

# Оглавление

Введение .....	4
<b>Глава 1. Теплофизические свойства газов</b>	
1.1. Модель взаимодействий в газе.....	6
1.2. Уравнение движения молекул газа. Взаимодействие молекул .....	12
1.3. Теплоемкость многоатомных газов .....	16
1.3.1. Расчет теплоемкости многоатомного газа по методу Бенневица-Роснера-Добраца .....	19
1.3.2. Аддитивно – групповые методы расчета теплоемкости многоатомных газов .....	21
Примеры расчета теплоемкости газов .....	22
Варианты домашних заданий .....	24
1.4. Элементарная молекулярно-кинетическая теория процессов переноса в разреженных газах .....	27
1.5. Процессы переноса и свойства газов с учетом взаимодействия молекул .....	37
1.5.1. Коэффициенты переноса в газах. Выражение потоков в процессах переноса .....	37
1.5.2. Обобщенное уравнение переноса. Коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности однородного газа .....	39
1.5.3. Расчет вязкости газов при различных температурах и давлениях .....	42
1.5.4. Расчет теплопроводности одно- и многоатомных газов при различных температурах и давлениях .....	47
Примеры расчета теплофизических свойств многоатомных газов .....	53
<b>Глава 2. Теплофизические свойства жидкостей</b>	
2.1. Жидкое состояние вещества .....	54
2.2. Теории теплопроводности жидкости .....	57
2.3. Влияние температуры и давления на теплофизические свойства жидкостей .....	62
Пример расчета теплопроводности жидкостей при различных температурах и давлениях .....	65
Варианты домашних заданий .....	67
Персоналии .....	68
Литература .....	69
Приложения	

## Введение

Настоящее пособие с кратким изложением теоретических основ и инженерных методик расчета теплофизических свойств веществ, составляет часть методического обеспечения учебного курса "Теплофизические свойства веществ", который читается студентам кафедры теплофизики ИТМО с 1976 г.

Цели курса:

- ознакомление студентов с содержанием, методологией и перспективами развития науки о строении и свойствах индивидуальных веществ;
- формирование современной научной идеологии в рассматриваемой области и подготовка выпускника к исследованиям теоретического, расчетного и экспериментального характера и к работе над специальной литературой (монографии, профильные справочники, статьи);
- привитие навыков самостоятельного решения конкретных проблем по поиску справочных данных и расчету теплофизических и других свойств веществ, смесей и композиционных материалов для использования при выполнении курсовых, учебно-исследовательских и дипломных работ, а также в последующей инженерной деятельности.

Спецификой курса "Теплофизические свойства веществ", вспомогательным материалом для изучения которого является данное пособие, является весьма ограниченное количество учебной и справочной литературы, изданной после 1990 года, поэтому авторы надеются, что настоящее пособие окажется полезным для изучения курса.

Необходимость курса обусловлена возрастающими требованиями с мест работы выпускников-теплофизиков к повышению уровня теоретической подготовки инженеров, обеспечивающей возможность быстрого вникания в новую программу исследований, проведения предварительных оценочных расчетов еще на этапе проектирования каких-либо устройств или технологических процессов и отбора перспективных направлений или вариантов.

В курсе используется комплекс знаний и методология предшествующих предметов (химии, физики, математики, термодинамики, статистической физики и квантовой механики).

Пособие включает в себя разделы, связанные с анализом структуры веществ в различных агрегатных состояниях и процессов переноса массы, импульса, энергии в них, позволяющие выявить определяющие параметры, взаимосвязь между ними и предсказать основные качественные и количественные изменения свойств веществ. В пособии также рассматриваются упрощенные полуэмпирические и аппроксимационные соотношения, позволяющие с минимальными затратами времени,

достаточно просто и с приемлемой погрешностью провести расчет изучаемых свойств.

Без данных о свойствах материалов или рабочих тел, участвующих в рассматриваемом процессе или образующих элементы проектируемых устройств, не возможен ни один научный расчет. Однако даже сводки данных, обобщаемых в справочниках или в «банках данных» в памяти компьютера, какими бы полными они ни были, не обеспечивают потребителей информацией о свойствах на все случаи. В практике часто требуется знание свойств при температурах и давлениях, выходящих за пределы изученной области параметров или хотя бы приближенная, количественная оценка свойств еще не созданных материалов. В связи с этим весьма важно уметь прогнозировать (рассчитывать) свойства веществ по неполным или косвенным данным.

В настоящее время наиболее точные расчеты теплофизических свойств веществ на основе молекулярно-кинетической теории проводятся лишь для состояния разреженного газа.

Количественные соотношения, описывающие энергию взаимодействия молекул на расстоянии – так называемые «потенциалы молекулярного взаимодействия» - позволяют получить теоретические выражения для расчета термодинамических равновесных характеристик (вириальные коэффициенты разложения уравнения состояния) и неравновесных коэффициентов переноса (диффузии, вязкости, теплопроводности) газа с погрешностью несколько процентов.

Ценность метода расчета (прогнозирования) свойств определяется тремя основными факторами: точностью, простотой, типом и количеством необходимой исходной информации.

Если имеются достаточно надежные и подробные данные о веществе, то свойства могут быть вычислены достаточно точно.

# Глава 1. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ

## 1.1. Модель взаимодействий в газе

Рассмотрим простейшее состояние вещества - газовое. Из курса общей физики известно, что атомы или молекулы разреженного газа хаотически движутся в любых направлениях, обмениваясь импульсом и энергией в процессе парного взаимодействия (столкновения). Среднее расстояние между частицами (атомами, молекулами) разреженного газа составляет  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  м, т.е. много больше их собственных размеров (несколько ангстрем,  $10^{-10}$  м). Газ изотропен, равноплотен.

Молекулярно-кинетическая теория не может дать детальное описание процессов столкновения. Закон взаимодействия молекул обычно вводится как предположение, а его пригодность устанавливается сравнением результатов расчета свойств с экспериментальными данными.

Взаимодействие молекул разреженного газа. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия. Силы взаимодействия между молекулами принято условно делить на дальнедействующие (Ван-дер-Ваальса силы) и короткодействующие (валентные или химические).

Короткодействующие силы важны при изучении конденсированных сред (жидкостей и твердых тел).

В разреженных средах (газ, плазма) значительное внимание уделяется изучению дальнедействующих сил, которые подразделяются на четыре типа: электростатические, индуктивные, дисперсионные (ориентационное взаимодействие), резонансные (квантовое взаимодействие).

Кратко напомним наиболее существенные особенности этих сил.

Электростатические силы взаимодействия проявляются между молекулами, обладающими дипольными моментами

$$\mu_D = q \cdot \lambda, \quad (1.1)$$

где  $\lambda$  - расстояние между центрами положительного и отрицательного зарядов  $q$  (рис.1.1,а).

Следует помнить, что

- дипольный момент – это вектор;
- создаваемое диполем электрическое поле зависит как от расстояния, так и от ориентации диполя от точки наблюдения;
- дипольным моментом обладает любая системы точечных электрических зарядов, у которой отсутствует центр симметрии;

- при наличии центра симметрии дипольный момент зарядов одного знака равен нулю;
- дипольного момента не имеют атомы в S-состояниях, двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов или изотопов одного химического элемента, некоторые многоатомные молекулы (диоксид углерода, метан, гексафторид серы)
- он есть у атомов в P, D-состояниях, у любых двухатомных молекул, которые состоят из атомов разных химических элементов и у большинства многоатомных молекул (воды, диоксида азота).

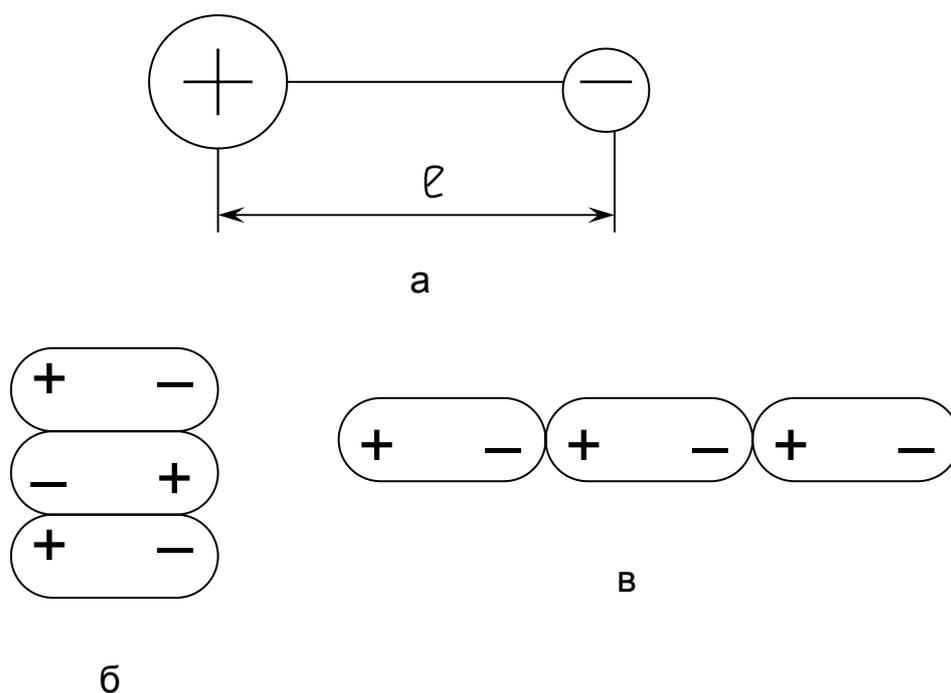


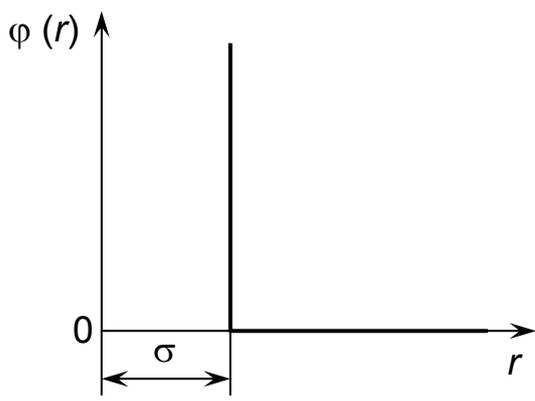
Рис. 1.1. Ориентация диполей.

Молекулы, обладающие дипольным моментом, стремятся к определенному (не хаотическому) взаимному расположению.

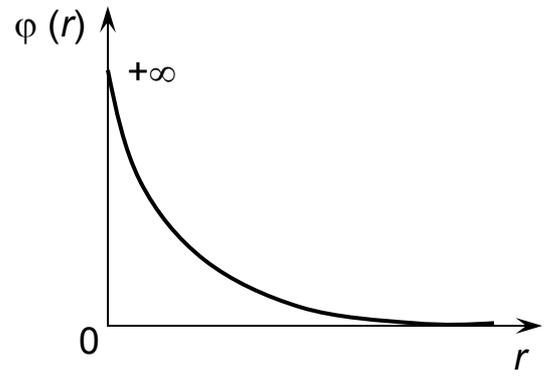
Диполи разных молекул располагаются антипараллельно (рис.1.1,б), либо "в хвост", одна за другой (рис.1.1,в) таким образом, чтобы положительный заряд одного диполя сказался ближе к отрицательному заряду другого.

Ориентация диполей, обусловленная электрическим притяжением разноименных зарядов (эффект Кеезома), в определенной мере, ограничивает свободу (амплитуду) теплового движения молекул.

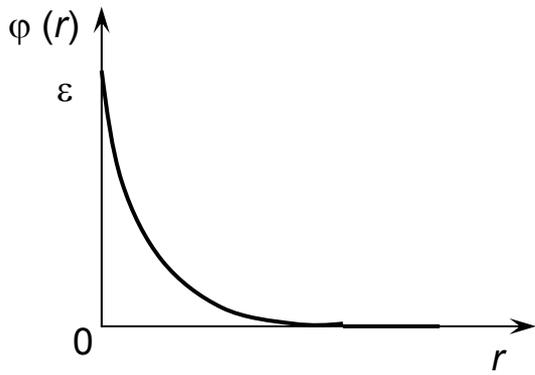
В случае необходимости учета энергии электростатического взаимодействия одинаковых молекул, ориентированных в "хвост",



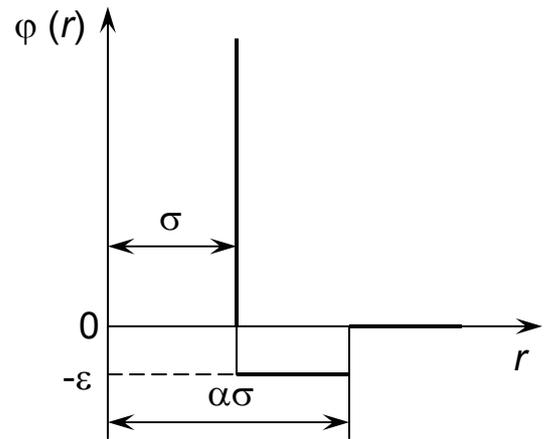
а



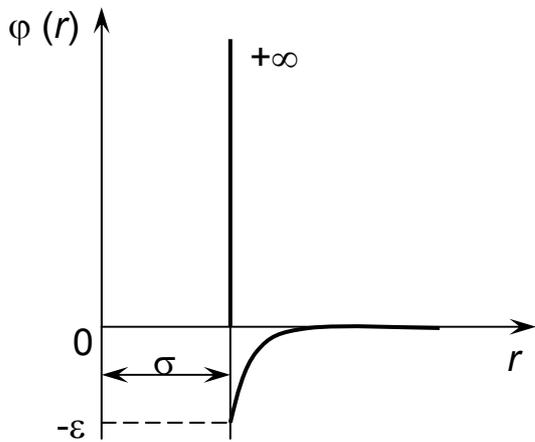
б



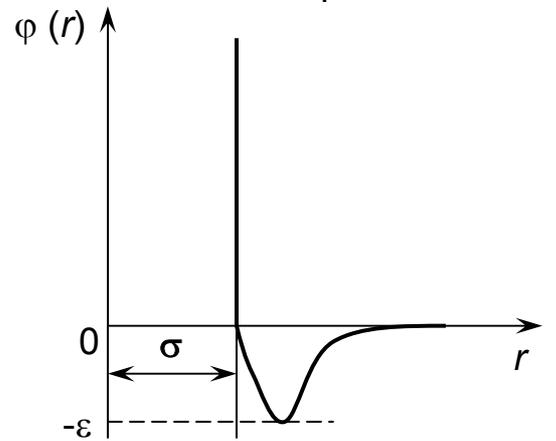
в



г



д



е

Рис. 1.2. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия.

