dodatkowo wielu parametrów fizycznych charakteryzujących atomy i cząsteczki. Po pierwsze niezbędne w celu określenia składu mieszaniny jest obliczenie stałej równowagi reakcji $K_p(T)$ w danej temperaturze dla wszystkich jej składników. Zgodnie z termodynamiką statystyczną stała ta wynosi

$$K_p(T) = \left(\frac{2\pi}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \left(\frac{m_a}{m_c} \right)^{3/2} \frac{g_a^2}{g_c} \frac{2\theta_r}{T} \left(1 - e^{-\frac{\theta_w}{T}} \right) e^{-\frac{\theta_d}{T}} \quad (1)$$

gdzie indeksy „a” i „c” odnoszą się odpowiednio do atomów i cząsteczek. Kolejne kroki rozpatrzone zostaną oddzielnie dla gazów prostych i dla ich mieszanin binarnych.

2. GAZY PROSTE

Dla gazu X reakcja dysocjacji



daje

$$K_p(T) = \frac{p_a^2}{p_c} \quad (2)$$

co wraz z relacją wynikającą z prawa Daltona:

$$p = p_a + p_c \quad (3)$$

pozwala na określenie składu mieszaniny w wyniku dysocjacji:

$$x_a = \frac{0,5 \left(-K_p + \sqrt{K_p(K_p + p)} \right)}{p} \quad (4)$$

oraz

$$x_c = 1 - x_a$$

3. MIESZANINY BINARNE

Dla mieszaniny składników gazowych X_1 i X_2 o składzie w temperaturze pokojowej x_{01} i x_{02} w zadanej temperaturze w układzie mogą wystąpić dwie jakościowo różne sytuacje:

- a) dysocjuje jedynie jeden ze składników,
 b) dysocjują oba składniki.

Ad a) Zakładając, że dysocjacji podlega składnik 1, ciśnienie jego atomów i cząsteczek można opisać równaniami:

$$K_{p_1}(T) = \frac{p_{a_1}^2}{p_{c_1}} \quad (6)$$

$$p_1 = p_{a_1} + p_{c_1} \quad (7)$$

ponadto:

$$p = p_1 + p_2 \quad (8)$$

a z bilansu cząstek:

$$\frac{x_{01}}{x_{02}} = \frac{p_{c_1} + 0,5p_{a_1}}{p_2} \quad (9)$$

po przekształceniach otrzymuje się równanie, którego rozwiązanie pozwala na określenie składu mieszaniny:

$$x_{a_1} = 0,5 \left\{ -(x_{01} + 0,5) K_p + \sqrt{K_p [(x_{01} + 0,5) K_p + x_{01} p]} \right\} \quad (10)$$

$$x_{c_1} = \frac{x_{a_1}^2 p}{K_p} \quad (11)$$

$$x_2 = 1 - x_{a_1} - x_{c_1} \quad (12)$$

Ad b) Dla obu składników analogicznie jak dla gazu pojedynczego, mamy

$$K_{p_1}(T) = \frac{p_{a_1}^2}{p_{c_1}} \quad (13)$$

$$p_1 = p_{a_1} + p_{c_1} \quad (14)$$

oraz

$$K_{p_2}(T) = \frac{p_{a_2}^2}{p_{c_2}} \quad (15)$$

$$p_2 = p_{a_2} + p_{c_2} \quad (16)$$

Układ ten zamykają dwa dodatkowe równania:

$$p = p_1 + p_2 \quad (17)$$

oraz wynikające z bilansu cząstek:

$$\frac{x_{01}}{x_{02}} = \frac{p_{c_1} + 0,5 p_{a_1}}{p_{c_2} + 0,5 p_{a_2}} \quad (18)$$

Powyższe równania po przekształceniach prowadzą do układu

$$\frac{x_{01}}{x_{02}} \frac{p_{a_2}^2}{K_{p_2}} - \frac{1}{K_{p_1}} p_{a_1}^2 + 0,5 \frac{x_{01}}{x_{02}} p_{a_2} - 0,5 p_{a_1} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{1}{K_{p_2}} p_{a_2}^2 + \frac{1}{K_{p_1}} p_{a_1}^2 + p_{a_2} + p_{a_1} = p \quad (20)$$

