

РАСЧЕТЫ РАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕТАНА НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ ГАЗА

Л.И. Курлапов, Г.И Жанбекова, А.А. Скорняков

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, НИИЭТФ, г. Алматы

Приведены расчеты концентраций кластеров, фактора сжимаемости и молярной массы молекулярно-кластерной смеси метана при различных условиях.

В газах при различных давлениях и температурах в хаотическом движении участвуют не только молекулы, но и кластеры [1-3]. Образование кластеров происходит за счет взаимного притяжения молекул при их столкновениях. Как показано в монографии [4], даже при парном столкновении молекул, обладающих потенциалом Леннарда-Джонса, при определенном сочетании параметров столкновений, две молекулы могут образовать достаточно долго живущее связанное состояние. Если в течение времени существования такого связанного состояния произойдет столкновение с третьей молекулой, то это связанное состояние может стабилизироваться, образуя кластер, состоящий из двух молекул – димер. В плотных газах могут происходить столкновения нескольких молекул [5], и такой механизм образования кластеров может привести к образованию кластеров, содержащих три, четыре молекулы и так далее.

Существование кластеров различных размеров приводит к необходимости рассматривать каждый газ как многокомпонентную молекулярно-кластерную смесь, в которой и молекулы, и кластеры вносят свой вклад в наблюдаемые равновесные и неравновесные свойства. Такая модель газа – кластерная модель – позволяет описывать равновесные и неравновесные свойства реальных при различных давлениях и температурах [6-8].

Образование или распад кластеров при изменении давления или температуры соответствует переменности числа молей структурных элементов, поэтому уравнение состояния такого газа должно учитывать переменность числа молей. Важно то, что в существующих уравнениях состояния реальных газов переменность числа молей не учитывается, а отклонения свойств от свойств идеального газа обычно удаётся описать путем поправок, которые также вводятся как молярные поправки.

В настоящее время принято считать, что наиболее общем виде уравнение состояния газов представляется уравнением в вириальной форме [4]:

$$\frac{pV_M}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_M} + \frac{C(T)}{V_M^2} + \frac{D(T)}{V_M^3} + \dots, \quad (1)$$

где p - давление, T - температура, V_M - молярный объем, $B(T)$ - второй вириальный коэффициент, $C(T)$ - третий вириальный коэффициент, $D(T)$ - четвертый вириальный коэффициент (объем и все вириальные коэффициенты относятся к постоянному числу молей, обычно, к одному молю).

Наиболее простой и эффективной формой уравнения состояния реальных газов является уравнение, в котором отклонения от уравнения идеального газа описываются фактором сжимаемости z [4]:

$$p = zn^{(n)}kT, \quad (2)$$

где $n^{(n)}$ – числовая плотность молекул.

Как видно из этого уравнения, фактор сжимаемости для идеального газа равен единицы. В кластерной модели отклонения фактора сжимаемости от единицы объясняется наличием двух причин. Первая причина связана с собственным объемом частиц. Она приводит к тому, что фактор сжимаемости должен быть больше единицы (это учитывается в теории Энскога [5]). В кластерной модели учитывается вторая причина, приводящая к уменьшению фактора сжимаемости. Его уменьшение связано с уменьшением числа молей при образовании кластеров.

Так как в кластерной модели газ рассматривается как смесь кластерных субкомпонентов, а свойства всего газа определяются по правилам, которые обычно применяются для описания смесей, основная трудность применения кластерной модели газов состоит в установлении кластерного состава. К настоящему времени разработано несколько схем расчетов концентраций кластеров в газах [6 - 8]. Для описания молекулярно-кластерных смесей удобно использовать концентрацию, которая вводится так:

$$C_g^{(c)} \equiv \frac{n_g}{\sum_{g=1}^r n_g}, \quad (3)$$

где n_g – числовая плотность g -мерных кластеров,

r – размер наибольшего кластера, который учитывается в данной задаче.