дополнительная энергия ориентационного (электростатического) взаимодействия  $E_3$  описывается выражением:

$$E_3 = -\alpha_{op} \frac{2\mu_D^2}{r^6}, \quad (1.2)$$

где  $\alpha_{op} = \frac{\mu_D^2}{3kT}$  - коэффициент поляризуемости, характеризующий влияние температуры (теплового движения) на ориентационную поляризуемость;  $r$  - расстояние между центрами диполей;  $\mu_D$  - дипольный момент;  $k$  - постоянная Больцмана.

Тогда, для  $E_3$  получим выражение

$$E_3 = -\frac{\mu_D^2}{3kT} \frac{2\mu_D^2}{r^6}. \quad (1.3)$$

Обычно при количественном описании взаимодействия молекул на расстоянии используются функции, выражающие зависимость от расстояния не силы  $F(r)$ , а потенциальной энергии  $\varphi(r)$  (рис.1.2).

Если предположить, что потенциал взаимодействия сферосимметричен, то силу взаимодействия молекул  $F(r)$  на расстоянии  $r$  можно определить, дифференцируя  $\varphi(r)$  по  $r$ , т.е.

$$\rho F(r) = -\frac{d\varphi(r)}{dr} \quad (1.4)$$

"Потенциалы межмолекулярного взаимодействия"  $\varphi(r)$ , или "потенциальные функции", определяют количественную связь между энергией притяжения (отталкивания) и расстоянием между молекулами.

Понятие потенциала взаимодействия является одним из основных (фундаментальных) в молекулярно-кинетической теории, интенсивно развивавшейся с конца прошлого века.

В большинстве случаев потенциалы межмолекулярного взаимодействия  $\varphi(r)$  принимаются сферосимметричными и записываются в безразмерной форме в виде

$$\frac{\varphi(r)}{\varepsilon} = \varphi^* = f\left(\frac{r}{\sigma}\right) = f(r^*), \quad r^* = \frac{r}{\sigma} \quad (1.5)$$

Количественно потенциалы взаимодействия  $\varphi(r)$  характеризуются одним или большим числом параметров. Определяющими из них являются:  $r_{min} = \sigma$  - расстояние между молекулами ("кинетический диаметр" молекулы),

при котором потенциальная энергия взаимодействия равна нулю, т.е.  $\varphi(r) = 0$  (рис.1.2);  $\varepsilon$  – минимальная энергия системы из двух молекул.

Аналитическое определение вида потенциала взаимодействия  $\varphi(r)$  производится методами квантовой механики и является чрезвычайно сложной задачей. Квантовая механика позволяет предсказать аналитический (асимптотический) вид потенциалов взаимодействия молекул на больших межмолекулярных расстояниях. Во всех остальных случаях задача аналитического определения вида потенциалов взаимодействия никем и не ставится, потому что подобные задачи решаются не аналитически, а численными методами. В настоящее время с приемлемой для практики точностью рассчитаны потенциалы взаимодействия атомов половины химических элементов, а также многих молекул. Сообщения о таких расчетах и их результатах публикуются в ряде специальных научных журналов.

Как это обычно случается в подобных ситуациях, исследователи начали искать обходные пути решения задачи и стали придумывать приближенные виды потенциалов взаимодействия, пригодные для рассматриваемых случаев.

Параметры потенциальной функции (силовые постоянные) специфичны для каждого газа. Вид потенциальной функции и силовые постоянные могут быть получены на основании экспериментальных данных или определены с использованием эмпирических правил.

Одним из распространенных в практических расчетах потенциалов межмолекулярного взаимодействия является потенциал Леннарда-Джонса

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.6)$$

Первое слагаемое в правой части описывает энергию отталкивания молекул, второе – энергию притяжения. Потенциал Леннарда-Джонса может применяться для описания свойств переноса инертных газов и других газов, молекулы которых можно приближенно считать сферическими (таблица 1 в приложении).

Молекулы, обладающие дипольным моментом, имеют потенциал межмолекулярного взаимодействия, не обладающий сферической симметрией. Дипольное взаимодействие между молекулами, которое зависит от их ориентации и расстояния между молекулами в минус третьей степени, учитывается дополнительным третьим слагаемым:

$$\varphi = 4\varepsilon \cdot \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + \delta \left( \frac{\sigma}{r} \right)^3 \right]. \quad (1.7)$$

Здесь  $\delta$  – функция угловой ориентации молекул и величины дипольного момента  $\mu_D$ .

$$\delta = \frac{1}{4} \mu^{*2} \xi(\vartheta_1, \vartheta_2, \Phi), \quad \mu^* = \frac{\mu}{\sqrt{\epsilon \sigma^3}}, \quad (1.8)$$

где  $\xi = 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \Phi$ .

Так как двухатомные и трехатомные молекулы обладают квадрупольными моментами, потенциал их взаимодействия будет сферически несимметричным:

$$\varphi(r) = 4\epsilon \cdot \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 + q^* \left( \frac{\sigma}{r} \right)^5 \right], \quad (1.9)$$

где

$$q^* = \frac{1}{4} (\theta^*)^2 F(\vartheta_1, \vartheta_2, \Phi), \quad \theta^* = \frac{\theta}{\sqrt{\epsilon \sigma^5}};$$

$$F(\vartheta_1, \vartheta_2, \Phi) = \frac{3}{4} [1 - 5 \cos^2 \vartheta_1 - 5 \cos^2 \vartheta_2 - 15 \cos^2 \vartheta_1 \cdot \cos^2 \vartheta_2 + 2 \cdot (4 \cos \vartheta_1 \cdot \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \cdot \sin \vartheta_2 \cdot \cos \Phi)^2].$$

Здесь  $\theta$  – квадрупольный момент, определяемый по соотношению

$$\theta = \sum_i e_i (z_i^2 - x_i^2), \quad (1.10)$$

$e_i$  –  $i$ -й элемент заряда,  $z_i$  и  $x_i$  – его координаты в системе координат, где  $z$  является осью симметрии, а начало координат находится в центре масс;  $\vartheta_1$  и  $\vartheta_2$  – углы наклона осей молекул к линии центров,  $\Phi$  – азимутальный угол.

## 1.2. Уравнение движения молекул газа Взаимодействие молекул

Движение молекул подчиняется уравнениям Ньютона [1]

$$\overset{\curvearrowright}{F}_1 = M_1 \overset{\curvearrowright}{A}_1; \quad \overset{\curvearrowright}{F}_2 = M_2 \overset{\curvearrowright}{A}_2; \quad (1.11)$$

$$\overset{\curvearrowright}{F}_1 = -\overset{\curvearrowright}{F}_2. \quad (1.12)$$

Здесь  $\vec{F}_1$  и  $\vec{F}_2$  – силы, действующие на молекулы;  $\vec{r}_1$  и  $\vec{r}_2$  – радиус – векторы, определяющие положение этих молекул.

Вычтем из первого уравнения, умноженного на  $M_2$ , второе, умноженное на  $M_1$ , тогда

$$\frac{d^2}{dt^2}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) = \frac{\vec{F}}{M_{np.}}, \quad (1.13)$$

где  $M_{np.}$  – приведенная масса сталкивающихся молекул, определяемая соотношением

$$\frac{1}{M_{np.}} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}. \quad (1.14)$$

На рис.1.3 приведено схематическое изображение столкновения молекул с массами  $M_1$  и  $M_2$  ( $M_1 > M_2$ ), диаметрами  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  и скоростями  $U_1$  и  $U_2$  соответственно, причем для удобства математического описания выбрана система координат, движущаяся вместе с центром тяжести и осью  $Z$ , начало координат помещено в центр масс системы - точка 0. Когда молекулы находятся на достаточно большом расстоянии  $r$  одна от другой ( $r/\sigma_i > 3 \div 5$ ), то они практически не взаимодействуют. Их траектории полета - прямые линии, смещенные на "прицельное" расстояние  $b$ .

Если для описания движения молекул выбран потенциал межмолекулярного взаимодействия - "жесткая сфера" (см.таблицу 1 Приложения и рис.1.2а), то изменение траектории движения произойдет лишь при условии  $b < 0,5 (\sigma_1 + \sigma_2)$  и направление движения изменится скачкообразно в момент касания молекул.

Если потенциал межмолекулярного взаимодействия имеет слагаемое, описывающее энергию взаимного притяжения (см. таблицу 1 Приложения и рис.1.2е), то траектория полета молекул будет иметь характер, изображенный сплошной линией.

Если потенциал межмолекулярного взаимодействия описывает только энергию отталкивания (см. таблицу 1 Приложения и рис.1.2б), то траектория будет иметь характер, изображенный штрих-пунктирной линией.

Выражения для кинетической энергии системы двух частиц можно записать в виде

$$E = \frac{1}{2} M_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2) + \frac{1}{2} M_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2). \quad (1.15)$$

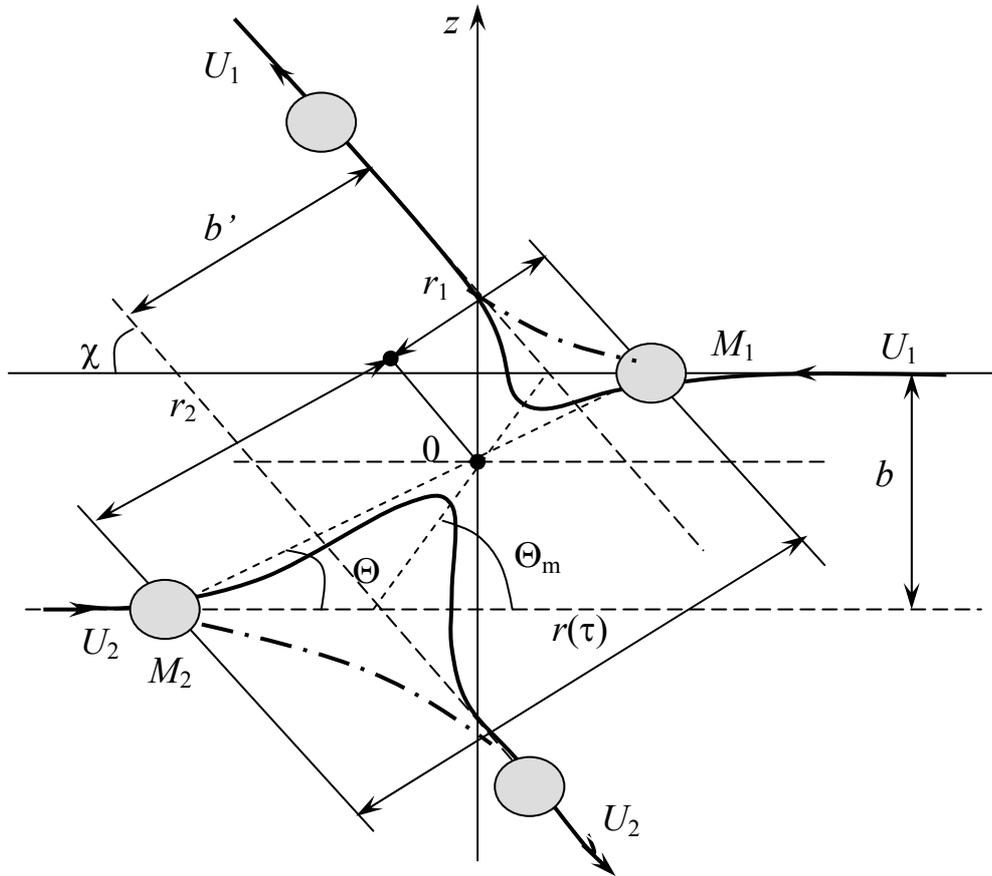


Рис.1.3. Схематическое изображение столкновений молекул.

Используя переменные  $r$  и  $\theta$ , где  $r$  – межмолекулярное расстояние ( $r$  изменяется от 0 до  $\infty$ , а  $\theta$  – от 0 до  $2\pi$ ), и условие, что начало координат совпадает с центром масс, получим:

$$x_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} r \cos \theta ; \quad x_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} r \cos \theta ;$$

$$y_1 = \frac{M_1}{M_1 + M_2} r \sin \theta ; \quad y_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2} r \sin \theta .$$

Подставляя эти соотношения в (1.15), находим

$$E = \frac{1}{2} M_{np.} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2). \quad (1.16)$$

Таким образом, задача о движении двух молекул свелась к задаче о движении отдельной "гипотетической" молекулы с массой  $M_{np.}$  в сферически симметричном потенциальном поле  $\phi(r)$ .