Układ ten pozwala na numeryczne wyznaczenie cząstkowych ciśnień atomowych, z których (wykorzystując stałe równowagi reakcji) wyznacza się ciśnienia cząstkowe cząsteczek, a stąd ostatecznie:

$$x_{a_1} = \frac{p_{a_1}}{p}, \quad x_{c_1} = \frac{p_{c_1}}{p} \quad (21)$$

$$x_{a_2} = \frac{p_{a_2}}{p}, \quad x_{c_2} = \frac{p_{c_2}}{p} \quad (22)$$

4. PRAWA KOMBINACYJNE

Wyznaczanie współczynników transportowych w mieszaninach gazowych wymaga znajomości parametrów oddziaływania między niepodobnymi cząsteczkami, czyli określenia tzw. praw kombinacyjnych. Bardzo dokładne prawa kombinacyjne dla potencjałów oddziaływania między gazami szlachetnymi zostały opracowane w [4] i rozszerzone na gazy cząsteczkowe w [5]. Omówione one zostały również w [1]. Należy jedynie przypomnieć, że w wyższych temperaturach, w których można mieć do czynienia z dysocjacją, maleje rola studni potencjału i własności oddziaływania są zdominowane przez efektywny potencjał odpychający, który przedstawiany jest w formie:

$$V(r) = V_0 \cdot \exp(-r/\rho) \quad (23)$$

gdzie V_0 i ρ są parametrami otrzymywanymi z eksperymentów dotyczących rozpraszania wysokoenergetycznych strumieni cząstek. Innymi słowy, parame-

try ε i σ są zastępowane w wysokich temperaturach przez V_0 i ρ i funkcjonalności oddziaływań są gładko ze sobą łączone dzięki zastosowaniu warunku równości drugich pochodnych. Potrzebne są więc prawa kombinacyjne umożliwiające ocenę mieszanych parametrów (V_0) i ρ_{12} używanych w wysokich temperaturach, tj. takich dla których $T > 10$. Najlepsze osiągalne obecnie prawa kombinacyjne są oparte na modelu opracowanym w [4,5] i uściślone w [6]:

$$\rho_{12} = 0,5(\rho_1 + \rho_2) \quad (24)$$

$$\left[\frac{(V_0)_{12}}{\rho_{12}} \right]^{2\rho_{12}} = \left[\frac{(V_0)_1}{\rho_1} \right]^{\rho_1} \left[\frac{(V_0)_2}{\rho_2} \right]^{\rho_2} \quad (25)$$

5. WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI

Wykorzystując formalizm matematyczny kinetycznej teorii i pomijając wpływ wewnętrznych stopni swobody przy założeniach omówionych w [1], otrzymuje się następującą zależność na współczynnik dyfuzji w mieszaninach:

$$D_{ij} = \frac{1}{\mu_j} \left(\sum_k x_k \mu_k \right) \frac{K^{ji} - K^{ii}}{|K|} \quad (26)$$

w której K stanowi macierz o wymiarach $v \times v$ o wyrazach:

$$K_{ij} = \left(\frac{x_i}{D_{ij}} + \frac{\mu_j}{\mu_i} \sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}} \right) (1 - \delta_{ij}) \quad (27)$$

$|K|$ jest jej wyznacznikiem, a K^{ij} są jej minorami rzędu $v - 1$.

Tak więc, współczynniki dyfuzji w mieszaninie wieloskładnikowej są funkcją jej składu oraz wyrażają się poprzez współczynniki dyfuzji binarnej wszystkich par składników występujących w mieszaninie, które zgodnie z [4] można obliczyć z następującej równości:

$$D_{ij} = \frac{3}{8} \left[\frac{k^3 T^3 (m_i + m_j)}{2 \pi m_i m_j} \right]^{1/2} \frac{(1 + \Delta_{ij})}{p \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(1,1)*} (T_{ij}^*)} \quad (28)$$