Такая концентрация аналогична числовой доле, вводимой в кинетической теории многокомпонентных газовых смесей. В частности, через эту концентрацию выражается средняя молярная масса молекулярно-кластерной смеси как средневзвешенная величина:

$$\langle M \rangle = \sum_{g=1}^r C_g^{(c)} M_g, \quad (4)$$

где $C_g^{(c)}$ – концентрация g -мерных кластеров относительно суммарной числовой плотности всех кластеров,

$\langle M \rangle$ – средняя молярная масса кластерной смеси,

M_n – молярная масса g -мерных кластеров.

Как видно из уравнения состояния (2), отклонения уравнения состояния реального газа от идеального удобно описывать через фактор сжимаемости. Через концентрации кластеров фактор сжимаемости выражается следующей формулой:

$$z = \frac{1}{(1-b)} \sum_{g=1}^r C_g^{(n)}. \quad (5)$$

В настоящей работе расчеты фактора сжимаемости и средней молярной массы метана проведены по этим формулам. Для расчетов концентраций кластеров разработана схема, которая основана на экспоненциальном распределении кластеров по их размерам [6 - 8]. Такое распределение следует из общих соображений, в частности,

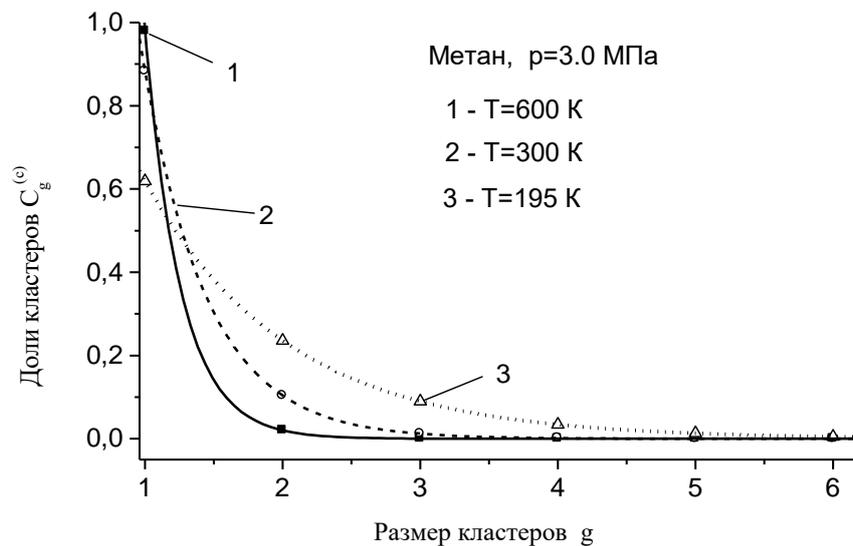
из распределения Гиббса. В используемой схеме расчетов используется концентрация $C_g^{(c)}$, для которой экспоненциальное распределение записывается так:

$$C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-\beta(g-1)] \quad (6)$$

β - нормировочный множитель,

$C_1^{(c)}$ - числовая доля (концентрация) молекул как одномерных кластеров.

Нормировочный множитель находится путем нормировки полученного кластерного состава на плотность или удельный объем газа. На рисунках 1, 2 приведены результаты расчетов концентраций кластеров для метана. Необходимые данные о свойствах газа взяты из справочной литературы [9, 10] (критические параметры метана [9]: $T_c = 190,77$ К, $p_c = 4,626$ МПа).



Точки - расчет по формулам кластерной модели. Линии – расчеты по формуле $C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-\beta(g-1)]$.