Запишем соотношения для импульса и кинетической энергии:

$$M_{np} b g = M_{np} r^2 \dot{\theta} \quad ; \quad (1.17)$$

$$\frac{1}{2} M_{np} g^2 = \frac{1}{2} M_{np} (\dot{\theta}^2 + r^2 \dot{\theta}^2) + \varphi(r) \quad (1.18)$$

Здесь  $b$  – прицельное расстояние (расстояние наибольшего сближения при отсутствии взаимодействия),  $g$  – относительная начальная скорость сталкивающихся молекул,  $g = |\vec{U}_2 - \vec{U}_1|$ .

Подставляя величину  $\dot{\theta}$  из соотношения (1.17) в (1.18), получаем

$$\frac{1}{2} M_{np} g^2 = \frac{1}{2} M_{np} \dot{\theta}^2 + \frac{1}{2} M_{np} g^2 \frac{b^2}{r^2} + \varphi(r), \quad (1.19)$$

или

$$\frac{1}{2} M_{np} g^2 = \frac{1}{2} M_{np} \dot{\theta}^2 + \varphi_{eff}(r),$$

где

$$\varphi_{eff}(r) = \varphi(r) + \frac{1}{2} M_{np} g^2 \frac{b^2}{r^2} .$$

Найдем выражение для угла отклонения  $\chi$  столкновения молекул. Этот угол (рис.1.3) связан с углом  $\theta_m$ , который равен значению переменной  $\theta$  при минимальном расстоянии  $r = r_m$  между молекулами:

$$\chi = \pi - 2\theta_m. \quad (1.20)$$

Из соотношений (1.17) и (1.18) имеем

$$-\frac{dr}{d\theta} = \frac{dr/dt}{d\theta/dt} = \frac{r^2}{b} \sqrt{1 - \frac{\varphi(r)}{1/2 M_{np} g^2} - \frac{b^2}{r^2}}. \quad (1.21)$$

Так как при возрастании  $r$  вдоль траектории величина  $\theta$  уменьшается, левая часть соотношения (1.21) содержит знак «минус».

Интегрируя соотношение (1.21), получаем

$$\theta_m = \int_0^{\theta_m} d\theta = - \int_{\infty}^{r_m} \frac{(b/r^2)dr}{\sqrt{1 - \frac{\varphi(r)}{1/2 \cdot M_{np} g^2} - \frac{b^2}{r^2}}} . \quad (1.22)$$

Согласно соотношению (1.22) имеем

$$\chi(b, g) = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\sqrt{1 - \frac{\varphi(r)}{1/2 M_{np} g^2} - \frac{b^2}{r^2}}} . \quad (1.23)$$

Формула (1.23) справедлива для любых сферически симметричных потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Величину  $r_m$  можно найти, приравнявая к нулю производную  $dr/d\theta$  в соотношении (1.21). Величина угла отклонения для простейшей модели твердых сфер диаметром  $\sigma$  определяется следующим образом.

Известно, что

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty; & r < \sigma; \\ \varphi(r) &= 0; & \sigma < r < \infty. \end{aligned}$$

Величина  $r_m$  определяется либо из выражения

$$-\frac{r_m^2}{b} \cdot \sqrt{1 - \frac{b^2}{r_m^2}} = 0 ,$$

либо из условий

$$\begin{aligned} r_m &= \sigma; & b \leq \sigma; \\ r_m &= b; & b \geq \sigma. \end{aligned}$$

Тогда

$$\chi = 0 \text{ при } r < \sigma;$$

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr}{r \sqrt{r^2 - b^2}} = \pi - 2 \arccos \frac{b}{r} \Big|_{\sigma}^{\infty} = 2 \arccos \frac{b}{r}, \text{ при } \sigma < r < \infty.$$

Полученные соотношения позволяют дать математическое описание состояния разреженного газа, процессов, протекающих в газе, и его свойств.

### 1.3. Теплоемкость многоатомных газов

Рассмотрим разреженный газ, пренебрегая взаимодействием молекул.

Теплоемкость газов при постоянном объеме, согласно ее термодинамическому определению, представляет собой производную от внутренней энергии  $E$  вещества по температуре:

$$c_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V \quad (1.24)$$

Общая (полная) энергия молекул газа, как уже отмечалось ранее при изучении статистической физики, определяется суммой ее составляющих – поступательной, вращательной (внешней и внутренней), колебательной (вибрационной), электронной и ядерной.

В квантовой теории атомов показано, что электронная и ядерные энергии очень слабо зависят от температуры (за исключением очень высоких температур  $T > 5000$  К), и, следовательно, можно пренебречь их вкладом в теплоемкость.

В классической физике предполагалось, что между остальными составляющими энергии молекул нет взаимосвязи, а полная энергия равномерно распределяется по степеням свободы (гипотеза Максвелла). Методами кинетической теории можно показать, что каждый из видов энергии (по степеням свободы) может быть представлен квадратичным членом вида

$$A(x)^2 = \frac{1}{2} kT, \quad (1.25)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $A$  – постоянная;  $x$  – координата скорости соответствующей формы движения (поступательного, вращательного, колебательного),  $\dot{x} = \frac{dx}{dt}$  – скорость изменения координаты.

Поступательное движение описывается обычно в трехмерном пространстве с помощью трех декартовых координат, так что

$$E_{II} = \frac{1}{2} m \cdot (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2), \quad (1.26)$$

Суммируя энергию трех квадратичных членов (три поступательных степени свободы), получаем известные выражения для энергии:

$$E = \frac{3}{2}kT \quad \text{на молекулу,}$$

$$E_{\text{моль}} = N_A \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}RT \quad \text{на моль } (N_A \cdot k = R), \quad (1.27)$$

где  $N_A$  - число Авогадро;  $R$  - универсальная газовая постоянная, а теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении определяются из выражений:

$$c_V = \left( \frac{dE}{dT} \right)_V = \frac{3}{2}R; \quad c_P = c_V + R = \frac{5}{2}R. \quad (1.28)$$

Координатой количества вращательного движения является угловой момент; соответствующий квадратичный член на каждую ось вращения

$$\frac{1}{2}J\omega^2 = \frac{1}{2}kT, \quad (1.29)$$

где  $J$  – момент инерции,  $\omega$  – угловая скорость вращения молекулы.

У линейных молекул типа  $O_2$ ,  $N_2$  вращение учитывается только вокруг двух осей (третья ось – линия центров, момент инерции относительно линии центров пренебрежимо мал по сравнению с остальными моментами), и вклад в общую энергию за счет вращательных степеней свободы на одну молекулу составляет  $2 \cdot \frac{1}{2} \cdot kT = kT$ .

Для двухатомных молекул газа теплоемкости равны

$$c_V = \frac{7}{2}R; \quad c_P = \frac{9}{2}R. \quad (1.30)$$

У трехатомных молекул учитываются все три вращения, и вклад вращательной энергии составляет  $U_{\text{вр}} = \frac{3}{2}kT$  на одну молекулу.

Для газа, состоящего из нелинейных молекул с числом атомов 3 и более

$$c_V = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + (3N-6)R,$$

или

$$c_V = 3(N-1) \cdot R; \quad c_P = (3N-2) \cdot R. \quad (1.31)$$

Ранее на примере двух – и трехатомных молекул рассматривались только внешние вращательные движения (степени свободы). Это так называемые «внешние вращения». Возможны, однако, и вращения отдельных групп атомов (радикалов и др.) по отношению друг к другу внутри самой молекулы («внутренние» вращательные степени свободы).

Так, например, в многоатомных молекулах бутена-2  $C_4H_8$  и этанола  $C_2H_5OH$ , структура которых представлена на рис.1.4, методами спектрального анализа выявлены внутренние вращения (скручивания) отдельных частей молекул относительно друг друга по одиночным валентным связям типа  $C-C$  и  $C-O$ .

Составляющие энергии колебательных степеней обычно представляют в виде двух квадратичных членов, выражающих потенциальную и кинетическую энергии колебаний:

$$E_{\text{кол}} = \frac{1}{2} m \left[ \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + \omega x^2 \right] = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT, \quad (1.32)$$

где  $x$  – смещение частицы от равновесного положения;  $\frac{dx}{dt}$  – скорость движения частицы;  $\omega$  – частота колебаний.

Из формул (1.30) и (1.31) видно, что теплоемкость является постоянной величиной и не зависит от температуры.

Однако одно из основных допущений элементарной молекулярно-кинетической теории о равномерном распределении энергии по степеням свободы при более глубоком анализе с помощью квантовой механики оказывается достаточно справедливым лишь в определенном интервале температур. Из квантовой механики известно, что энергия молекул меняется не непрерывно, а дискретно – ступеньками. Чем больше уровни перехода энергии различаются между собой и по сравнению с  $kT$ , тем менее справедливо допущение о равномерном распределении.

У поступательных степеней свободы почти для всех молекул приращение энергии по поступательным степеням свободы значительно меньше  $kT$  и поэтому исходное допущение оправдывается даже при температурах ниже температуры кипения водорода ( $\sim 20$  К).

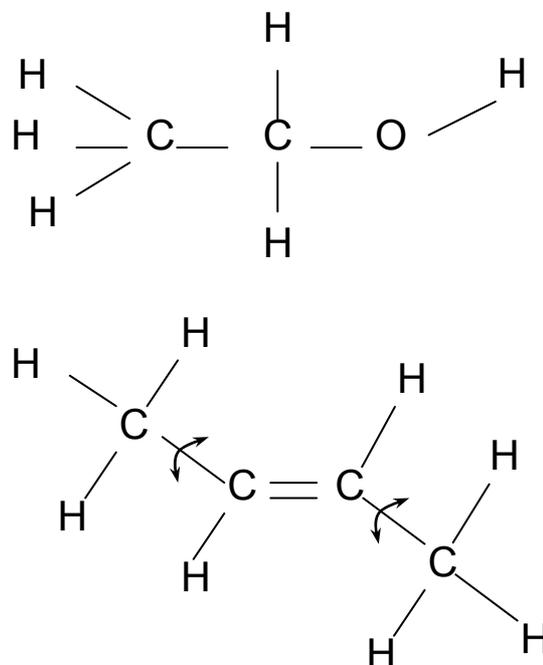


Рис. 1.4. Структура многоатомных молекул  $C_4H_8$  и  $C_2H_5OH$ .

Дискретные уровни энергии внешнего вращения отличаются более значительно, но все же несопоставимы по сравнению с  $kT$  (за исключением легких газов -  $H_2$ ,  $He$  - при низких температурах), что оправдывает допущение о равномерном распределении энергии и на вращательные степени свободы.

Наиболее существенные отличия уровней энергии имеют место у колебательных степеней свободы. Оценивая энергию квантов колебаний по формуле Планка  $E_{\text{кол}}=h\nu/kT$ , можно показать, что при малых  $T$  или большой разнице в частотах энергия квантов может становиться соизмеримой с  $kT$ , что нарушает допущение о равномерном распределении энергии по степеням свободы колебательного движения, справедливое лишь при малой разнице частот на высоких уровнях и при высоких температурах.

Исходная информация о спектрах частот, угловых скоростях и моментах инерции молекул, эффектах внутреннего вращения групп атомов добывается методами спектрального анализа. Данные эти не всегда доступны инженеру. Поэтому часто используют приближенные, полуэмпирические и эмпирические методики расчета теплоемкости многоатомных газов с числом атомов в молекуле больше трех, особенно если эти расчеты проводятся в широком диапазоне температур.

### **1.3.1. Расчет теплоемкости многоатомного газа по методу Бенневица-Роснера-Добраца**

Бенневиц и Роснер [2] приняли допущение, что для большинства газов вклад в теплоемкость от поступательных и вращательных степеней свободы может определяться классическим способом, а вклад колебательных степеней свободы многоатомных молекул следует учесть в виде температурной зависимости от средних характеристических частот.

Молекула как система с  $N$  атомами ( $N \geq 3$ ) имеет  $3N$  степеней свободы, три из которых учитывают поступательные, а еще три - внешние вращательные степени свободы. Оставшиеся  $3N-6$  степеней свободы будут распределены между колебательными и внутренними вращательными степенями свободы.

Далее, в отличие от ранее рассматривавшегося линейного осциллятора, колебание даже линейной молекулы рассматривается в двух направлениях. Одно направление коллинеарно (вдоль оси осциллятора) - “растягивающие (продольные) колебания”, еще два, перпендикулярных первому, - “изгибающие (поперечные)” колебания.

Каждая степень свободы колебаний обладает своей характеристической частотой. Если структура молекулы точно не известна, можно считать, что в молекуле с  $N$  атомами обычно имеется  $N-1$  растягивающих колебаний (видно на примере линейно – цепочечной молекулы). Остальные  $(3N-6)-(N-1) = N_{\text{изг.}}$  колебания – изгибающие.

Энергетический вклад колебательных степеней свободы можно выразить аналитически, используя формулу:

$$c_{\text{кол}} = \frac{k(h\nu / kT)^2 \cdot \exp(h\nu / kT)}{(\exp(h\nu / kT) - 1)^2}, \quad (1.33)$$

Исследуя выражение для колебательной составляющей теплоемкости многоатомного газа в предельном случае больших частот  $\nu$  (высокие температуры) по правилу Лопиталя, можно показать, что теплоемкость стремится к классическому значению “ $k$ ” на одну молекулу или к “ $R$ ” на моль.

Вклад внутреннего вращения в теплоемкость принимается равным классическому значению  $(1/2)R$  на моль для каждой связи вида С – С, С – О или С – N в органических молекулах. Обозначим число степеней свободы внутреннего вращения через  $m_{\text{вр}}^{\text{внутр}}$ . Кроме того, следует учесть, что внутреннее вращение исключает одну колебательную степень свободы (по данной валентной связи).