Równanie to obowiązuje przy niezbyt wysokich gęstościach gazu. Zależność od składu mieszaniny ukryta jest we współczynniku Δ_{ij} , który jest bardzo skomplikowaną funkcją różnych całek zderzeniowych. Z uwagi na jego niewielką wartość można stosować następującą formułę przybliżoną:

$$\Delta_{ij} \approx 1,3 \left(6C_{ij}^* - 5 \right)^2 \frac{a_{ij} x_{ij}}{1 + b_{ij} x} \quad (29a)$$

w której:

$$C_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(1,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}} = 1 + \frac{T_{ij}^*}{3} \frac{d \ln \Omega_{ij}^{(1,1)*}}{dT_{ij}^*} \quad (29b)$$

$$a_{ij} = \frac{2^{0,5}}{8 \left(1 + 1,8 \frac{m_j}{m_i} \right)^2} \frac{\Omega_{ij}^{(1,1)*} (T_{ij}^*)}{\Omega_{jj}^{(2,2)*} (T_j^*)} \quad (29c)$$

$$b_{ij} = 10 a_{ij} \left[1 + 1,8 \frac{m_j}{m_i} + 3 \left(\frac{m_j}{m_i} \right)^2 \right] - 1 \quad (29d)$$

$$x_{ij} = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \quad (29e)$$

(indeks *i* odpowiada cięższemu, a *j* – lżejszemu składnikowi w parze *i-j*). T_{ij}^* jest temperaturą bezwymiarową wyznaczoną dla potencjału oddziaływania między molekułami rodzaju *i* i *j*, tzn. $T_{ij}^* = kT/\epsilon_{ij}$.

Wyznaczanie parametrów oddziaływania energetycznego ϵ_{ij} i odległościowego σ_{ij} dla cząsteczek niepodobnych, tj. tzw. prawa kombinacyjne, zostały omówione między innymi w [1].

6. WSPÓŁCZYNNIK LEPKOŚCI

Lepkość w gazach prostych wyznaczamy z następującej zależności [7]:

$$\eta = \frac{5}{16} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{f_\eta}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (30)$$

gdzie

$$f_\eta = 1 + \frac{3}{196} (8E^* - 7)^2 \quad (31a)$$

$$E^* = 1 + \frac{T^*}{4} \frac{d \ln \Omega^{(2,2)*}}{dT^*} \quad (31b)$$

Dla binarnych i wieloskładnikowych mieszanin lepkość określamy z następujących relacji:

$$\eta_{\text{mix}} = \frac{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1v} & x_1 \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2v} & x_2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ H_{v1} & H_{v2} & \dots & H_{vv} & x_v \\ x_1 & x_2 & \dots & x_v & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1v} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2v} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{v1} & H_{v2} & \dots & H_{vv} \end{vmatrix}} \quad (32)$$

w której:

$$H_{ii} = \frac{x_i^2}{\eta_i} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^v \frac{2x_i x_k}{\eta_{ik}} \frac{m_i m_k}{(m_i + m_k)^2} \left(\frac{5}{3A_{ik}^*} + \frac{m_k}{m_i} \right) \quad (33a)$$

$$H_{ij} = -\frac{2x_i x_j}{\eta_{ij}} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \left(\frac{5}{3A_{ij}^*} - 1 \right), \quad i \neq j \quad (33b)$$

$$\eta_{ij} = \frac{5}{16} \left[\left(\frac{2m_i m_j}{m_i + m_j} \right) \frac{kT}{\pi} \right]^{1/2} \frac{1}{\sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{(2,2)*} (T_{ij}^*)} \quad (33c)$$

7. CAŁKI ZDERZENIOWE

Całki zderzeniowe można wyznaczyć z następujących związków [6]:

$$\Omega^{(1,1)*} = \exp \left[0,295\,402 - 0,510\,069 \ln T^* + 0,189\,395 (\ln T^*)^2 + \right. \\ \left. - 0,045\,427 (\ln T^*)^3 + 0,003\,792\,8 (\ln T^*)^4 \right] \quad (34)$$

$$\Omega^{(2,2)*} = \exp \left[0,466\,41 - 0,569\,91 \ln T^* + 0,195\,91 (\ln T^*)^2 + \right. \\ \left. - 0,038\,79 (\ln T^*)^3 + 0,002\,59\,8 (\ln T^*)^4 \right] \quad (35)$$