Рисунок 1 - Распределение концентраций кластеров по размерам в метане при давлении $p=3.0$ МПа

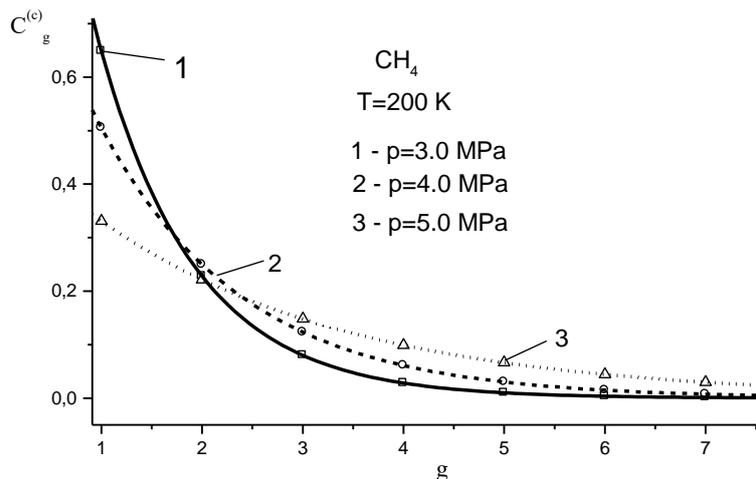


Рисунок 2 - Распределение концентраций кластеров по размерам в метане при температуре T=200 К

Как видно из рисунка 1, в метане при низкой температуре при давлении 3.0 МПа могут существовать кластеры, состоящие из пяти молекул, а при температуре 200 К (рисунок 2) при давлении 5.0 МПа – кластеры, содержащие до семи молекул. Такие тяжелые кластеры существенно изменяют среднюю молярную массу молекулярно-кластерной смеси. На рисунке 3 приведены результаты расчетов по формуле (4) относительной молярной массы метана.

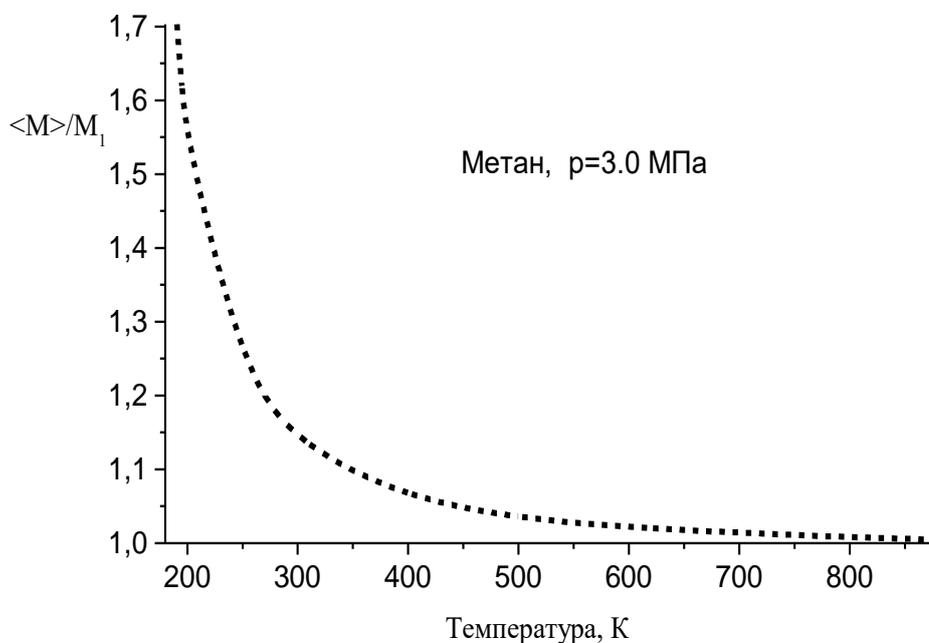
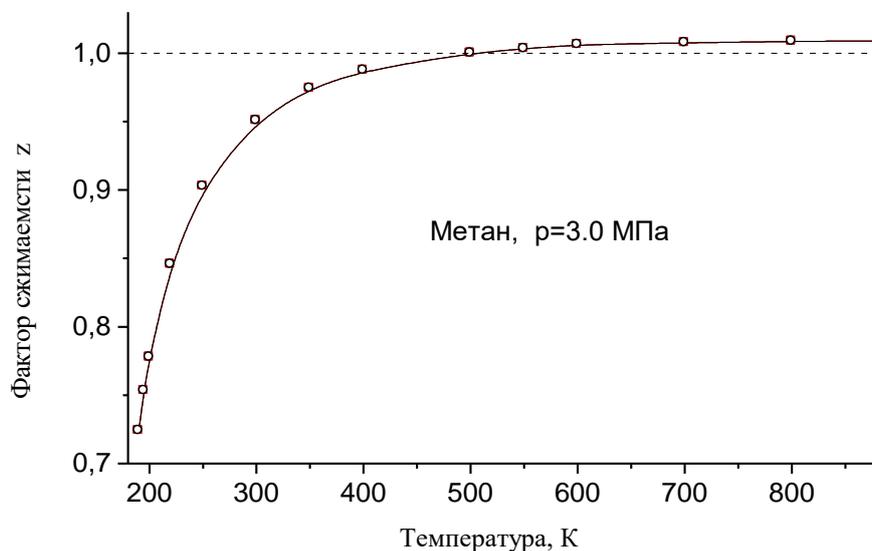