Тогда теплоемкость одного моля  $c_p$  идеального газа определяется известным из термодинамики уравнением Майера с учетом дополнительных степеней свободы колебаний и внешних вращений:

$$c_p = c_v + R + m_{\text{вр}}^{\text{внутр}} \frac{1}{2} R + \sum q_i c_{\nu_i}^E + [(3N-6-m_{\text{вр}}^{\text{внутр}}-\sum q_i)/\sum q_i] \cdot \sum q_i c_{\delta_i}^E, \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (1.34)$$

где  $N$  – число атомов в молекуле;  $m_{\text{вр}}^{\text{внутр}}$  – число внутренних вращательных степеней свободы;  $c_v = 3R$  – вклад в теплоемкость поступательных и вращательных степеней свободы;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\sum q_i$  – общее число валентных связей;  $(3N-6-m_{\text{вр}}^{\text{внутр}}-\sum q_i)$  – число изгибающих поперечных колебаний;  $c_{\nu_i}^E, c_{\delta_i}^E$  – функции Эйнштейна;

$$c_{\nu_i}^E = R X_{\nu}^2 \exp X_{\nu} / (\exp X_{\nu} - 1)^2, \quad X_{\nu} = h\nu / kT,$$

$$c_{\delta_i}^E = R X_{\delta}^2 \exp X_{\delta} / (\exp X_{\delta} - 1)^2, \quad X_{\delta} = h\delta / kT,$$

где  $\nu, \delta$  – характеристические частоты растягивающих (продольных) и изгибающих (поперечных) колебаний;  $k$  – постоянная Больцмана,  $k=3,29 \cdot 10^{-24}$  кал/град =  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

При расчете теплоемкости по методу Бенневица–Роснера используются экспериментальные значения частот колебаний различных типов связей в молекулах, получаемые методами спектрального анализа.

Если же значения частот различных связей неизвестны, расчет производится с использованием средних значений частот растягивающих колебаний. Считается, что имеется по две таких средних частоты на каждый  $i$  – ый тип связи: одна – частота растягивающих (продольных) колебаний, другая – для изгибающих (поперечных). Такое представление является приближенным, так как при этом не учитывается влияние соседних атомов. Так, например, средняя частота продольных колебаний для связи С-Н, рекомендуемая Бенневицем и Росснером, составляет  $8,76 \cdot 10^{13}$  Гц (1/с). В то же время, по данным спектральных измерений в молекуле этилена  $C_2H_4$  эти частоты связей С-Н разные  $8,97 \cdot 10^{13}$ ;  $9,06 \cdot 10^{13}$ ;  $9,3 \cdot 10^{13}$ ;  $9,81 \cdot 10^{13}$  Гц, и расхождение с рекомендуемым средним значением может достигать 10%. Характеристические частоты растягивающих и изгибающих колебаний отдельных молекулярных связей приведены в таблице 2 в приложении.

Значения характеристических частот  $\nu_i$ ,  $\delta_i$  в таблице использованы Добрацем для подбора коэффициентов полинома второго порядка, аппроксимирующего функции Эйнштейна:

$$c_{\nu_i}^E, c_{\delta_i}^E = A_{\nu_i, \delta_i} + B_{\nu_i, \delta_i} T + D_{\nu_i, \delta_i} T^2, \quad (1.35)$$

где  $A_{\nu_i, \delta_i}$ ,  $B_{\nu_i, \delta_i}$ ,  $D_{\nu_i, \delta_i}$  - коэффициенты полинома, определяемые по таблице 2 приложения.

Из таблицы 2 видно, что частоты продольных (растягивающих) колебаний лежат в пределах  $(2 \div 10) \cdot 10^{13}$  (1/с), Гц. Частоты поперечных (изгибающих) колебаний в два – три раза меньше, хотя в целом того же порядка.

Расчет теплоемкости по методу Бенневица–Россенара–Добраца позволяет получить результат с погрешностью в несколько процентов в диапазоне температур  $300 \div 1000$  К. При низких температурах (около 300 К и ниже) значения теплоемкости оказываются ниже экспериментальных. При высоких температурах расчетные значения несколько превышают измеренные.

Этот метод нельзя использовать для соединений с тройными связями.

### 1.3.2. Аддитивно – групповые методы расчета теплоемкости многоатомных газов

Другие полуэмпирические методы расчета теплоемкости основываются на исходном допущении о том, что характерные молекулярные группы ( $-OH$ ,  $CH-$ ,  $CH_2$ ,  $-CH_3$ ), входящие в состав более сложных молекул, дают строго определенный вклад в общую теплоемкость, пропорциональный величине температуры.

Не проводя отдельного учета вклада различных составляющих энергии движения (поступательного, вращательного, колебательного), авторы работ [2] предлагают эмпирические обобщения экспериментальных данных.

Расчетные соотношения в этом случае значительно упрощаются и обычно представляются в виде полинома третьего порядка по температуре, численные коэффициенты которого для конкретных групп молекул приведены в справочной литературе [2]

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (1.36)$$

Численные коэффициенты температурного разложения  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  сведенные в таблице 3, учитывают совокупный вклад всех степеней свободы (поступательных, вращательных и колебательных) в мольную теплоемкость.

### Примеры расчета теплоемкости газов

Задание 1. Рассчитать теплоемкость этана  $C_2H_6$  при температуре 373 К. Универсальная газовая постоянная  $R = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ .

Решение. Рассчитаем теплоемкость этана по формуле (1.31), полученной на основе молекулярно-кинетической теории.

Число атомов в молекуле этана равно  $N = 8$  и тогда:

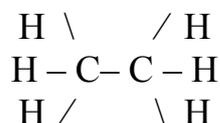
$$c_p = (3 \cdot 8 - 2) \cdot 1,987 = 43,7 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Переведем полученный результат в систему СИ. Для этого, как уже указывалось, умножим полученное значение на коэффициент 4190 и разделим на молекулярную массу этана. Мольная масса этана  $M = 30,1 \text{ кг}/\text{кмоль}$ . Тогда,  $c_p = 43,7 \cdot 4190 / 30,1 = 6083 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ . Экспериментальное значение теплоемкости этана  $c_{p_{эк}} = 2060 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ . Расхождение между экспериментом и расчетом составляет:

$$\Delta c_p / c_{p_{эк}} = (c_p - c_{p_{эк}}) / c_{p_{эк}} \cdot 100 \% = -195\%,$$

что намного превышает погрешность измерений.

Рассчитаем теперь теплоемкость этана по методу Бенневица и Роснера. Представим структуру молекулы этана в виде:



и подсчитаем число атомов  $N$  в молекуле и число внутренних вращательных степеней свободы  $m_{\text{вр}}^{\text{внутр}}$  отдельных частей молекулы относительно друг друга по одиночным валентным связям.

В молекуле этана:  $N = 8$ ;  $m_{\text{вр}}^{\text{внутр}} = 1$ .

Из таблицы 2 Приложения найдем значения коэффициентов полинома (1.35) для колебаний растяжения-сжатия и изгибных колебаний связей С-С и С-Н.

Колебания	$q_i$	Растяжения-сжатия			Изгибные		
		$A_v$	$B_v \cdot 10^3$	$D_v \cdot 10^6$	$A_\delta$	$B_\delta \cdot 10^3$	$D_\delta \cdot 10^6$
С-С	1	-1,09	6,0	-3,441	0,73	3,414	-2,577
С-Н	6	0,229	-1,224	1,658	-0,928	3,9	-1,342

По формуле (1.35) рассчитаем функции Эйнштейна  $c_{vi}$  и  $c_{\delta i}$ :

$$c_{v(\text{c-c})} = -1,09 + 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot 373 - 3,441 \cdot 10^{-6} \cdot 373^2 = 0,669$$

$$c_{\delta(\text{c-c})} = 0,73 + 3,414 \cdot 10^{-3} \cdot 373 - 2,577 \cdot 10^{-6} \cdot 373^2 = 1,645$$

$$c_{v(\text{c-н})} = 0,229 - 1,224 \cdot 10^{-3} \cdot 373 + 1,6581 \cdot 10^{-6} \cdot 373^2 = 0,003$$

$$c_{\delta(\text{c-н})} = -0,928 + 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot 373 - 1,342 \cdot 10^{-6} \cdot 373^2 = 0,34$$

Найдем сумму функций Эйнштейна для растягивающих и изгибающих колебаний по всем валентным связям:

$$\Sigma q_i c_{vi} = 1 \cdot 0,669 + 6 \cdot 0,003 = 0,687$$

$$\Sigma q_i c_{\delta i} = 1 \cdot 1,645 + 6 \cdot 0,34 = 3,685$$

По формуле (1.34) определим теплоемкость этана:

$$c_p = 3 \cdot 1,987 + 1,987 + 0,5 \cdot 1,987 + 0,687 + (3 \cdot 8 - 6 - 1 - 7)/7 \cdot 3,685 = 14,89 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

Переведем полученный результат в систему СИ  $c_p = 14,89 \cdot 4190/30,1 = 2074 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$

Экспериментальное значение теплоемкости этана [4]  $c_{p_{\text{эк}}} = 2060 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$

Расхождение между экспериментом и расчетом:

$$\Delta c_p/c_{p_{\text{эк}}} = (c_{p_{\text{эк}}} - c_p)/c_{p_{\text{эк}}} \cdot 100 \% = -0,6\%$$

Задание 2. Рассчитать теплоемкость ксенона Хе при температуре 500 К.

Решение. Расчет ведем по формуле (1.28):  $c_p = 5/2 \cdot 1,987 = 4,97$  кал/(моль·К)

Молярная масса ксенона  $M = 131,3$  кг/кмоль Тогда в системе СИ значение теплоемкости будет:

$$c_p = 4,97 \cdot 4190/131,3 = 158,5 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$$

Табличное экспериментальное значение теплоемкости ксенона [6]:

$$c_{p_{\text{эк}}} = 154,9 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$$

и расхождение между экспериментом и расчетом составляет:

$$\Delta c_p/c_{p_{\text{эк}}} = (c_{p_{\text{эк}}} - c_p)/c_{p_{\text{эк}}} \cdot 100 \% = -2,3\%$$

Варианты домашнего задания № 1.

№ п/п	Вещество (газ)	Температура T, К
1	Диэтиловый эфир C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O Аргон Ar	273, 473, 673 100
2	Пропилен C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Гелий He	298, 348, 423 70
3	н-Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Ксенон Xe	200, 400, 600 800
4	Этилен C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Неон Ne	273, 323, 573 100
5	н-Гексан C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Ксенон Xe	300, 500, 700 300
6	Метанол CH <sub>3</sub> OH Аргон Ar	273, 573, 773 200
7	н-Бутанол C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH Гелий He	273, 473, 673 100
8	Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Криптон Kr	273, 373, 473 400
9	Ацетон (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO Неон Ne	273, 573, 873 200
10	Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Ксенон Xe	273, 373, 473 400

11	Этанол $C_2H_5OH$ Аргон Ar	273, 573, 773 300
12	н-Гексан $C_6H_{14}$ Криптон Kr	400, 700, 1000 750
13	Пропанол-1 $C_3H_7OH$ Ксенон Xe	273, 573, 773 500
14	н-Пентан $C_5H_{12}$ Неон Ne	300, 600, 800 400
15	Пропанол-2 $C_3H_7OH$ Криптон Kr	373, 413, 453 350
16	Диэтиловый эфир $C_4H_{10}O$ Аргон Ar	373, 573, 773 400
17	Пропилен $C_3H_6$ Гелий He	323, 373, 423 200
18	н-Бутан $C_4H_{10}$ Криптон Kr	300, 500, 800 600
19	Этилен $C_2H_4$ Неон Ne	298, 348, 423 600
20	н-Гексан $C_6H_{14}$ Ксенон Xe	400, 600, 800 600
21	Метанол $CH_3OH$ Аргон Ar	373, 673, 873 500
22	н-Бутанол $C_4H_9OH$ Гелий He	373, 573, 773 250
23	Пропан $C_3H_8$ Криптон Kr	298, 423, 523 700
24	Ацетон $(CH_3)_2CO$ Неон Ne	373, 673, 773 800
25	Этан $C_2H_6$ Ксенон Xe	298, 423, 573 700
26	Этанол $C_2H_5OH$ Аргон Ar	373, 673, 773 600
27	Метанол $CH_3OH$ Неон Ne	473, 773, 823 850
28	Пропанол-1 $C_3H_7OH$ Криптон	373, 673, 773 800
29	н-Пентан $C_5H_{12}$ Неон Ne	400, 700, 800 1000
30	Пропанол-2 $C_3H_7OH$ Ксенон Xe	393, 433, 453 800
31	Диэтиловый эфир $C_4H_{10}O$ Аргон Ar	373, 673, 873 800

32	н-Бутан C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> Гелий He	500, 700, 900 473
33	Этилен C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Аргон Ar	273, 348, 3980 650
34	н-Гексан C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> Неон Ne	600, 900, 1000 1200
35	Метанол CH <sub>3</sub> OH Ксенон Xe	473, 573, 773 900
36	н-Бутанол C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH Аргон Ar	373, 673, 873 1000
37	Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Гелий He	323, 573, 773 573
38	Ацетон (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO Криптон Kr	473, 573, 773 1000
39	Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Неон Ne	323, 523, 673 1400
40	Этанол C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Ксенон Xe	373, 473, 573 1000
41	Пропанол-2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH Криптон Kr	323, 393, 423 950
42	Пропанол-1 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH Гелий He	473, 573, 673 673
43	н-Пентан C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> Криптон Kr	500, 700, 1000 1100
44	Пропанол-2 C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH Неон Ne	373, 413, 433 1600
45	Пропан C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Неон Ne	348, 673, 873 1200
46	Этан C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Ксенон Xe	348, 773, 873 950

## 1.4. Элементарная молекулярно-кинетическая теория процессов переноса в разреженных газах

Элементарная молекулярно-кинетическая теория рассматривает процессы переноса в однородном разреженном газе с учетом лишь парных столкновений в потенциальном поле. Потенциал межмолекулярного взаимодействия - жесткая сфера. Средняя длина свободного пробега  $\ell$  молекул между столкновениями (в модели жестких сфер) равна

$$\ell = \frac{1}{n_0 \pi d^2 \sqrt{2}}, \quad (1.37)$$

где  $n_0 = N/V$  – число молекул в единице объема;  $d$  - диаметр молекулы.

