

В.П. Кочанов, В.И. Стариков

Расчет и алгебраическая аппроксимация коэффициентов диффузии и вязкости полярных газов как функций температуры и параметров потенциала Штокмайера

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 8.08.2001 г.

Интегралы столкновений газовой кинетики, определяющие величины коэффициентов диффузии и вязкости, рассчитаны как функции безразмерных температуры и энергии диполь-дипольного взаимодействия. Построены алгебраические аппроксимации коэффициентов вязкости и диффузии полярных газов, средняя погрешность которых составляет 0,5%. Исходя из экспериментальных данных по зависимости вязкости водяного пара от температуры с использованием произведенной аппроксимации коэффициента вязкости, определены параметры потенциала Леннарда-Джонса (12 – 6) для взаимодействия $H_2O - H_2O$.

Введение

В работе [1] изложена схема и проведены расчеты транспортных коэффициентов полярных (а как частный случай и неполярных) газов на основе классических расчетов сечений рассеяния, исходя из потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса, дополненного диполь-дипольным взаимодействием (потенциал Штокмайера). Модель [1] дает удовлетворительное количественное описание экспериментов, и ее основным достоинством является возможность определения параметров потенциала Леннарда-Джонса на основе экспериментальных зависимостей коэффициентов вязкости и диффузии от температуры газа. Рассчитанные в [1] таблицы интегралов столкновений кинетической теории Больцмана, определяющих транспортные коэффициенты, полностью приводятся в монографиях [2, 3]. Вместе с тем табличная форма представления зависимостей интегралов столкновений от приведенных температур и величин дипольных моментов неудобна с точки зрения решения обратной задачи по восстановлению потенциала. Так, в [1] для этой цели применялся эвристический графический метод, а использование метода минимизации по наименьшим квадратам было проведено, по всей видимости, с помощью интерполяции таблиц.

В задачу данной работы входят воспроизведение расчетов [1] в более широком диапазоне значений приведенных дипольных моментов и алгебраическая аппроксимация зависимостей расчетных коэффициентов диффузии и вязкости от приведенных температуры и дипольного момента, более удобная для восстановления потенциала, чем таблицы.

1. Схема расчета

Согласно кинетической теории газов [1–3] коэффициенты вязкости η и самодиффузии D_{11} выражаются через интегралы столкновений $\Omega^{(l,s)*}$ следующим образом:

$$\eta = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}} \frac{f_\eta}{\sigma_0^2} \left\langle \Omega^{(2,2)*} \right\rangle; \quad (1)$$

$$D_{11} = \frac{3}{8n} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} \frac{f_D}{\sigma_0^2} \left\langle \Omega^{(1,1)*} \right\rangle. \quad (2)$$

Здесь T и n – температура газа и плотность числа частиц; m – масса молекул; k – постоянная Больцмана; σ_0 – параметр потенциала Леннарда-Джонса, обозначающий расстояние, при котором потенциал равен нулю. Безразмерные величины f_η и f_D выражаются через усредненные по ориентации молекул интегралы столкновений $\langle \Omega^{(l,s)*} \rangle$:

$$\begin{aligned} f_\eta &= 1 + 3 [8\langle E^* \rangle - 7]^2 / 196, \\ f_D &= 1 + [6\langle C^* \rangle - 5]^2 [2\langle A^* \rangle + 5]^{-1} / 8, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\langle A^* \rangle = \langle \Omega^{(2,2)*} \rangle / \langle \Omega^{(1,1)*} \rangle, \quad \langle C^* \rangle = \langle \Omega^{(1,2)*} \rangle / \langle \Omega^{(1,1)*} \rangle;$$

$$\langle E^* \rangle = \langle \Omega^{(2,3)*} \rangle / \langle \Omega^{(2,2)*} \rangle.$$

Коэффициент диффузии бинарной смеси D_{12} связан с коэффициентом самодиффузии посредством соотношения [2]:

$$D_{12} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(\frac{\rho}{n} \right)^2 \frac{1}{m_1 m_2} D_{11}, \quad (4)$$

$$\rho_{1,2} = m_{1,2} n_{1,2}, \quad \rho = \rho_1 + \rho_2, \quad n = n_1 + n_2,$$

где $n_{1,2}$ и $m_{1,2}$ – плотности числа частиц и массы молекул компонент газовой смеси; $\rho_{1,2}$ – плотности массы компонент.

Интегралы столкновений рассчитываются исходя из потенциала межмолекулярного взаимодействия Штокмайера:

$$V(r) = 4\epsilon_0 [(\sigma_0/r)^{12} - (\sigma_0/r)^6] - 2d_1 d_2 \delta/r^3, \quad (5)$$

где r – расстояние между центрами молекул, ϵ_0 – минимум (глубина потенциальной ямы) потенциала Леннарда-Джонса, представленного первым слагаемым в (5);

$d_{1,2}$ – постоянные дипольные моменты молекул; δ – угловой формфактор (индикатриса) диполь-дипольного взаимодействия:

$$\delta = \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi/2. \quad (6)$$

Здесь $\theta_{1,2}$ – полярные и φ – аксиальный углы ориентации дипольных моментов относительно оси z , соединяющей центры молекул.