Рисунок 3 –Относительная молярная масса метана

Как видно из рисунка 3, при низкой температуре молярная масса плотного газа превышает молярную массу молекул в несколько раз. Это сказывается и на факторе сжимаемости, расчеты которого приведены на рисунке 4.



Сплошная линия – расчеты по формуле (5), точки – сглаженные экспериментальные данные [9].

Рисунок 4 – Фактор сжимаемости метан как функция температуры при давлении $p=3.0$ МПа

Как видно из рисунка 4, фактор сжимаемости при температуре 510 К переходит через единицу, хотя газ не является идеальным газом. В кластерной модели это объясняется тем, что влияние собственного объема компенсируется уменьшением числа молей молекулярно-кластерной смеси.

Анализ расчетов свойств газов показывает, что кластерная модель хорошо описывает известные данные и может предсказывать новые свойства.

Литература

1. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. М-Л.: Госэнергоиздат, 1948. – 340 с.
2. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с
3. Смирнов Б.М. Процессы в плазме и газах с учетом кластеров // УФН. - 1997.- Т. 167, № 11. - С. 1169 - 1200.
4. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. - М: ИЛ, 1961.-930 с.
5. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. - 556 с.
6. Курлапов Л.И., Дьяченко Е.А. Определение концентрации кластеров в газах. Вестник КазГУ. Сер. Физ., №1(10), Алматы, 2001. - С. 98-102.

7. Курлапов Л.И., Ташимбетова А.Т. Расчет концентрации кластеров и фактора сжимаемости в газах // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2002. – №1(12). – С. 112-116.
8. Курлапов Л.И. Кластерная модель газа // ЖТФ.- 2003. – Т. 73, вып. 2.- С 51-55.
9. Термодинамические свойства метана: ГСССД. Серия монографий/ Сычев В.В. и др. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 348 с.
10. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972.- 720 с.

КЛАСТЕРЛІК МОДЕЛЬ НЕГІЗІНДЕ МЕТАННЫҢ ТЕПЕ-ТЕҢДІК ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЕСЕПТЕУ

Л.И. Курлапов, Г.И. Жанбекова, А.А. Скорняков

Әр түрлі жағдайда метан молекулалы-кластерлік қоспасының кластерлер, сығу факторы және молярлық масса концентрациясының есептеулері келтірілген.

CALCULATIONS OF EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC PROPERTIES OF METHANE ON THE BASIS OF THE CLUSTER MODEL OF GAS

L.I. Kurlapov, G.I. Janbekova., A.A. Skornyakov

Calculations of concentration of clusters, the compressibility factor and molar mass of molecular-cluster mixture of methane under various conditions are given