В процессе хаотического движения в каждом из 6 направлений трех ортогональных осей вероятность движения молекулы можно считать практически равной (при условии малого изменения энергии на длине свободного пробега молекулы по сравнению с ее абсолютной величиной).

Процесс диффузии. Перенос массы. Допустим, что в газе имеются локальные (местные) отклонения концентрации  $n_0$  от среднего, по всему объему, значения.

Выделим ось  $z$  по направлению неоднородности концентрации  $dn_0/dz$  и элементарную площадку  $dS$  нормальную к оси  $z$  (рис.1.5).

Справа и слева от площадки  $dS$  выделим элементы объема  $dV = dS \cdot d\ell = dS \cdot \bar{U} \cdot d\tau$ .

В каждом таком объеме в равновесном состоянии содержится  $n_0 dV$  молекул газа.

В случае отклонений от равновесия

справа содержится  $N_2 = n_{02} dV_2$

} молекул, но  $dV_2 = dV_1 = dV$

слева содержится  $N_1 = n_{01} dV_1$

За время  $d\tau$  одна шестая часть молекул из каждого объема пересечет площадку  $dS$ , двигаясь в противоположном направлении

Результирующий поток  $j_n$  молекул

$$j_n = 1/6 (n_{02} - n_{01}) dV = 1/6 (n_{02} - n_{01}) \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS. \quad (1.38)$$

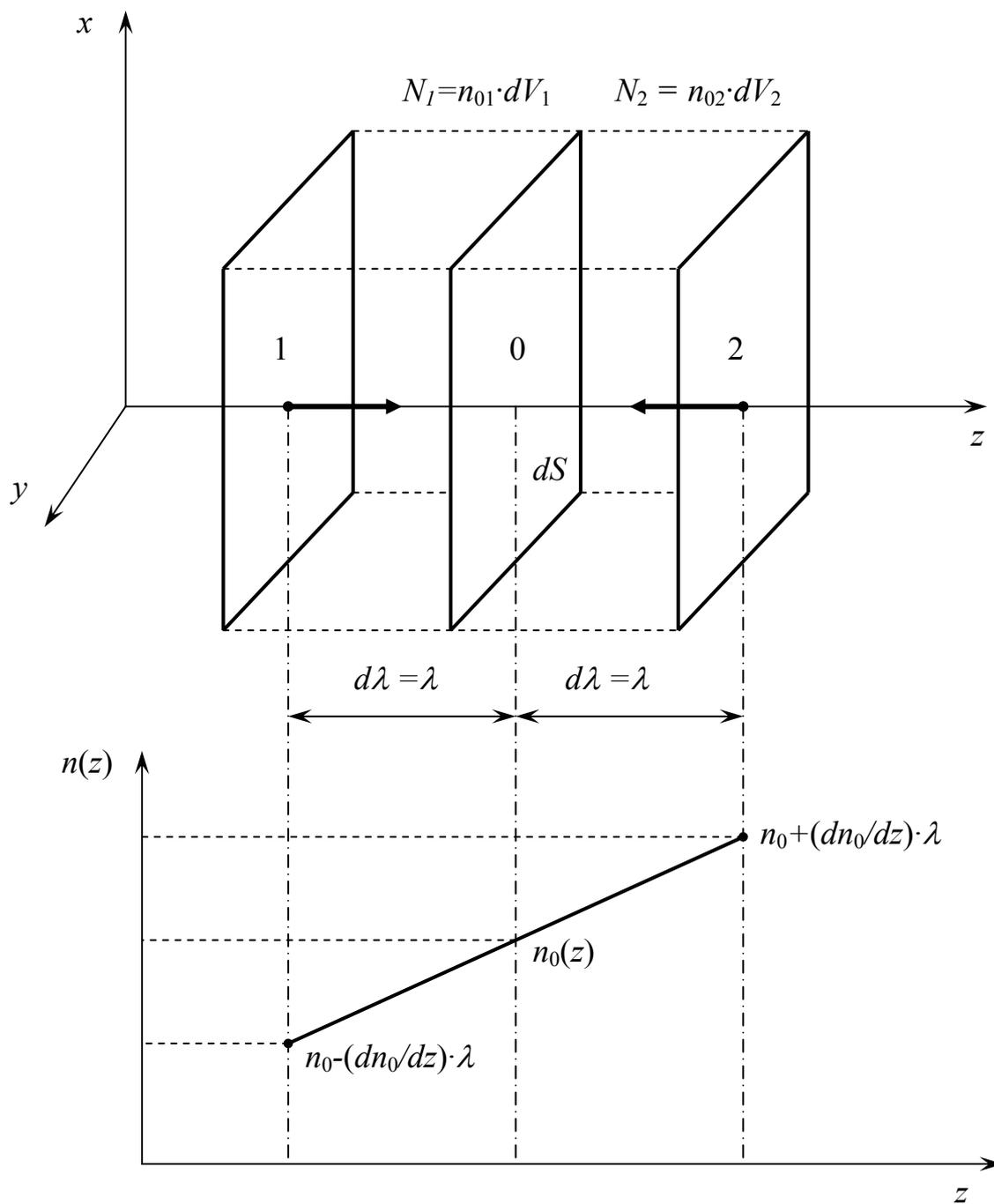


Рис. 1.5. К выводу формулы коэффициента диффузии газа.

Если принять концентрацию молекул в качестве потенциала, то разность потенциалов в потенциальном поле  $n_0(z)$  на расстоянии  $2\ell$  в точках 2 и 1 можно выразить

$$\begin{aligned} n_{02} &= n_0 + \frac{n_0}{dz} \lambda; \\ n_{01} &= n_0 - \frac{n_0}{dz} \lambda; \\ \Delta n &= n_{02} - n_{01} = 2 \frac{n_0}{dz} \lambda. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Учитывая правило знаков (поток  $j_2^V$  противоположен градиенту  $(dn/dz)$  и подставляя (1.39) в (1.38)), получим результирующее

$$j_n = \frac{1}{6} \cdot 2 \frac{n_0}{dz} \lambda \cdot \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS \quad (1.40)$$

количество молекул, пересекающих площадку  $dS$  в потенциальном слабо неоднородном поле.

Если число молекул сорта  $i$ , пересекающих  $dS$  за время  $d\tau$ , умножить на их массу  $M$ , то получим поток массы  $j_M$  через площадку  $dS$ :

$$j_M = - \frac{1}{3} \cdot M \frac{n_0}{dz} \lambda \cdot \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS = - \frac{1}{3} \cdot \frac{d\rho}{dz} \lambda \cdot \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS. \quad (1.41)$$

В экспериментальной форме, согласно закону Фика, поток массы

$$j_M = -D \cdot \text{grad } n \cdot d\tau \cdot dS = -D \cdot \frac{d\rho}{dz} \cdot d\tau \cdot dS, \quad (1.42)$$

где  $D$  - коэффициент диффузии.

Сопоставляя (1.41) и (1.42), получаем выражение для коэффициента диффузии в рамках элементарной кинетической теории

$$D = \frac{1}{3} \cdot \ell \cdot \bar{U}, \quad (1.43)$$

Подставив в (1.43) выражение средней длины свободного пробега молекул, имеем зависимость коэффициента диффузии от размеров молекул и их концентрации

$$D = \frac{\bar{U}}{3\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \quad (1.44)$$

Выражая кинетическую энергию одноатомных молекул через их среднюю скорость  $\bar{U}$

$$\frac{1}{2}M\bar{U}^2 = \frac{i}{2}kT$$

выразим зависимость  $\bar{U}(T)$  в виде

$$\bar{U} = \sqrt{i \frac{k}{M} T} = \text{const} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

и подставим ее в выражение коэффициента диффузии

$$D = \frac{\text{const}}{3\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{1}{d^2 n_0} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (1.45)$$

Полученное соотношение наглядно показывает влияние определяющих параметров  $d$ ,  $n_0$ ,  $T$ ,  $M$  на величину коэффициента диффузии.

Если из уравнения состояния идеального газа  $pV=RT$  извлечь  $V=RT/p$  и подставить в  $n_0=N/V$ , получим

$$n_0 = \frac{N \cdot p}{R \cdot T}$$

Подставляя последнее в выражение для диффузии, получим

$$D = \frac{\text{const}}{3\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{RT}{N \cdot d^2 p} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{или}$$

$$D = \text{const} \cdot \frac{1}{d^2 p} \sqrt{\frac{T^3}{M}} \quad (1.46)$$

Перенос количества движения. Динамическая вязкость (внутреннее трение) идеального газа. Рассмотрим поток газа одинаковой плотности, движущийся вдоль плоскости  $xu$  параллельно оси  $x$  под действием внешних сил (перепад давления) (рис.1.6).

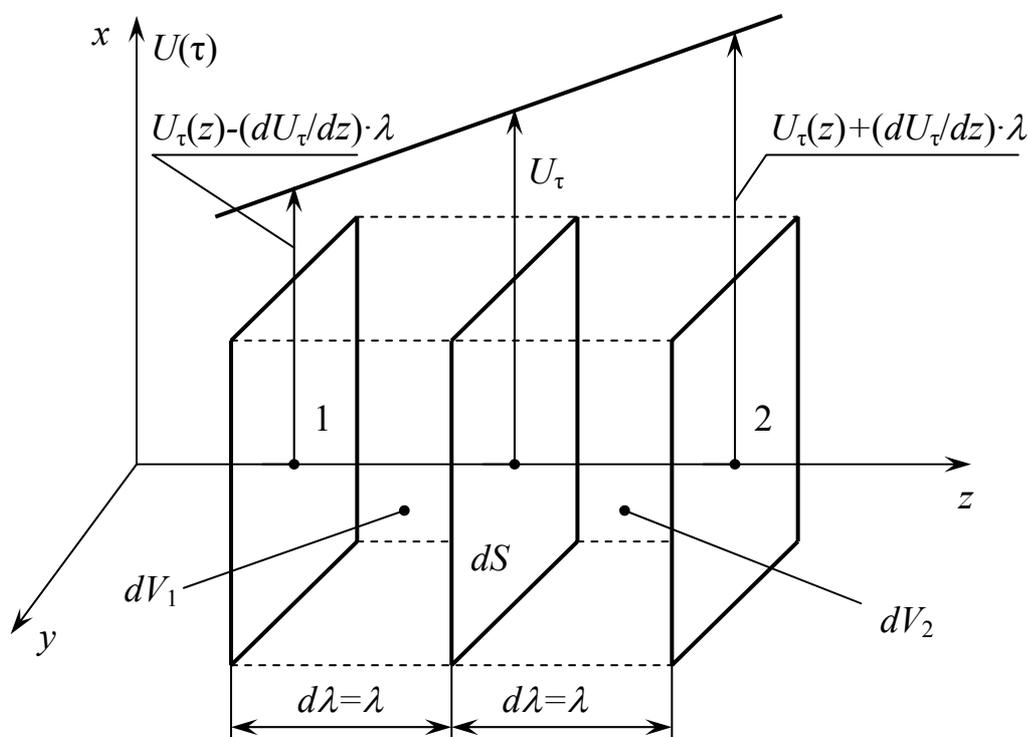


Рис. 1.6. К выводу формулы коэффициента динамической вязкости газа.

Измерение тангенциальной скорости движения  $U_\tau$  вдоль оси  $x$  показывает, что скорость  $U_\tau$  возрастает по мере удаления от плоскости  $x-y$ , т.е.  $U_\tau = U_\tau(z)$ .

Тепловое движение молекул в любых направлениях является причиной того, что часть молекул, обладающих составляющей скорости теплового движения  $U_\tau \neq 0$ , передвигаясь вдоль оси  $z$  переходит в слои с различными значениями скоростей  $U_\tau$ .

Попадая в слой 2 с более высокой скоростью  $U_\tau$ , они тормозят его движение, обмениваясь импульсами при столкновениях и ускоряют слой 1 с меньшей скоростью попадая в него.

Экспериментальный закон Ньютона, описывающий внутреннее сопротивление сдвигу слоев с различной скоростью, имеет вид

$$dF = -\mu dS \frac{dU_\tau}{dz}, \quad (1.47)$$

где  $dF$  - сила, действующая на площадь  $dS$ , препятствующая движению слоев однородной среды вдоль плоскости  $xu$  с градиентом скорости  $dU/dz$ ;  $\mu$  - коэффициент пропорциональности, называемый внутренним трением или динамической вязкостью, Н·с/м<sup>2</sup>

Найдем величину коэффициента вязкости (внутреннего трения) газа, обусловленного переносом импульса.

С этой целью выделим два объема  $dV_i = dS \cdot d\ell = dS \cdot \bar{U} \cdot d\tau$  по обе стороны от площадки  $dS$  по оси  $z$ .

Как и в предыдущем случае в этих объемах содержится  $n_{0i} \cdot dV_i$  молекул ( $n_{0i} = n_{0j} = n_0 = const$ ), одна шестая часть которых пересечет площадку  $dS$  за время  $d\tau$ .

