

Jacek Bzowski

Instytut Techniki Ciepłej

WSPÓŁCZYNNIKI TRANSPORTOWE W GAZACH PROSTYCH I ICH MIESZANINACH. DYFUZJA W MIESZANINACH WIELOSKŁADNIKOWYCH

W pracy omówiono metodę obliczania współczynników dyfuzji w mieszaninach gazowych wieloskładnikowych przy umiarkowanych gęstościach. Przedstawiono sposób wyznaczania parametrów potencjału oddziaływania między niepodobnymi cząsteczkami w mieszaninie. **Podano** wyrażenia na całki zderzeniowe dla wybranych gazów molekularnych oraz przykładowe **wyniki** obliczeń.

OZNACZENIA

- $C^{(6)}$** – współczynnik dyspersyjny
- D_1^T** – współczynnik termodyfuzji
- D_{ij}** – współczynnik dyfuzji
- D_{ij}^b** – współczynnik dyfuzji binarnej
- 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
- ϵ** – współczynnik dipolowej polaryzowalności
- δ** – funkcja Kroneckera

- ε – parametr energetyczny potencjału
 μ – masa molowa
 ν – liczba składników mieszaniny
 $\Omega_{ij}^{(l,s)*}$ – całka zderzeniowa
 ρ – gęstość
 σ – parametr odległościowy potencjału

WSTĘP

Dyfuzja to transport masy z jednego obszaru do drugiego w ramach jednej fazy przy braku ruchów konwekcyjnych. Dla mieszaniny binarnej przy istniejącym gradencie koncentracji składników dyfuzja molekularna opisana jest następującym układem równań:

$$J_i = -n D_{ij} \nabla x_i, \quad i, j = 1, 2 \quad (1)$$

Gęstości strumieni dyfuzyjnych odpowiednio J_1 i J_2 wyrażone są w cząsteczkach/m²·s, całkowita gęstość molowa wynosi n , a gradient koncentracji określony jest poprzez udziały molowe x_1 i x_2 . Równania powyższe są spełnione jedynie przy dodatkowym warunku, że strumień wypadkowy jest równy zeru, tj. $J_1 + J_2 = 0$. Jeżeli strumień wypadkowy nie jest równy zeru, wtedy powyższe równania obowiązują jedynie w ruchomym układzie współrzędnych poruszającym się z prędkością równą $(J_1 + J_2)/n$. Współczynniki dyfuzji D_{12} i D_{21} są dodatnimi stałymi wyrażonymi w m²/s. Z warunku zerowania się strumienia wypadkowego oraz z warunku, że $x_1 + x_2 = 1$, wynika, że $D_{12} = D_{21}$ i stąd dyfuzję w mieszaninach binarnych charakteryzuje jeden współczynnik dyfuzji. Ścisłe mówiąc, dyfuzja cząsteczek nie może wystąpić, jeżeli jednocześnie spełnione są oba warunki: zerowanie się strumienia wypadkowego i gradientu ciśnienia. Jeżeli ciśnienie jest wyrównane, wtedy w ogólności różne rodzaje cząstek mają różne strumienie, a stąd strumień wypadkowy nie równa się zeru. Natomiast, jeżeli strumień wypadkowy rzeczywiście jest równy zeru, w układzie musi wystąpić niewielki gradient ciśnienia wyrównujący strumienie poszczególnych składników. Przykładowo, w układzie zamkniętym różnica między strumieniami składników zaburza całkowitą gęstość liczbową i prowadzi do wzrostu ciśnienia z jednej strony i jego spadku z drugiej, aż do momentu kiedy wynikowy gradient ciśnienia spowoduje zmniejszenie się strumienia wypadkowego do zera. Gradienty ciśnienia występujące w mieszaninach gazowych podczas dyfuzji są niezwykle małe i praktycznie niemierzalne i stąd w równaniach strumieni dyfuzyjnych składniki proporcjonalne do gradientów ciśnienia mogą być pominięte. Cały efekt istniejącego gradientu ciśnienia sprowadza się do nieznacznej modyfikacji wypadkowego strumienia dyfuzyjnego i ten ostatni składnik powinien być do tych równań bezpośrednio wprowadzony.