Порядок вычислений заключался в следующем. Вначале по классической формуле [4] рассчитывались углы рассеяния в системе центра масс:

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2} / \sqrt{1 - b^2/r^2 - 4V(r)/(mv^2)}, \quad (7)$$

$$2m = m_1 + m_2,$$

где b – прицельный параметр; v – относительная скорость молекул в системе центра масс; r_0 – расстояние наименьшего сближения, определяемое из равенства нулю подкоренного выражения в (7).

Затем определялись сечения рассеяния

$$Q^{(l)*} = \frac{2}{\sigma_0^2} \left[1 - \frac{(-1)^l}{1+l} \right]^{-1} \int_0^{\infty} (1 - \cos^l \chi) b db. \quad (8)$$

Усреднение сечений (8) по ориентациям молекул и скоростям дает искомые усредненные интегралы столкновений:

$$\langle Q^{(l)*} \rangle = \frac{1}{8\pi} \int_{-1}^1 d \cos\theta_1 \int_{-1}^1 d \cos\theta_2 \times$$

$$\times \int_0^{2\pi} d\varphi Q^{(l)*} [\delta(\theta_1, \theta_2, \varphi)], \quad (9)$$

$$\langle Q^{(l,s)*} \rangle = [(s+1)!]^{-1} \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \exp(-g^2) (g^2)^{s+1} \langle Q^{(l)*} \rangle dg^2, \quad (10)$$

$$g = v/\sqrt{2kT/m}.$$

Трехкратное интегрирование в (9) в соответствии с [5] можно заменить на однократное:

$$\langle Q^{(l)*} \rangle = \int_{-1}^1 w(\delta) Q^{(l)*}(\delta) d\delta; \quad (11)$$

$$w(\delta) = \begin{cases} (\operatorname{arsh} \sqrt{3})/\sqrt{3} = 0,760346, & |\delta| \leq 1/2, \\ (\operatorname{arsh} \sqrt{3} - \operatorname{arsh} \sqrt{4\delta^2 - 1})/\sqrt{3}, & 1/2 < |\delta| \leq 1, \end{cases}$$

где $\operatorname{arsh} x$ – обратный гиперболический синус.

Расчеты производились на алгоритмическом языке ФОРТРАН с двойной точностью. Интегрирования в (7), (8), (10), (11) выполнялись с использованием 7-точечной квадратурной формулы Ньютона–Котеса с разбиением полных интервалов интегрирования на 1000 – 2500 отрезков. При расчетах углов рассеяния (7) особое внимание уделялось эффекту орбитирования [4], приводящему к

логарифмической расходимости углов для определенных значений энергий и прицельных параметров. Результирующая погрешность расчета углов, в основном определяющая погрешность интегралов столкновений, не превышала 0,1% в областях орбитирования и была на 2–4 порядка меньше вне этих областей.

2. Результаты расчетов и их аппроксимация

Расчетные значения усредненных интегралов столкновений $\langle Q^{(1,1)*} \rangle$ и $\langle Q^{(2,2)*} \rangle$, определяющих диффузию и вязкость, представлены на рис. 1, 2 в зависимости от приведенной температуры T^* и безразмерной величины диполь-дипольного взаимодействия δ_{\max} :

$$T^* = kT/\varepsilon_0, \quad \delta_{\max} = d_1 d_2 / (2\varepsilon_0 \sigma_0^3). \quad (12)$$

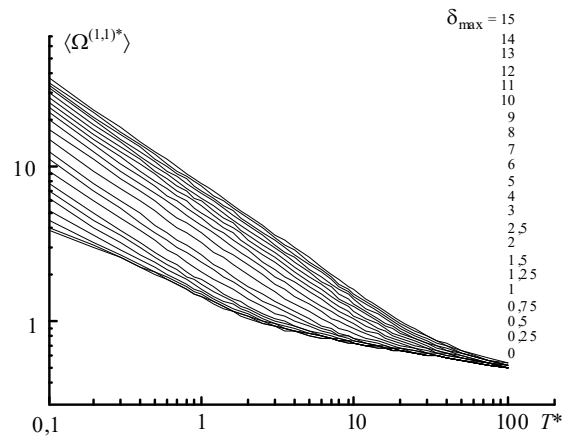


Рис. 1. Усредненный по ориентациям молекул интеграл столкновений, определяющий диффузию полярных молекул как функцию приведенной температуры для различных величин диполь-дипольного взаимодействия. Кривые с большими значениями δ_{\max} расположены выше кривых с меньшими δ_{\max}