Пересекая площадку справа, молекулы переносят количество движения

$$K_{z+\ell} = M \left( U_\tau + \frac{dU}{dz} \cdot \lambda \right) \cdot \frac{1}{6} n_0 \cdot \bar{U} \cdot d\tau dS$$

Пересекая слева, молекулы переносят импульс

$$K_{z-\ell} = M \left( U_\tau - \frac{dU}{dz} \cdot \lambda \right) \cdot \frac{1}{6} n_0 \cdot \bar{U} \cdot d\tau dS$$

Результирующий перенос количества движения (поток импульса)

$$dK = K_{z+\ell} - K_{z-\ell} = M \cdot \frac{n_0}{6} \cdot \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS \cdot 2 \cdot \frac{dU}{dz} \lambda \quad (1.48)$$

С учетом правил знаков  $dK^p = - \left( \frac{dU}{dz} \right)$  перепишем (1.50) в виде

$$dK = - \frac{1}{3} \rho \frac{dU}{dz} \cdot \bar{U} \cdot \lambda \cdot dS d\tau \quad (1.49)$$

Из курса механики известно, что

$$dF = \frac{dK}{d\tau} \quad (1.50)$$

или

$$dF = - \frac{1}{3} \rho \frac{dU}{dz} \cdot \bar{U} \cdot \lambda \cdot dS \quad (1.51)$$

Сопоставляя (1.51) и (1.47) получаем выражение для коэффициента вязкости (внутреннего трения) газа (динамическая вязкость)

$$\mu = \frac{1}{3} \rho \cdot \bar{U} \cdot \lambda, \quad (1.52)$$

или

$$\mu = \frac{1 \cdot \rho \cdot \bar{U}}{3\sqrt{2}\pi d^2 n_0} = \frac{M \cdot n_0 \cdot \bar{U}}{3\sqrt{2}\pi d^2 n_0} \quad (1.53)$$

Отсюда следует важный вывод, что вязкость газа не зависит от давления (от концентрации) и возрастает с температурой, ибо скорость молекул пропорциональна температуре

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} M \cdot U^2 = \frac{i}{2} kT$$

Перенос тепловой энергии. Теплопроводность. Рассмотрим случай, когда в системе с равномерно распределенными молекулами (по объему) внешние воздействия создают градиент температуры (рис.1.7).

$$\text{grad}\Pi(z) = \text{grad} T = \frac{dT}{dz} \neq 0 \quad (1.54)$$

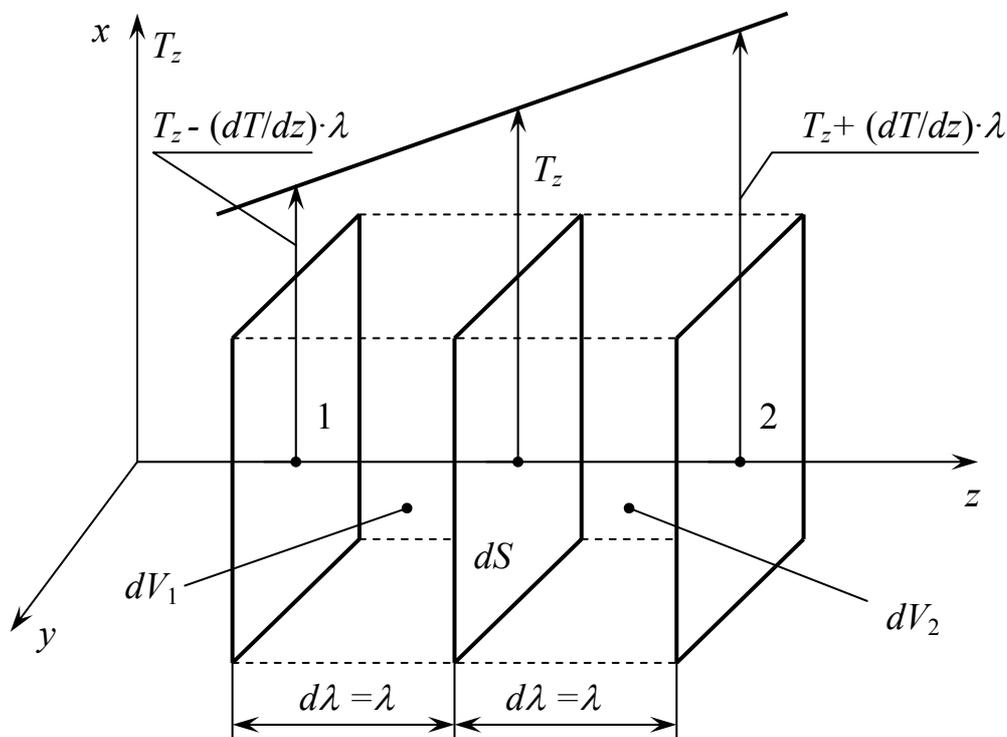


Рис. 1.7. К выводу формулы теплопроводности газа.

Кинетическая энергия теплового движения молекул

$$E_{\text{кин}} = \frac{1}{2} M \cdot U^2.$$

Поскольку, в общем случае, молекулы могут обладать кроме поступательной степени свободы еще и колебательной и вращательной степенями свободы, то, обозначая общее число степеней свободы через  $i$ , можно выразить кинетическую энергию молекул в слое

$$E_{\text{кин}} = \frac{i}{2} kT$$

Справа и слева по оси  $z$  на расстоянии длины свободного пробега молекулы имеют иные значения тепловой энергии

$$E_{z-\ell} = \frac{i \cdot k}{2} \left( T - \frac{dT}{dz} \cdot \lambda \right), \quad E_{z+\ell} = \frac{i \cdot k}{2} \left( T + \frac{dT}{dz} \cdot \lambda \right)$$

Обмениваясь энергией при ударе, каждая молекула переносит через площадку  $dS$  энергию  $dE_z = E_{z+\ell} - E_{z-\ell}$ , т.е.

$$dE_k = E_{z+\ell} - E_{z-\ell} = 2 \frac{i \cdot k}{2} \cdot \frac{dT}{dz} \cdot \lambda. \quad (1.55)$$

Поток энергии  $j_E$ , переносимый через площадку  $dS$  каждой молекулой из объемов  $dV_1$  и  $dV_2$  за время  $d\tau$  будет равен

$$j_E = dE_k \frac{1}{6} n_0 \cdot \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS \quad (1.56)$$

$$j_E = 2 \frac{i \cdot k}{2} \lambda \frac{dT}{dz} \cdot \frac{n_0}{6} \bar{U} \cdot d\tau \cdot dS$$

$$j_E = \frac{1}{3} \cdot \bar{U} \cdot \ell \cdot \frac{i \cdot k \cdot n_0}{2} \cdot d\tau \cdot dS \frac{dT}{dz}.$$

С учетом правила знаков  $j_E = - \left( \frac{dT}{dz} \right)$  перепишем

$$j_E = \frac{1}{3} \cdot \bar{U} \cdot \ell \cdot \frac{i \cdot k \cdot n_0}{2} \cdot \frac{dT}{dz} d\tau \cdot dS$$

Сопоставим последнее с экспериментальный законом переноса энергии (закон Фурье)

$$j_E = -\lambda \cdot \text{grad} T \cdot d\tau \cdot dS = -\lambda \frac{dT}{dz} \cdot d\tau \cdot dS, \quad (1.57)$$

где  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности.

Получаем выражение для коэффициента теплопроводности газа

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot \bar{U} \cdot \ell \cdot \frac{i \cdot k \cdot n_0}{2}. \quad (1.58)$$

Проанализируем смысл членов  $\frac{i \cdot k \cdot n_0}{2}$ .

С этой целью возьмем производную  $(dE_k/dT)$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{i}{2} k T \right) = \frac{i}{2} k \approx c_V$$

Но  $(dE_k/dT) = c_V$  есть теплоемкость одной молекулы. Тогда  $\left( \frac{i}{2} \cdot k \right) \cdot n_0$

есть удельная теплоемкость газа  $c_V$ .

Тогда можно записать

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot \bar{U} \cdot \ell \cdot c_V, \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

Подставив  $\ell$  в (1.58) анализируем зависимость теплопроводности от параметров газового состояния

$$\lambda = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{\bar{U}}{\pi d^2 n_0} \frac{i}{2} k \cdot n_0 \quad (1.59)$$

и убеждаемся, что теплопроводность не зависит от давления (как и вязкость) и возрастает с температурой пропорционально

$$\lambda \sim \frac{\sqrt{T}}{d^2}$$

Сопоставление полученных выражений коэффициентов переноса в рамках элементарной кинетической теории устанавливает взаимосвязь между ними

$$D = \frac{1}{3} \ell \cdot \bar{U}, \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\mu = \frac{1}{3} \bar{U} \cdot \rho \cdot \ell, \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 \quad (1.60)$$

$$\lambda = \frac{1}{3} \bar{U} \cdot \ell \cdot c_V, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$$

$$D = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\lambda}{c_V}$$

Соотношения (1.60) получены в предположении, что средняя длина свободного пробега  $\ell$  не зависит от переносимой характеристики (массы, энергии, количества движения) и ее величины, а определяется лишь типом носителя (в данном случае - молекулы с массой  $m_i$ ) и внешними условиями (температура, давление).

Результаты измерений качественно согласуются с расчетными значениями коэффициентов переноса в широком диапазоне температур  $200 < T < 1000 \text{ К}$  и давлений  $1 \cdot 10^3 < p < 1 \cdot 10^6 \text{ Н}/\text{м}^2$ .

Однако, при очень низких и очень высоких давлениях можно предвидеть, что справедливость расчетных соотношений для  $D$ ,  $\mu$ ,  $\lambda$  может нарушиться по следующим причинам:

- в вакууме число Кнудсена  $Kn \ll 1$ ;  $\ell$  соизмеримо с размерами сосуда  $\delta$  и градиенты потенциала могут существенно изменяться на длине свободного пробега;

- в сильно сжатом газе наряду с парными соударениями имеет место одновременные столкновения 3-х и более молекул, что требует пересмотра всего процесса столкновения и способов расчета параметра  $\ell$ .

## 1.5. Процессы переноса и свойства газов с учетом взаимодействия молекул

### 1.5.1. Коэффициенты переноса в газах Выражение потоков в процессах переноса

В газе, находящемся в неравновесном состоянии, могут существовать потоки, обусловленные градиентами концентрации молекул, средней массовой скорости и температуры. Потоки переносят массу  $M$ , импульс  $MU$  кинетическую энергию  $\frac{1}{2}MU^2$  при движении каждой молекулы. Обозначим  $M$ ,  $MU$ ,  $MU^2$  через некую обобщенную характеристику  $\psi$  и рассмотрим процессы их переноса.

Выделим в газе элементарную площадку  $dS$ .

Скорость молекулы относительно поверхности  $dS$  обозначим  $\vec{U}$ , угол между нормалью к площадке и скоростью  $\vec{U}$ , обозначим через  $\Theta$ .

Тогда за время  $dt$  все молекулы, находящиеся в объеме цилиндра  $dV_{\text{ц}} = |\vec{U}| \cos \Theta dt dS$ , пересекут площадку  $dS$ .

Число молекул в единице объема, обладающих скоростями в интервале  $dU$  вблизи  $\vec{U}$ , есть

$$f(\vec{U})d\vec{U} = f d\vec{U}, \quad (1.61)$$

В цилиндре таких молекул

$$f \cdot dV_{\text{ц}} = f \cdot \vec{U} \cdot \cos \Theta \cdot dt \cdot dS \cdot d\vec{U}, \quad (1.62)$$

Поскольку каждая молекула со скоростью  $\vec{U}$  переносит через площадку  $dS$  величину  $\psi_i$ , количество этой величины, переносимой за время  $dt$  через площадку  $dS$  (делим (1.62) на  $dt$  и  $dS$ , т.е. плотность потока молекул со скоростью  $\vec{U}$ ), составит

$$\psi \cdot f \cdot \vec{U} \cdot \cos \Theta \cdot d\vec{U}, \quad (1.63)$$

а плотность общего потока  $\Psi$ , переносимого молекулами с любыми скоростями,

$$\int \psi \cdot f \cdot \vec{U} \cdot \cos \Theta \cdot d\vec{U} = \cos \Theta \cdot \int \psi \cdot f \cdot \vec{U} \cdot d\vec{U} = \cos \Theta \cdot \vec{\Phi}, \quad (1.64)$$

где  $\vec{\Phi}(\psi) = \int \psi \cdot f \cdot \vec{U} \cdot d\vec{U}$  – вектор плотности потока величины  $\psi$ .

Рассмотрим различные процессы переноса и получим выражения для векторов плотности потока.

Перенос массы.

$\Psi = M$  – масса молекул одного сорта.

$$\Phi(M) = M \cdot \int f \vec{U} d\vec{U} = M n_i \frac{1}{n_i} \int f \vec{U} d\vec{U} = n_i M \bar{U}, \quad (1.65)$$

где  $\frac{1}{n_i} \int f \vec{U} d\vec{U} = \bar{U}$  – статистическое среднее (отнесенное к  $n_i$  числу молекул  $i$  в единице объема) значение скорости молекул  $\vec{U}$ .

Перенос импульса.

Возьмем любое произвольное направление, например  $x$ :

$$\Psi_x = M \bar{U}_x = p,$$

$$\Phi_p = M \cdot \int \vec{U}_x f d\vec{U}_x = n_i M \frac{1}{n_i} \int \vec{U}_x^2 f d\vec{U}_x,$$

$$\Phi_p = n_i \cdot M \cdot \bar{U}_x^2. \quad (1.66)$$

Но скорость  $\vec{U}_x$  в газе столь же равновероятна, как и любая другая, т.е. как  $\vec{U}_y, \vec{U}_z$ .

Следовательно,

$$\bar{U}_x = \bar{U}_y = \bar{U}_z, \quad \bar{U}_x^2 = \bar{U}_y^2.$$

Поскольку  $\bar{U}_x^2 + \bar{U}_y^2 + \bar{U}_z^2 = \bar{U}^2$  и  $\bar{U}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{U}^2$  получаем известный результат

$$\Phi_p = \frac{1}{3} n_i \cdot M \cdot \bar{U}^2 = p \quad (1.67)$$

давление в газе есть поток импульса.