Obowiązują one dla szeregu gazów molekularnych w przedziale temperatury $1 < T^* < 10$. Wyrażenia obowiązujące w temperaturze $T^* > 10$ podane są poniżej:

$$\Omega^{(2,2)*} = (\rho^* \alpha)^2 \left[1,04 + a_1 (\ln T^*)^{-1} + a_2 (\ln T^*)^{-2} + a_3 (\ln T^*)^{-3} + a_4 (\ln T^*)^{-4} \right] \quad (36)$$

gdzie:

$$a_1 = 0$$

$$a_2 = -33,0838 + (\alpha_{10} \rho^*)^{-2} \left[20,0862 + \frac{72,1059}{\alpha_{10}} + \left(\frac{8,27648}{\alpha_{10}} \right)^2 \right] \quad (37a)$$

$$a_3 = 101,571 - (\alpha_{10} \rho^*)^{-2} \left[56,4472 + \frac{286,393}{\alpha_{10}} + \left(\frac{17,761}{\alpha_{10}} \right)^2 \right] \quad (37b)$$

$$a_4 = -87,7036 + (\alpha_{10} \rho^*)^{-2} \left[46,313 + \frac{277,146}{\alpha_{10}} + \left(\frac{19,0573}{\alpha_{10}} \right)^2 \right] \quad (37c)$$

$$\alpha_{10} = \ln(V_0/10), \text{ tj. wartość } \alpha = \ln(V_0/T^*) \text{ w punkcie } T^* = 10 \quad (37d)$$

$$\Omega^{(4,1)*} = (\rho^* \alpha)^2 \left[0,89 + b_2 (T^*)^{-2} + b_4 (T^*)^{-4} + b_6 (T^*)^{-6} \right] \quad (38)$$

gdzie:

$$b_2 = -267 + (\alpha_{10} \rho^*)^{-2} \left[201,57 + \frac{174,672}{\alpha_{10}} + \left(\frac{7,36916}{\alpha_{10}} \right)^2 \right] \quad (39a)$$

$$b_4 = 26700 - (\alpha_{10} \rho^*)^{-2} \left[19,2265 + \frac{27,6938}{\alpha_{10}} + \left(\frac{3,29559}{\alpha_{10}} \right)^2 \right] 10^3 \quad (39b)$$

$$b_6 = -890000 + (\alpha_{10} \rho^*)^{-2} \left[6,31013 + \frac{10,22660}{\alpha_{10}} + \left(\frac{2,33033}{\alpha_{10}} \right)^2 \right] 10^5 \quad (39c)$$

$$A^* = \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}}$$

BIBLIOGRAFIA

1. J. Bzowski: *Współczynniki transportowe w gazach prostych i ich mieszaninach. Dyfuzja w mieszaninach wieloskładnikowych*. BITC PW 82 (w druku).
2. J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, R.B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. NY 1954.
3. J.H. Ferziger, H.G. Kaper: *Mathematical Theory of Transport processes in Gases*. Amsterdam, London 1972.
4. T.L. Gilbert, J. Chem. Phys. **49** (1968), 2640.
5. T.L. Gilbert, O.C. Simpson, M.A. Williamson, J. Chem. Phys. **63** (1975), 4061.
6. F.T. Smith, Phys. Rev. **A5** (1972), 1708.
7. J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason i F.J. Uribe, J. Phys. Chem. Ref. Data, **19** (1990), 1179.
8. K.T. Tang, J.P. Toennies, Z. Phys. **D1** (1986), 91.
9. J. Bzowski, E.A. Mason i J. Kestin, Int. J. Therm., **9** (1988), 131.
10. A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, J. Phys. Chem. Ref. Data, **16** (1987), 45.

**TRANSPORT PROPERTIES OF GASES AND THEIR MIXTURES
WITH REGARD TO DISSOCIATION****Summary**

This paper describes the method of calculation of the diffusion and viscosity coefficients for simple gases and their binary mixtures at low densities in the temperature region where dissociation is possible.

**ТРАНСПОРТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
С УЧЕТОМ ДИССОЦИАЦИИ****Краткое содержание**

В работе обсуждался метод вычисления коэффициентов диффузии и вязкости для газов и их бинарных смесей при низкой плотности с учетом диссоциации. Метод применяется при умеренных плотностях газов.