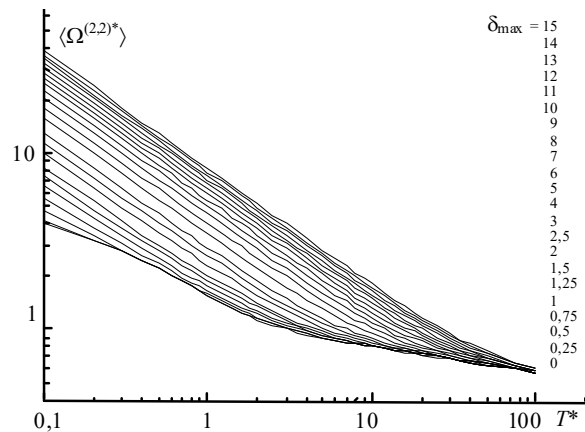


Рис. 2. Усредненный по ориентациям молекул интеграл столкновений, определяющий вязкость газа полярных молекул как функцию приведенной температуры для различных величин диполь-дипольного взаимодействия. Кривые с большими значениями δ_{\max} расположены выше кривых с меньшими δ_{\max}

Как видно из рис. 1, 2, качественный вид зависимостей интегралов столкновений $\langle Q^{(1,1)*} \rangle$ и $\langle Q^{(2,2)*} \rangle$ от T^* и

δ_{\max} совпадает и их численные значения близки. Среднее отклонение (дисперсия) рассчитанных нами значений интегралов столкновений от табличных значений [1] составляет соответственно 0,8% для $\langle Q^{(1,1)*} \rangle$ и 0,6% для $\langle Q^{(2,2)*} \rangle$ при изменении T^* в пределах 0,1 – 100 и δ_{\max} в диапазоне 0 – 2,5. Поправочные множители

f_{η} и f_D в (1), (2) превышают 1 на величину, меньшую 0,8% в полных диапазонах изменения параметров T^* и δ_{\max} .

На основе проведенных расчетов были построены следующие алгебраические аппроксимации коэффициентов вязкости и диффузии:

$$\eta = \sqrt{mkT} \eta_{\text{appr}}(T^*, \delta_{\max}) / \sigma_0^2; \quad (13)$$

$$\lg \eta_{\text{appr}} = \{a_1 \lg T^* + b_1 + (a_2 \lg T^* + b_2) (|\lg T^*|/c)^n\} / [1 + (|\lg T^*|/c)^n];$$

$$x \equiv \delta_{\max},$$

$$a_1 = 0,7247422 - 5,655572 \cdot 10^{-3} x - 2,7576455 \cdot 10^{-3} x^2 + 6,0319724 \cdot 10^{-4} x^3 - 4,3094133 \cdot 10^{-5} x^4 + 1,0436741 \cdot 10^{-6} x^5 - 0,25886413 / [1 + (|x - 0,57363447| / 1,2445309)^{1,6227661}],$$

$$a_2 = 0,5267300 - 0,1085746 x + 0,0295374 x^2 - 2,744741 \cdot 10^{-3} x^3 + 9,083092 \cdot 10^{-5} x^4 - 3,141767 \cdot 10^{-7} x^5 - 0,3195205 / [1 + (x/0,7709013)^2];$$

$$b_1 = 0,9420289 \exp[-(x/9,016335)^{0,7853031}] + 0,2123226 x / [1 + (x/0,9221603)^{2,16481}] - 1,900440,$$

$$b_2 = -1,510562 + 1,59735 \cdot 10^{-2} x - 2,045292 \cdot 10^{-2} x^2 + 2,664993 \cdot 10^{-3} x^3 - 1,160109 \cdot 10^{-4} x^4 + 6,793047 \cdot 10^{-7} x^5 + 0,4415847 / [1 + (x/0,6668185)^{3,772842}];$$

$$c = 2,873601 - 1,8226866 \cdot 10^{-2} x - 1,1059057 / [1 + (x/0,61982071)^{2,1703422}] - 0,63683164 / [1 + (|x - 2,0519534| / 2,3517048)^{1,781408}] - 0,8709687 / [1 + (|x - 8,1070084| / 8,8435919)^{2,1515749}];$$

$$n = 1,885564332 + 0,7557933802 x - 0,2704320299 x^2 + 6,37128014 \cdot 10^{-2} x^3 - 5,86250287 \cdot 10^{-3} x^4 + 1,291786853 \cdot 10^{-4} x^5 + 8,517075478 \cdot 10^{-6} x^6 - 3,47866534 \cdot 10^{-7} x^7 + 1948,879525 x^{10} \exp[-(x/0,2675743746)^2];$$

$$D_{11} = \sqrt{kT/m} D_{\text{appr}}(T^*, \delta_{\max}) / (\sigma_0^2 n); \quad (14)$$