Перенос кинетической энергии.

$$\Psi_x = \frac{1}{2} M \bar{U}^2 = E_{\text{кин}},$$

$$\Phi_p = \frac{1}{2} M \int U^2 \bar{U} f d\bar{U} = \frac{1}{2} n_i M \bar{U}^2 \bar{U} = \bar{q} \quad (1.68)$$

где  $\bar{q}$  – обычно обозначает плотность потока кинетической энергии (теплового потока), переносимой молекулами газа одного сорта.

### 1.5.2. Обобщенное уравнение переноса Коэффициенты диффузии, вязкости и теплопроводности однородного газа

Уравнение переноса для газов получают путем умножения частей уравнения Больцмана, знакомого из курса статистической физики, на обобщенную характеристику  $\Psi$ , представляющую любое аддитивное свойство отдельных молекул (масса, импульс, энергия), и последующего интегрирования полученных произведений в левой и в правой частях по пространству скоростей, т.е.

$$\int_U \Psi \left( \frac{\partial f}{\partial \tau} + \bar{U} \frac{\partial f}{\partial \bar{P}} + \frac{1}{M} \bar{F} \frac{\partial f}{\partial \bar{U}} \right) dU = \iiint \int \Psi_i (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b \cdot db \cdot d\vartheta \cdot d\bar{U}_j d\bar{U}_i, \quad (1.69)$$

являющееся обобщенным уравнением переноса.

Полагая далее  $\Psi$  равным  $M$ ,  $M\bar{U}$ ,  $M\bar{U}^2$ , и разрешая обобщенное уравнение переноса, можно получить выражение для потоков массы, импульса или кинетической энергии.

Хотя уравнение Больцмана и полученное на его основе обобщенное уравнение переноса были выведены более века назад, решение его является весьма сложной задачей. Поэтому к настоящему времени получены лишь некоторые приближенные решения, либо отдельные решения для частных случаев.

Воспользуемся готовыми решениями, полученными независимо друг от друга англичанином Чепменом (Chapman S.) и шведом Энскогом (Enskog D.) в начале XX века.

Коэффициент самодиффузии выражается через определяющие параметры следующей формулой

$$D \cong 2,6 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T^3 / M}}{p \sigma^2 \Omega^{(1.1)} T^*}, \text{ м/с}^2 \quad (1.70)$$

где  $T$  – температура, К;  $M$  – масса молекулы газа, кг/кмоль;  $\sigma$  – диаметр молекулы в ангстремах, Å;  $T_i^* = k/\varepsilon \cdot T$  – приведенная температура;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы;  $p$  – давление газа,

атм.;  $\Omega^{(1.1)}(T^*)$ ,  $\Omega^{(2.2)}(T^*)$  – интегралы столкновений, учитывающие потенциальную энергию взаимодействия сталкивающихся молекул.

Коэффициент вязкости

$$\mu = 2,67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2.2)}(T^*)}, \text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 \quad (1.71)$$

Коэффициент теплопроводности

$$\lambda = 8,33 \cdot 10^{-2} \frac{\sqrt{M/T}}{\sigma^2 \Omega^{(2.2)}(T^*)}, \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}) \quad (1.72)$$

Безразмерные интегралы столкновений  $\Omega^{(l,h)*}$ , входящие в окончательные выражения для коэффициентов переноса, представляют собой сложные выражения вида

$$\Omega^{(\lambda,h)*}(T^*) = \frac{2}{(h+1)/(T^*)^{(h+2)}} \int_0^\infty \lambda^{-(g^*)/T^*} \cdot (g^*)^{(2h+3)} \cdot \Theta^{(\lambda)*} \cdot g^* \cdot dg^* \quad (1.73)$$

$$\Omega^{(\lambda)*}(g^*) = \frac{2}{1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1 + (-1)^\lambda}{1 + \lambda}} \int_0^\infty (1 - \cos^\lambda x) \cdot g^* \cdot b^* \cdot db^*, \quad (1.74)$$

$$\chi(g^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_{y^*}^\infty \frac{dr^*/(r^*)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{b^*}{r^*}\right)^2 - \frac{\varphi^*(r^*)}{(g^*)^2}}}, \quad (1.75)$$

где  $r^* = r/\sigma$  – приведенное межмолекулярное расстояние;  $b^* = b/\sigma$  – приведенное прицельное расстояние;  $g^* = 1/2\mu \frac{g_{ij}^2}{\varepsilon}$  – приведенная относительная кинетическая энергия;  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  – постоянные (параметры) потенциала межмолекулярного взаимодействия;  $\varphi(r)$  – потенциал взаимодействия двух молекул.

Можно отметить, что более строгий аналитический метод подтвердил, что:

- коэффициент самодиффузии обратно пропорционален давлению (концентрации), квадрату газокинетического диаметра молекул газа, молекулярной массе и пропорционален  $\sqrt{T^3}$ ;

- динамическая вязкость пропорциональна  $U \sim \sqrt{T}$ , обратно пропорциональна квадрату газокинетического диаметра молекул и не зависит от давления;

- теплопроводность обратно пропорциональна квадрату газокинетического диаметра молекул газа и не зависит от давления.

Приведенные результаты сравнительного анализа подтверждают взаимосвязь и преемственность различных этапов теоретического анализа физических процессов в газах от простейших представлений элементарной молекулярно-кинетической теории до современных методов математического анализа.

Для интеграла  $\Omega^{(2,2)}(T^*)$  можно воспользоваться аппроксимацией, рекомендуемой [2]:

$$\Omega^{(2,2)}(T^*) \approx 1,436/(1+0,323 \ln T^*), \quad (1.76)$$

Несмотря на широкое использование параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\sigma$  и  $\epsilon$ , эти параметры не поддаются в настоящее время ни непосредственному измерению, ни аналитическому определению. Основным способом получения сведений о параметрах потенциала взаимодействия является подбор таких значений  $\sigma$  и  $\epsilon$ , которые, будучи подставленными в теоретические формулы для расчета свойств равновесных состояний (плотность, сжимаемость и т.п.) или коэффициентов переноса (диффузии, вязкости, теплопроводности), дадут лучшее совпадение расчетных значений с экспериментом в широком диапазоне изменения определяющих параметров  $T, p$ .

При отсутствии экспериментальных данных о равновесных свойствах или коэффициентах переноса по вновь созданным или неизученным веществам значения  $\epsilon/k$  можно оценить по известным значениям температур  $T_k, T_{кип}$  или  $T_{пл}$  (критической, кипения, плавления):

$$\epsilon/k \approx 0,77T_k \approx 1,15T_{кип} \approx 1,92T_{пл}, \quad (1.77)$$

Газокинетический диаметр  $\sigma$  связан с параметрами фазовых переходов или с критическими параметрами  $p_k, V_k, T_k$  выражением  $b_0 = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3$ :

$$b_0 \approx 0,75V_k \approx 2,0V_{кип} \approx 2,3V_{пл}, \quad b_0 = 18,4 T_k/p_k, \quad (1.78)$$

где  $V_k, V_{кип}, V_{пл}$  – мольные объемы при  $T_k, T_{кип}, T_{пл}$  соответственно.

Или  $\sigma \approx 2\sqrt[3]{b_0}$ , где размерность  $b_0$  – см<sup>3</sup>/моль.

### 1.5.3. Расчет вязкости газов при различных температурах и давлениях

Влияние давления. Динамическая вязкость разреженного газа, полученная в элементарной молекулярно-кинетической теории без учета взаимодействия молекул, выражается следующей формулой (1.52)

$$\mu = \frac{1}{3} \bar{U} \cdot \lambda \cdot \rho,$$

где  $\rho$ ,  $\bar{U}$ ,  $\lambda$  - соответственно плотность, средняя скорость теплового движения молекул и средняя длина свободного пробега молекул. Более строгое решение, полученное из обобщенных уравнений переноса (1.71), также не содержит членов, учитывающих в явном виде влияние давления.

Действительно, поскольку в разреженном газе плотность  $\rho_i = n_i M_i$  прямо пропорциональна числу молекул  $n_i$  в единице объема, а средняя длина свободного пробега  $\lambda$  обратно пропорциональна  $n_i$ , то вывод о независимости  $\mu$  от  $p$ ,  $\mu \neq \mu(p)$ , впервые отмеченный Максвеллом, оказывается справедливым в довольно широком диапазоне изменения давления. Так, например, для многих газов ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и др.) динамическая вязкость практически постоянна в диапазоне давлений от сотых долей атмосферы до десятков атмосфер.

Однако при изменении давления в более широких пределах вязкость газов может уже заметно отличаться от значений, рассчитанных по формуле (1.71).

Причины проявления влияния давления на динамическую вязкость газа могут быть пояснены следующими рассуждениями.

В области сверхразреженного газа (вакуум,  $p < 1 \cdot 10^3$  Па) длины свободного пробега молекул  $\lambda$  могут становиться соизмеримыми с размерами камеры  $\delta$ , в которой производятся измерения вязкости. Однако в исходной модели, рассмотренной при выводе уравнения Больцмана и обобщенного уравнения переноса, взаимодействие молекул со стенкой не учитывается. Критерий Кнудсена  $Kn = \lambda/\delta$  становится соизмеримым с единицей или больше, и на результаты измерений вязкости существенное влияние оказывают скачки скоростей вблизи границы раздела "газ-твердая стенка". Вязкость газа в этом случае выражается так:

$$\mu = \mu_0 \frac{1}{1 + \left( \frac{2 - \gamma_1}{\gamma_1} + \frac{2 - \gamma_2}{\gamma_2} \right) Kn} \quad (1.79)$$

где  $\mu_0$  – динамическая вязкость, измеренная при нормальных условиях.

В сильно сжатых газах ( $p > 1$  МПа) существенно уменьшается средняя длина свободного пробега  $\ell$ , которая становится соизмеримой с размерами самих молекул. В этих условиях с ростом давления, помимо парных столкновений (две молекулы), все чаще происходят одновременные соударения трех и более молекул (соударения третьего и более высоких порядков), не учтенные в модели парных столкновений. Однако учет тройных столкновений и столкновений более высокого порядка не только существенно усложняет математическое описание поведения такой системы, но и порождает необходимость выбора новых потенциальных функций.

Действительно, все рассмотренные ранее потенциалы взаимодействия подразумевались как парные потенциалы, пригодные для описания взаимодействия сближающейся пары молекул, когда остальные молекулы находятся настолько далеко от рассматриваемой пары, что их влиянием можно пренебречь.

В сжатых газах появляется необходимость учета влияния ближайших соседних молекул, что еще более усложняет математическое описание процесса переноса. В настоящее время теоретические методы описания процессов переноса в сжатых газах могут предсказать лишь качественные зависимости коэффициентов переноса от давления.

Для модели жестких сфер (потенциал "жесткая сфера") Д. Энског предложил следующую зависимость, учитывающую влияние давления  $p$  на динамическую вязкость  $\mu$  :

$$\mu_p = \mu_0 \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3V_{MP}} \left( \frac{1}{y} + 0,8 + 0,76y \right), \quad (1.80)$$

где  $\mu_0$  - динамическая вязкость в нормальных условиях;  $N_A$  - число Авогадро;  $V_{MP}$  - объем моля газа при давлении  $p$ ;  $\sigma$  - кинетический диаметр молекул;  $y$  - часть термодинамического вириального уравнения состояния реального газа (модуль Энскога).

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots = 1 + y. \quad (1.81)$$

Учесть влияние давления можно и через приближенные значения вириальных коэффициентов правой части уравнения состояния

$$B \approx b_0 \approx \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3; \quad C \approx 0,625b_0^2; \quad D \approx 0,287b_0^3.$$

Величину « $y$ » в правой части (1.81) можно выразить

$$y \approx \frac{b_0}{V_{MP}} + 0,625 \left( \frac{b_0}{V_{MP}} \right)^2 + 0,287 \left( \frac{b_0}{V_{MP}} \right)^3 + \dots, \quad (1.82)$$

где  $V_{MP}$  - тот же мольный объем газа при давлении  $p$ .

При отсутствии данных по  $V_{MP}$  мольный объем легко найти из данных по плотности  $\rho$  газа при нормальном  $p_0$  и данном  $p$  давлении

$$\frac{V_{MP}}{V_0} = \frac{\rho_0}{\rho}$$

Формула Энскога была представлена Гарднером в более удобном для расчетов упрощенном виде

$$\mu_p = \mu_0 \left[ 1 + 0,175b\rho + 0,865(b\rho)^2 \right], \quad (1.83)$$

где  $\rho$  - плотность газа при данном давлении, г/см<sup>3</sup>;  $b$  - объемная поправка, см<sup>3</sup>/г,

$$b = \frac{1,78 \cdot 10^{-7} \sqrt[4]{(T^*)^3}}{\sqrt[3]{\mu_0^2} \sqrt[4]{M}}, \quad T^* = kT/\varepsilon.$$

Другая группа приближенных формул для расчета динамической вязкости сжатых газов основана на обобщенном (приведенном) уравнении состояния с использованием  $\rho_k, p_k, V_k, T_k$  данных в критической точке вещества (или приведенных значений этих же параметров):

$$\rho_{np} = \frac{\rho}{\rho_k}; p_{np} = \frac{p}{p_k}; V_{np} = \frac{V_{MP}}{V_k}; T_{np} = \frac{T}{T_k}$$

Используя новое понятие "остаточной" или «добавочной» вязкости  $\mu_p - \mu_0$  (разность вязкостей), можно выразить  $\mu_p - \mu_0$  через  $\rho_k, p_k, T_k$  в виде

$$\left[ (\mu_p - \mu_0) \xi + 1 \cdot 10^{-4} \right]^{1/4} \approx 0,10230 + 2,3364 \cdot 10^{-2} \cdot \rho_{np} + 0,58533 \rho_{np}^2 - \\ - 4,0758 \cdot 10^{-2} \rho_{np}^3 + 9,3324 \cdot 10^{-3} \rho_{np}^4, \text{ сП.} \quad (1.84)$$

1 сантипуаз = 0,001 Н·с/м<sup>2</sup>,

$$\xi = \frac{T_k^{1/6}}{\sqrt{M_i} \sqrt[3]{p_k^2}} \quad (1.85)$$

Для отдельных диапазонов изменения плотности сжатого газа выражение  $(\mu_p - \mu_0)$  может быть представлено в упрощенной форме, если  $0,3 \leq \rho_{np} \leq 2,0$

$$\mu_p - \mu_0 = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{\xi} \left( 23,12 e^{1,08 \rho_{np}} - 25 \right), \text{сП} (10^{-3}, \text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2)$$

При меньших плотностях  $\rho_{np} < 0,3$

$$\mu_p - \mu_0 = \frac{11}{\xi} \left( e^{1,584 \rho_{np}} - 1 \right) \cdot 10^{-5}, \text{сП} (10^{-3}, \text{Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2)$$

С целью ускорения и упрощения инженерных расчетов в справочной литературе часто приводятся номограммы для расчета динамической вязкости, пригодные в широком диапазоне изменения давлений.