Uogólnienie równań (1) na przypadek niezerowego strumienia wypadkowego przedstawia się następująco:

$$\mathbf{J}_i = -nD_{ij}\nabla x_i + x_i\mathbf{J}, \quad i, j = 1, 2 \quad (2)$$

gdzie strumień wypadkowy $\mathbf{J}_i = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$. Równania (2) definiują współczynnik dyfuzji w stacjonarnym układzie współrzędnych. Podobnie jak poprzednio można wykazać, że $D_{12} = D_{21}$. Przedstawione równania mają zastosowanie do dowolnego płynu (zarówno do cieczy, jak i do gazów) i obowiązują przy dowolnej zależności współczynnika dyfuzji od składu mieszaniny, ciśnienia i temperatury. W mieszaninach o niezbyt dużej gęstości wpływ ciśnienia i składu jest szczególnie prosty – współczynnik dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia i jedynie nieznacznie zależny od składu, natomiast wpływ temperatury jest bardziej skomplikowany.

1. MIESZANINY WIELOSŁADNIKOWE

Zgodnie z kinetyczną teorią dla v -składnikowej mieszaniny gazów wektor strumienia gęstości masy wyraża się następującą zależnością [1]:

$$\mathbf{j}_i = n_i m_i \mathbf{V}_i = \frac{n^2}{\rho} \sum_{j=1}^v m_i m_j D_{ij} \mathbf{d}_j - D_i^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}}, \quad i = 1, 2, \dots, v \quad (3)$$

w której:

$$\mathbf{d}_j = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{n_j}{n} \right) + \left(\frac{n_j}{n} - \frac{n_j m_j}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial \mathbf{r}} - \left(\frac{n_j m_j}{p \rho} \right) \left(\frac{\rho}{m_j} \mathbf{X}_j - \sum_{k=1}^v n_k \mathbf{X}_k \right) \quad (4)$$

Według powyższych relacji pojawienie się strumienia masy i -tego składnika w mieszaninie wieloskładnikowej może być wywołane czterema różnymi przyczynami, a mianowicie:

a) istnieniem w gazie gradientu gęstości tego składnika – sytuacja taka opisywana jest w elementarnej teorii kinetycznej gazu jedno- i dwuskładnikowego;

b) istnieniem gradientu ciśnienia – występuje on w ultrawirówkach, gdzie mamy do czynienia z siłami odśrodkowymi lub na przykład w zjawiskach przeciągających w ziemskiej atmosferze;

c) oddziaływaniem sił zewnętrznych na pewne składniki mieszaniny gazowej – ma to miejsce przykładowo w plazmie umieszczonej w polu elektrycznym (składnik i -ty musi być obdarzony ładunkiem);

d) istnieniem w gazie gradientu temperatury wywołującego dyfuzję termiczną (termodyfuzję).

W dalszej części niniejszego opracowania zajęto się sposobem obliczenia współczynników dyfuzji D_{ij} w mieszaninach gazów molekularnych przy istnieniu gradientu gęstości składników. Wykorzystując formalizm matematyczny kinetycznej teorii i pomijając wpływ wewnętrznych stopni swobody otrzymuje się następującą zależność na współczynnik dyfuzji w takich mieszaninach:

$$D_{ij} = \frac{1}{\mu_j} \left(\sum_k x_k \mu_k \right) \frac{K^{ij} - K^{ii}}{|K|} \quad (5)$$

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

$$K_{ij} = \left(\frac{x_i}{D_{ij}} + \frac{\mu_j}{\mu_i} \sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}} \right) (1 - \delta_{ij}) \quad (6)$$

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

Przykładowo – dla trzech składników w mieszaninie – współczynnik dyfuzji dla pary składników 1 i 2 wyraża się następująco:

$$D_{12} = D_{12} \left[1 + \frac{x_3 \left(\frac{\mu_3}{\mu_2} D_{13} - D_{12} \right)}{x_1 D_{23} + x_2 D_{13} + x_3 D_{12}} \right] \quad (7)$$

i analogicznie dla pozostałych par składników w mieszaninie z odpowiednią zmianą indeksów.

Tak więc, współczynniki dyfuzji w mieszaninie wieloskładnikowej są funkcją jej składu i wyrażają się przez współczynniki dyfuzji binarnej wszystkich par składników występujących w mieszaninie, które zgodnie z [3] można obliczyć z następującej równości:

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

Równanie to obowiązuje przy niezbyt wysokiej gęstości gazu i eksponuje wspomnianą wcześniej zależność od odwrotności ciśnienia. Zależność od składu mieszaniny ukryta jest we współczynniku Δ_{ij} , który w ogólności jest bardzo skomplikowaną funkcją różnych całek zderzeniowych. Z uwagi na jego niewielką wartość można stosować następującą formułę przybliżoną:

$$\Delta_{ij} \approx 1,3 \left(6C_{ij}^* - 5 \right)^2 \frac{a_{ij} x_{ij}}{1 + b_{ij} x_{ij}} \quad (9a)$$

w której:

$$C_{ij}^* = \frac{\Omega_{ij}^{(1,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}} = 1 + \frac{T_{ij}^*}{3} \frac{d \ln \Omega_{ij}^{(1,1)*}}{dT_{ij}^*} \quad (9b)$$

$$a_{ij} = \frac{\sqrt{2}}{8 \left[1 + (1,8 m_j / m_i) \right]^2} \frac{\Omega_{ij}^{(1,1)*}(T_{ij}^*)}{\Omega_{jj}^{(2,2)*}(T_j^*)} \quad (9c)$$

$$b_{ij} = 10 a_{ij} \left[1 + \frac{1,8 m_j}{m_i} + 3 \left(\frac{m_j}{m_i} \right)^2 \right] - 1 \quad (9d)$$

$$x_{ij} = \frac{x_i}{x_i + x_j} \quad (9e)$$

Indeks i odpowiada cięższemu, 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 omówione zostały w następnym paragrafie.

2. PARAMETRY ODDZIAŁYWANIA W MIESZANINACH GAZOWYCH

Wyznaczenie szeregu współczynników transportowych – w tym współczynnika dyfuzji 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]. Te ostatnie nie pretendują do opisu całej, anizotropowej krzywej funkcji potencjału, ale umożliwiają określenie efektywnych, sferycznych parametrów ϵ_{ij} i σ_{ij} odpowiadających za oddziaływanie w obszarze studni potencjału. Parametry te całkowicie wystarczają przy zastosowaniu prawa stanów odpowiednich do wyznaczenia całek zderzeniowych w dostatecznie szerokim zakresie temperatur. Wymagana jest jedynie znajomość czterech parametrów związanych z poszczególnymi cząsteczkami: mianowicie potrzebna jest znajomość parametrów ϵ i σ , współczynnika dipolowej polaryzalności α oraz współczynnika dyspersji $C^{(6)}$ opisującego przyciąganie dalekiego zasięgu. Dokładne wartości α i $C^{(6)}$ znane są niezależnie z eksperymentów i z obliczeń. Prawo kombinacyjne dla ϵ_{ij} i σ_{ij} otrzymywane jest następująco. Po pierwsze wyznaczane są tzw. średnice sztywnego rdzenia cząsteczek a_i dla każdego gazu będącego składnikiem mieszaniny:

$$a_i = \sigma_i \left[1 - \left(\frac{C_i^*}{2,2} \right)^{1/6} \right] \quad (10)$$

gdzie $C_i^* \equiv C_i^{(6)} / \varepsilon_i \sigma_i^6$. Jeżeli zdarzy się, że C_i^* jest większe od 2,2, wtedy zakłada się, że a_i jest zerem. Następnie wyznaczana jest średnica oddziaływania rdzeni, jako średnia arytmetyczna:

$$a_{ij} = 0,5(a_i + a_j) \quad (11)$$

Ta średnica sztywnego rdzenia charakteryzuje oddziaływanie między różnymi cząsteczkami.

Następnie wartość σ_{ij} obliczana jest z następującego wyrażenia:

$$\sigma_{ij} - a_{ij} = 0,5[(\sigma_i - a_i) + (\sigma_j - a_j)] \left\{ 1 + 0,5 \left[\ln(\sigma_{ij} - a_{ij}) - \frac{1}{7} \ln E \right] \right\} \quad (12)$$

gdzie

$$\begin{aligned} \ln E = & 0,5 \ln(\varepsilon_i \varepsilon_j) + 3 \ln(\sigma_i - a_i)(\sigma_j - a_j) - \frac{(\sigma_i - a_i)}{(\sigma_i - a_i) + (\sigma_j - a_j)} \ln \left(\frac{\varepsilon_i}{(\sigma_i - a_i)} \right) + \\ & - \frac{(\sigma_j - a_j)}{(\sigma_i - a_i) + (\sigma_j - a_j)} \ln \left(\frac{\varepsilon_j}{(\sigma_j - a_j)} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

Chociaż równanie (12) wydaje się skomplikowane, jest proste w zastosowaniu, gdyż współczynnik w nawiasach klamrowych jest bardzo bliski jedności, co daje szybką zbieżność przy iteracyjnym wyznaczaniu σ_{ij} . W pierwszym przybliżeniu, przy założeniu, że średnice sztywnego rdzenia równe są zeru oraz że wyrażenie w nawiasach jest równe jedności, otrzymujemy z (12) znane wcześniej prawo średniej arytmetycznej, $\sigma_{ij} = 0,5(\sigma_i + \sigma_j)$. Prawo kombinacyjne dla ε_{ij} wymaga znajomości $C_{ij}^{(6)}$. Chociaż eksperymentalne wartości $C_{ij}^{(6)}$ są często znane bezpośrednio, łatwiej jest użyć następującego, dobrze sprawdzonego prawa kombinacyjnego:

$$\frac{\alpha_i \alpha_j}{C_{ij}^{(6)}} = 0,5 \left[\frac{\alpha_i^2}{C_i^{(6)}} + \frac{\alpha_j^2}{C_j^{(6)}} \right] \quad (14)$$