$$\lg D_{\text{appr}} = \{a_1 \lg T^* + b_1 + (a_2 \lg T^* + b_2) (|\lg T^*|/c)^n\} / [1 + (|\lg T^*|/c)^n];$$

$$a_1 = 0,5607221 - 0,1045448 / (1 + (|x - 0,5519868| / 0,8608552)^{2,105597}) + 0,0610949 x - 0,01133582 x^2 + 0,001028817 x^3 - 4,594191 \cdot 10^{-5} x^4 + 8,10626 \cdot 10^{-7} x^5,$$

$$a_2 = 0,36931455 - 0,04179245 x + 0,029561990 x^2 - 0,6602176 \cdot 10^{-2} x^3 + 7,1451886 \cdot 10^{-4} x^4 - 3,7876797 \cdot 10^{-5} x^5 + 7,8073647 \cdot 10^{-7} x^6 - 0,14027412 / (1 + (x/0,69408058)^2);$$

$$b_1 = 0,9558057 \exp[-(x/9,222500)^{0,8158828}] + 0,1589620 x / (1 + (x/1,105653)^{2,325833}) - 1,794677,$$

$$b_2 = -1,360751 - 0,0435378 x + 0,821021 \cdot 10^{-2} x^2 - 0,1315467 \cdot 10^{-2} x^3 + 1,202311 \cdot 10^{-4} x^4 - 3,682373 \cdot 10^{-6} x^5 + 0,3800890 / (1 + (x/0,7984236)^{3,056603});$$

$$c = 1,469084 + 0,1006964 x - 0,0444112 x^2 + 0,01196448 x^3 - 0,1459229 \cdot 10^{-2} x^4 + 8,005541 \cdot 10^{-5} x^5 - 1,630008 \cdot 10^{-6} x^6 - 0,3907924 / (1 + (x/0,6409462)^{3,198427});$$

$$n = 2,0804220 - 1,2180876 x + 0,99333563 x^2 - 0,26975727 x^3 + 0,03769358 x^4 - 0,28385368 \cdot 10^{-2} x^5 + 1,0982147 \cdot 10^{-4} x^6 - 1,720156 \cdot 10^{-6} x^7 + 1,3481912 x / (1 + (x/0,91679324)^2).$$

Аппроксимации (13), (14) справедливы в диапазонах изменения T^* от 0,1 до 100 и δ_{\max} от 0 до 15. Их среднеквадратическое отклонение от точных расчетных значений составляет 0,5%, что вполне достаточно для проведения

количественной обработки данных. При $\delta_{\max} = 0$ выражения (13), (14) описывают вязкость и диффузию неполярных газов на основе потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда – Джонса.

Обработка экспериментальных данных [6] по зависимости вязкости водяного пара при атмосферном давлении от температуры с помощью формулы (13) и метода наименьших квадратов при заданной величине дипольного момента молекулы H_2O $d = 1,85 D$ позволила определить следующие значения параметров потенциала Леннарда–Джонса: $\epsilon_0/k = 521,2 K$, $\sigma_0 = 2,551 \text{ \AA}$ ($\delta_{\max} = 1,433$), которые хорошо согласуются с результатами подгонки [1], выполненной для тех же экспериментальных данных: $\epsilon_0/k = 506 K$, $\sigma_0 = 2,71 \text{ \AA}$ ($\delta_{\max} = 1,2$).

1. *Monchick L., Mason E.A.* Transport properties of polar gases // *J. Chem. Phys.* 1961. V. 35. N 5. P. 1676–1697.
2. *Ферцигер Дж., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
3. *Maitland G.C., Rigby M., Smith E.B., Wakeham W.A.* Intermolecular Forces. Their Origin and Determination. Clarendon Press. Oxford, 1981. 616 p.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. I. Механика. М.: Наука, 1973. 208 с.
5. *Кочанов В.П.* Усреднение по ориентациям для диполь-дипольного и диполь-квадрольного взаимодействий // *Оптика атмосф. и океана.* 2000. Т. 13. № 10. С. 942–945.
6. *Справочник химика.* Т. I. М.; Л.: Химия, 1966. 1070 с.

V.P. Kochanov and V.I. Starikov. Calculation and algebraic approximation of the diffusion and viscosity coefficients for polar gases as functions of the temperature and the parameters of the Stockmayer potential.

The collision integrals of gaseous kinetics responsible for diffusion and viscosity are calculated as functions of the dimensionless temperature and the energy of a dipole – dipole interaction. The algebraic approximations for viscosity and diffusion coefficients are constructed, the mean inaccuracy of which is 0.5%. On the basis of experimental data on the dependence of the water vapor viscosity coefficient on temperature, the parameters of the Lennard – Jones (12–6) potential have been determined for $H_2O - H_2O$ interaction.