Po obliczeniu $C_{ij}^{(6)}$ wartość ε_{ij} wyznaczamy z wyrażenia

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \left[\frac{(\sigma_i - a_i)^3 (\sigma_j - a_j)^3}{(\sigma_{ij} - a_{ij})^6} \right] \frac{C_{ij}^{(6)}}{(C_i^{(6)} C_j^{(6)})^{1/2}} \quad (15)$$

Pierwszy czynnik po prawej stronie reprezentuje dobrze znane prawo średniej geometrycznej, $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}$, a pozostałe to współczynniki korekcyjne. Wprowadzenie parametrów związanych ze sztywnym rdzeniem znacznie bardziej wpływa na ε_{ij} (zmiany do 10%) niż na σ_{ij} (zmiany rzędu 1%).

Przy wysokiej temperaturze rola studni potencjału zanika i dominującą rolę zaczyna odgrywać efektywny sferyczny potencjał przyciągający, który można zapisać w postaci:

$$V(r) = V_0 \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad (16)$$

gdzie V_0 i ρ są parametrami otrzymywanymi z eksperymentów związanych z rozpraszaniem wysokoenergetycznych strumieni cząsteczek. Potencjał w formie równania (16) zaczyna odgrywać rolę w temperaturze T^* powyżej 10 i prawa kombinacyjne parametrów ε_{ij} i σ_{ij} nie będą tu omawiane.

3. CAŁKI ZDERZENIOWE

Całki zderzeniowe występujące w równaniach (8) i (9) można wyznaczyć z następujących relacji [6]:

$$\Omega^{(1,1)*} = \exp\left[0,295\,402 - 0,510\,069 \ln T^* + 0,189\,395 (\ln T^*)^2 + \right. \\ \left. - 0,045\,427 (\ln T^*)^3 + 0,003\,792\,8 (\ln T^*)^4\right] \quad (17)$$

$$\Omega^{(2,2)*} = \exp\left[0,466\,41 - 0,569\,91 \ln T^* + 0,195\,91 (\ln T^*)^2 + \right. \\ \left. - 0,038\,79 (\ln T^*)^3 + 0,002\,59 (\ln T^*)^4\right] \quad (18)$$

Obowiązują one dla szeregu gazów molekularnych w przedziale temperatury $1 < T^* < 10$. Wyrażenia obowiązujące w temperaturze $T^* > 10$ oraz dla gazów szlachetnych w temperaturze $T^* < 1$ można znaleźć w [6].

4. WYBRANE GAZY MOLEKULARNE. WNIOSKI

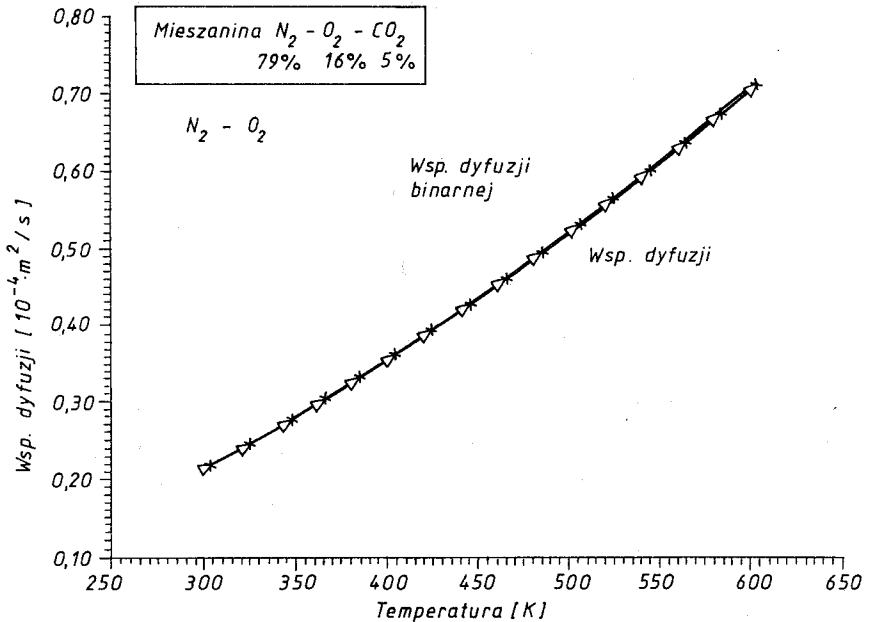
W tabeli 1 podano na podstawie [6] przykładowe wartości parametrów koniecznych do obliczenia współczynników dyfuzji dla wybranych gazów molekularnych, a na rys. 1 – 9 przedstawiono przykładowe wyniki obliczeń. Obejmują one porównanie współczynnika dyfuzji binarnej D_{ij} i współczynnika D_{ij} dla wszystkich par składników mieszaniny trójskładnikowej o składzie objętościowym: N_2 – 79%, O_2 – 16% i CO – 5% oraz mieszaniny czteroskładnikowej: N_2 – 80%, O_2 – 5%, CO – 2% i CO_2 – 13% pod ciśnieniem $1,0139 \cdot 10^5$ Pa.

Nasuwa się z nich jeden istotny wniosek, że w wielu przypadkach współczynniki D_{ij} i D_{ji} różnią się od siebie bardzo nieznacznie. Opierając się na tym stwierdzeniu, można uznać również, że błąd oszacowania współczynników dyfuzji w mieszaninach wieloskładnikowych jest rzędu błędu współczynników

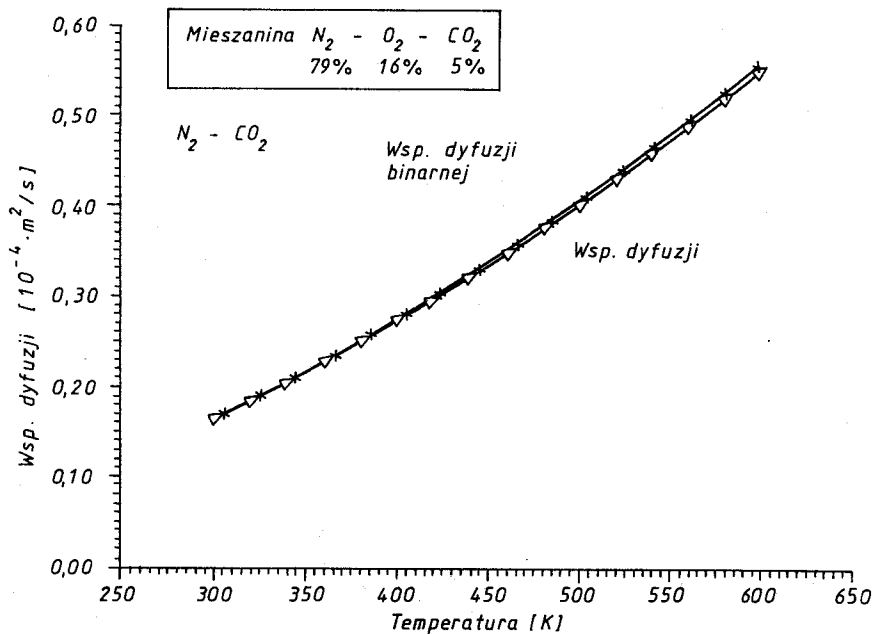
Tabela 1

Gaz	ε/k	σ	$C^{(6)*}$	α/σ^3	a
—	K	nm	—	—	nm
N ₂	98,4	0,3652	2,18	0,0357	0,0006
O ₂	121,1	0,3407	2,27	0,0397	0,0000
CO	98,4	0,3652	2,63	0,0404	0,0000
CO ₂	245,3	0,3769	1,86	0,0547	0,0094

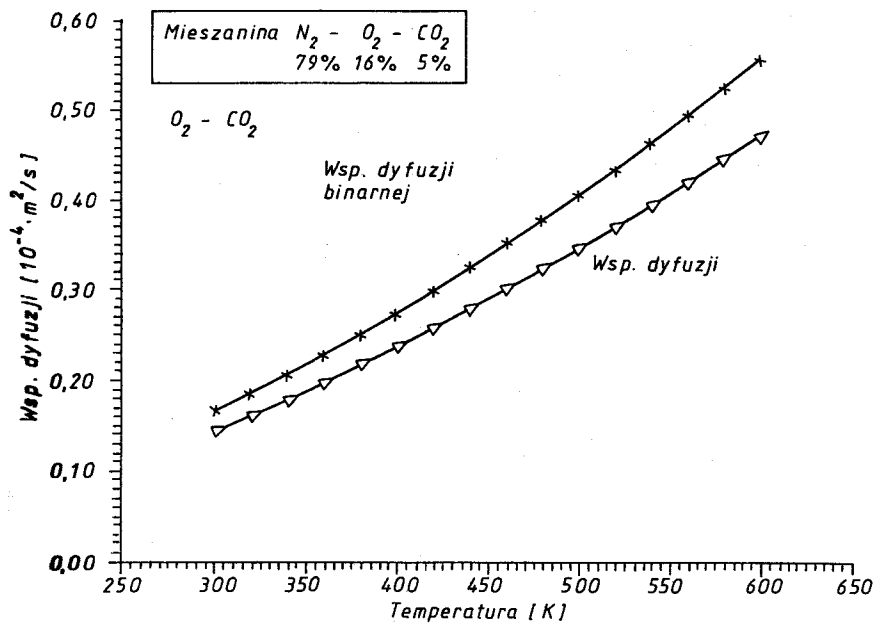
dla mieszanin binarnych. Ten ostatni, na podstawie szerokiego materiału eksperymentalnego został oszacowany na nie przekraczający 5%, gdyż taki jest również rozrzut pomiędzy danymi eksperymentalnymi podawanymi przez różnych badaczy.



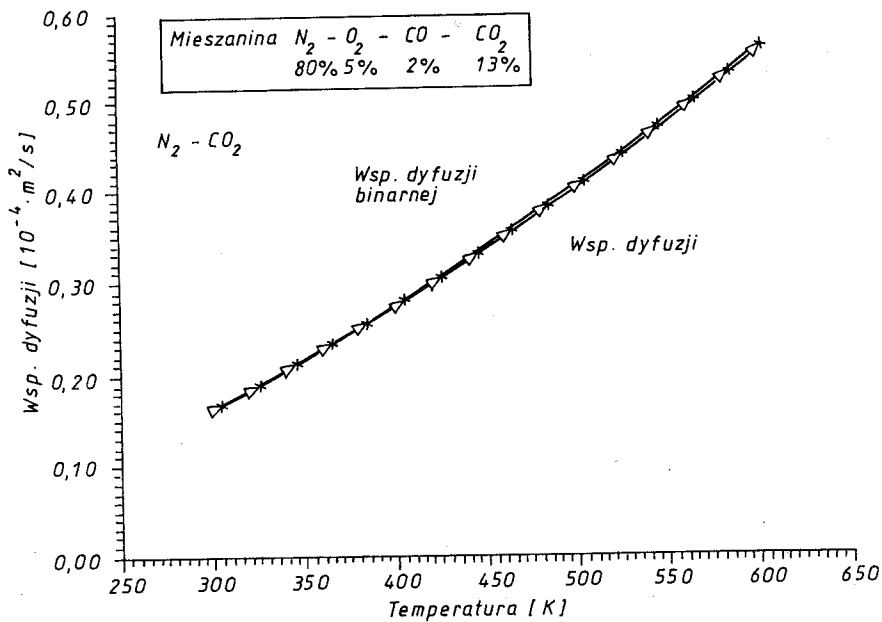
Rys. 1



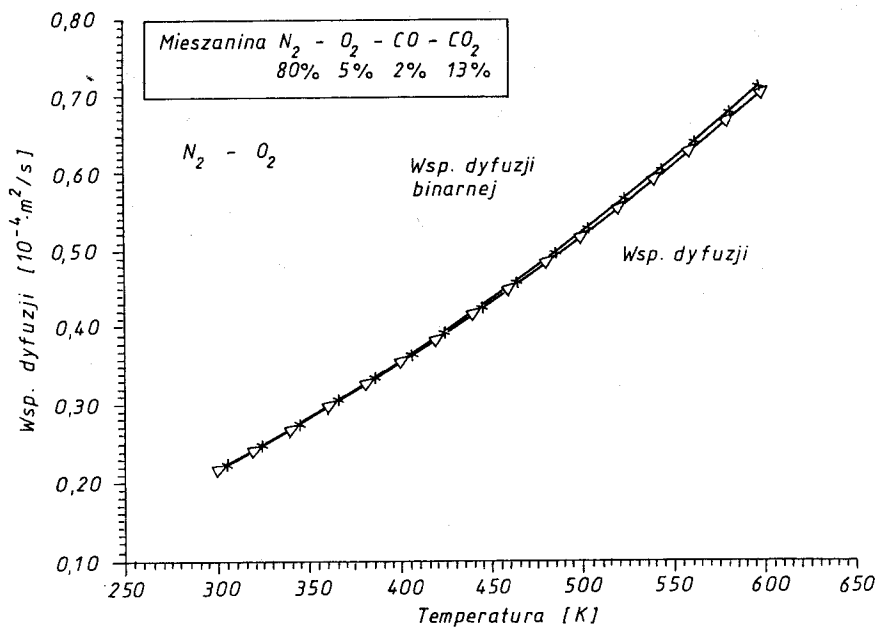
Rys. 2



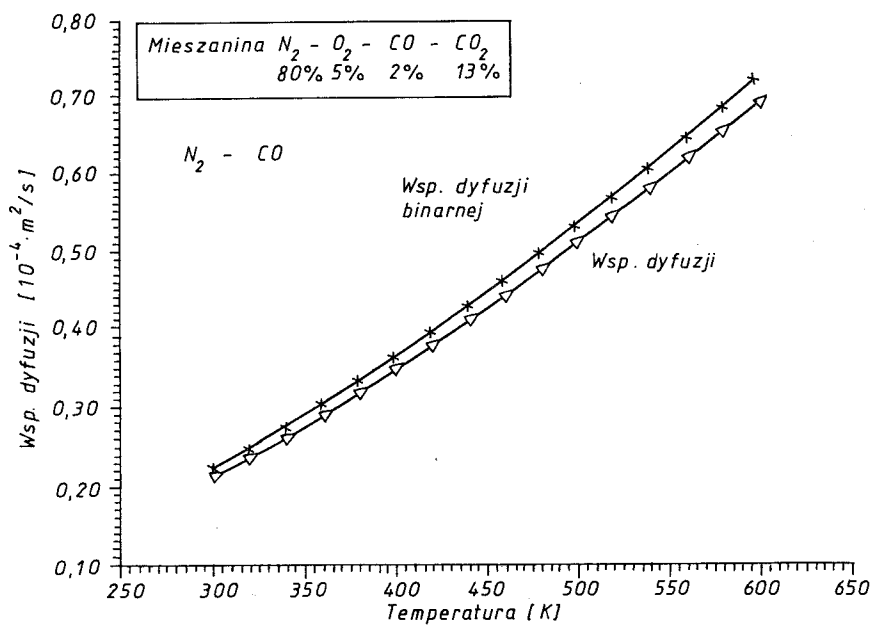
Rys. 3



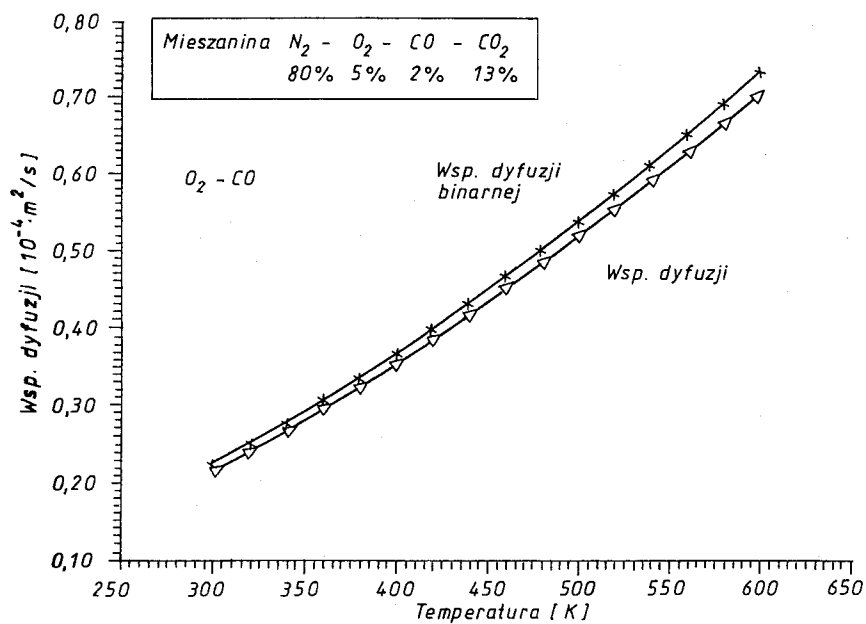
Rys. 4



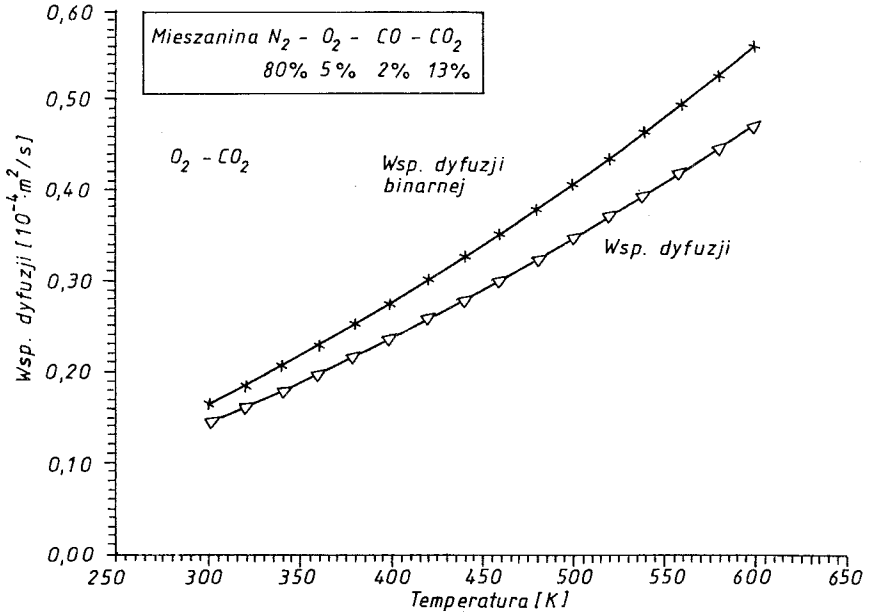
Rys. 5



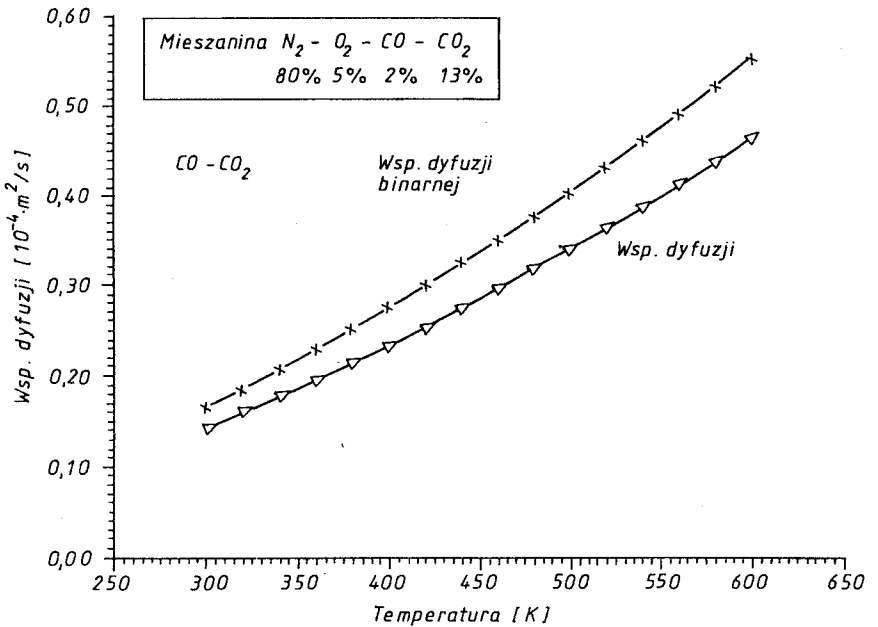
Rys. 6



Rys. 7



Rys. 8



Rys. 9

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, R.B. Bird: *Molecular Theory of Gases and Liquids*. NY 1954.
- [2] J.H. Ferziger, H.G. Kaper: *Mathematical Theory of Transport Processes in Gases*. Amsterdam, London 1972.
- [3] J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, F.J. Uribe, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, t. 19, 1179 (1990).
- [4] K.T. Tang, J.P. Toennies, *Z. Phys.*, t. D1, 91 (1986).
- [5] J. Bzowski, E.A. Mason, J. Kestin, *Int.J.Therm.*, t. 9, 131 (1988).
- [6] A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin, E.A. Mason, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, t. 16, 45 (1987).

**TRANSPORT PROPERTIES OF GASES AND THEIR MIXTURES
DIFFUSION IN THE MULTICOMPONENT GAS MIXTURES**

Summary

This paper describes the method of calculation of the diffusion coefficients for multicomponent gas mixtures at low density. The way of determining the parameters of intermolecular potential for unlike molecules has been shown. Collision integrals for several gases as well as examples of calculations have also been presented.

**ТРАНСПОРТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ГАЗАХ И ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ
ДИФФУЗИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЯХ**

Краткое содержание

В работе обсужден метод вычисления коэффициентов диффузии в многокомпонентных газовых смесях при низкой плотности. Описан метод определения параметров межмолекулярного потенциала для непохожих молекул в смеси. Представлены выражения на сталкивающиеся интегралы для избранных молекулярных газов и примеры результатов вычисления.