Влияние температуры. Формула (1.71), полученная при решении обобщенного уравнения переноса, учитывала влияние температуры на динамическую вязкость газа:

$$\mu(T) \approx 2,67 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2.2)*}}$$

В области умеренных давлений (до десятков атмосфер) температурную зависимость динамической вязкости проще всего вычислять по формуле Сазерленда (Sutherland)

$$\mu_0(T) = \mu_0(0^\circ \text{C}) \frac{273,2 + S_s}{T + S_s} \left( \frac{T}{273,2} \right)^{3/2}, \quad (1.86)$$

где  $S_s$  - постоянная Сазерленда.

Значения постоянной Сазерленда приводятся для газов в справочной литературе.

При отсутствии таких данных значение постоянной Сазерленда может быть вычислено по известной температуре кипения при нормальном давлении:

$$S_s \approx 1,47 T_{\text{кип}} \approx 1,5 T_{\text{кип}} \quad (1.87)$$

При этом подразумевается, что постоянная Сазерленда практически не зависит от температуры (для воздуха при  $0^{\circ}\text{C}$   $S_s = 113$ , при  $1600^{\circ}\text{C}$   $S_s = 124$ ). Миснар [7] рекомендует простое выражение для вязкости многоатомных газов:

$$\mu_0 \approx 1,28 \cdot 10^{-7} T_{\text{кип}}^{3/4} \cdot M^{1/6} \cdot N^{1/3}, \text{ П, } (\cdot 10^{-1} \text{Н} \cdot \text{с} / \text{М}^2), \quad (1.88)$$

где  $N$  - число атомов в молекуле газа.

#### Погрешность расчета вязкости газов и рекомендуемые методы расчета.

Схематизация процесса переноса, начинающаяся с выбора упрощенной модели, последующие упрощения, обусловленные математическими трудностями описания исследуемого явления, а также недостаточная полнота представления об элементарном акте взаимодействия молекул неизбежно выявляются при сопоставлении результатов расчета с экспериментальными данными.

Хотя экспериментальные значения исследуемых свойств веществ несут в себе определенную погрешность измерений, погрешность измерений вязкости обычно имеет меньшую величину (проценты и их доли), что оправдывает использование экспериментальных значений в качестве эталонных для проверки достоверности теоретического анализа.

Используя определение относительного расхождения между измеренными  $\mu_z$  и рассчитанными  $\mu_p$  значениями в виде:

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\mu_z - \mu_p}{\mu_z} \cdot 100\%,$$

можно характеризовать обнаруживаемые расхождения как погрешность теоретического определения в процентах.

Оценивая рассмотренные выше расчетные методики, отметим, что в широкой области измерения параметров газового состояния (от температуры конденсации до  $T_{\text{пр.}} = T/T_k \approx 10$  и давлениях от долей атмосферы до десятков атмосфер) погрешность расчета динамической вязкости через интегралы столкновений обычно не превышает 3 %.

Следует, однако, указать, что отмеченные погрешности, почти сопоставимые с погрешностью измерений, получаются лишь в тех случаях, когда в расчете используются значения параметров потенциала Леннарда-Джонса  $\sigma$  и  $\epsilon$  (или полярных потенциалов), полученных по экспериментальным значениям вязкости. Использование значений  $\epsilon$  и  $\sigma$ , вычисленных из вириальных коэффициентов уравнения состояния, из сжимаемости, температуры кипения или критических параметров, приводит к более значительным (до 5-8 %) расхождениям расчета и опыта.

Расчет динамической вязкости газов в широком диапазоне температур с использованием формул (1.73), (1.88), (1.90) дает расхождения с результатами измерений, достигающие 10-15 % [2].

В случае сильно разреженных или сжатых газов расхождение расчета с опытом может составлять десятки процентов (до 40 %) [2].

#### 1.5.4. Расчет теплопроводности одно- и многоатомных газов при различных температурах и давлениях

Ранее на основе элементарной кинетической теории были получены соотношения, связывающие теплопроводность и вязкость газов

$$\lambda = \frac{1}{3} n \cdot M \cdot \bar{U} \cdot \lambda \cdot c_V = \mu \cdot c_V, \quad (1.89)$$

где  $n$  - число молекул в единице объема;  $M$  – молекулярная масса молекулы;  $\bar{U}$ ,  $\ell$  - средняя скорость теплового движения и средняя длина свободного пробега молекул;  $c_V$  - теплоемкость от одной молекулы газа при постоянном объеме.

Если (1.89) преобразовать в виде безразмерного отношения

$$\frac{\lambda}{\mu \cdot c_V} = K_M = 1, \quad (1.90)$$

где  $K_M$  – так называемый «модуль Максвелла», то его полученная теоретическая величина  $K_{M \text{ теор.}} = 1$  окажется существенно отличающейся от экспериментального значения  $K_{M \text{ эксп.}}$ . Так например, у одноатомных газов эксперимент дает  $K_{M \text{ эксп.}} \approx 2,5$ .

Если сравнивать экспериментальную величину модуля Максвелла с расчетной оценкой, где теплопроводность газа вычислена по формуле (1.72), получается практически полное совпадение  $K_{M \text{ теор.}} = K_{M \text{ эксп.}} = 2,5$ .

Если теплопроводность газа определять через более доступные измеренные или расчетные значения динамической вязкости, удельной массовой теплоемкости и модуля Максвелла

$$\lambda = K_M \cdot \mu \cdot c_V \quad (1.91)$$

и использовать его для многоатомных молекул, то величина  $K_M$  будет иной: у одноатомных газов  $K_M \sim 2,5$ , у двухатомных -  $K_M \sim 1,9$ , у трехатомных -  $K_M \sim 1,7$ , у многоатомных газов -  $K_M \sim 1,3$ .

Рассмотренные зависимости выведены в предположении, что перенос кинетической энергии осуществляется только за счет поступательных степеней свободы. Такое предположение, справедливое для одноатомных

газов, не учитывает вклад иных степеней свободы молекул в переносе кинетической энергии.

Для учета переноса кинетической энергии внутренними степенями свободы многоатомных молекул вектор плотности теплового потока  $\vec{q}$  должен записываться следующим образом

$$\vec{q} = \frac{1}{2} M \cdot n_i \cdot \overline{U^2 \vec{U}} + n_i \cdot \overline{E^{внут.} \vec{U}} = \psi \quad (1.92)$$

где  $E^{внут.}$  - кинетическая энергия внутренних степеней свободы.

Как видно из выражения (1.92) учет внутренних степеней свободы дает более высокие значения плотности потока тепловой энергии и коэффициента теплопроводности при прочих равных условиях (масса молекул,  $\sigma$ ,  $\ell$ ). Используя удобную для расчетов форму выражения (1.91), Эйкен преобразовал его к виду:

$$\frac{\lambda}{\mu} = K_M c_V = f_p^{\circ} c_p + f_v^{\circ} c_v, \quad c_v = c_V - c_p \quad (1.93)$$

Здесь индексы "п" и "в" указывают на причастность к поступательным и вращательным степеням свободы;  $f_p^{\circ}$ ,  $f_v^{\circ}$  - поправки Эйкена на поступательную и вращательную степени свободы.

Аддитивная форма правой части (1.93) по мнению Рида и Шервуда отражает независимость переноса энергии вращательной степеню свободы от поступательной.

Принимая далее  $f_p^{\circ} = K_M = 2,5 = \frac{5}{2}$ , а теплоемкость поступательного движения  $c_p = \frac{3}{2} R$ , и подставляя в (1.93) с учетом  $c_v = c_V - c_p$ , Эйкен получил выражение

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} R + f_v^{\circ} \left[ c_V - \frac{3}{2} R \right], \quad (1.94)$$

представляющее многоатомный газ с теплоемкостью  $c_V$  как квазиодноатомный.

Эйкен предлагал считать, что  $f_v^{\circ} = 1$  и тогда,

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{15}{4} R - \frac{3}{2} R + c_V = \frac{9}{4} R + c_V,$$

или с учетом уравнения Майера  $c_p - c_v = R$  получается известная корреляция Эйкена

$$\frac{\lambda}{\mu} = \frac{9}{4}R + c_v = \frac{1}{4}(5R + 4c_p). \quad (1.95)$$

Простота формулы Эйкена (1.95), удобство расчета теплопроводности газа по известным значениям вязкости,  $c_p$  или  $c_v$  дополнялись к тому же хорошей точностью расчетных значений.

Несмотря на многочисленную критику допущений Эйкена о правомочности деления теплоемкости на слагаемые и допущение  $f_v^{\circ} = 1$ , формула Эйкена широко применяется для расчета теплопроводности многоатомных газов при средних температурах, поскольку расхождение расчетных и экспериментальных значений, как правило, составляет 5-8 % и лишь изредка (газы с больших дипольным моментом) достигает 10-15 %.

Влияние температуры на теплопроводность газов при низких давлениях. Учет внутренних степеней свободы, участвующих в переносе кинетической энергии (тепловой), с помощью формул Эйкена (1.95) или аналогичных формул основывается на допущении о том, что поправочные коэффициенты  $K_m$ ,  $f_p^{\circ}$ ,  $f_v^{\circ}$ , практически не зависят от температуры. Не менее важно отметить, что и вид функции распределения (распределение Максвелла), входящей в обобщенное уравнение переноса, изменяется, когда в исследуемом процессе переноса существенное влияние оказывают квантовые эффекты.

Проведение теплофизических расчетов проектируемых приборов и устройств, работающих при "водородных" ( $\approx 20$  К) и "гелиевых" ( $< 4,2$  К) температурах (квантовые усилители с малыми шумами и т.п.), создает необходимость оценки свойств газов и паров при этих температурах.

Действительно, в условиях, когда квантовые эффекты проявляются в процессе переноса, максвелловская функция распределения заменяется на распределения Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака, известные из курса статистической физики. Кроме того, элементарный акт столкновения двух молекул, рассматривающийся ранее с позиций классической механики, может существенно изменяться из-за проявления волновых и квантовых свойств сталкивающихся частиц.

Столкновения между двумя молекулами газа необходимо рассматривать с точки зрения квантовой теории столкновений. Отклонения вектора относительной скорости, получающееся в результате столкновений пары молекул с массами  $M_1$  и  $M_2$ , оказывается приблизительно таким же, какое получается, если предположить, пользуясь классической теорией, что каждая молекула окружена "силовым" полем, линейная протяженность которого имеет порядок "длины волны" де Бройля  $\tilde{\lambda}_B$ :

$$\tilde{\Lambda}_B = \frac{\eta}{\sqrt{M_{пр.} \eta T}}, \quad (1.96)$$

где  $\eta = \frac{h}{2\pi}$  - постоянная Планка;  $k$  - постоянная Больцмана;  $M_{пр.} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$  - приведенная масса молекулы.

Эта величина тем больше, чем легче молекула и ниже температура. Величина  $\tilde{\Lambda}_B$  называется "длиной волны" де Бройля и характеризует отклонение от классической теории в том случае, когда она сравнима или больше диаметра молекулы ( $\tilde{\Lambda}_B > \sigma$ ).

Для легких газов - He и H<sub>2</sub> - отношение  $\tilde{\Lambda}_B / \sigma$  приближается к 0,1 уже при комнатных температурах и становится значительным при низких температурах.

Коэффициент теплопроводности газа при низких температурах можно оценить из:

$$\lambda = \frac{25}{32} \cdot \frac{c_V}{N} \cdot \frac{1}{\pi \sigma^2} \cdot \frac{\sqrt{\pi M k T}}{\Omega^{(2.2)*}} + \frac{1}{42} \left[ 8 \frac{\Omega^{(2.3)*}}{\Omega^{(2.2)*}} - 7 \right]^2, \quad (1.97)$$

где  $\Omega^{(2.3)*}$  - интеграл столкновений, численные значения которого приводятся в справочной литературе.

Сопоставление результатов расчета теплопроводности газов с учетом квантовых эффектов показало необходимость их учета при температурах менее 200 К, особенно для легких газов. Расхождения расчетных и экспериментальных значений вплоть до гелиевых температур и давлений в десятки атмосфер составляют 10-15% и возрастают при дальнейшем увеличении давления.

Для расчета теплопроводности  $\lambda(T)$  многоатомных газов Миснар рекомендует полуэмпирическую зависимость:

$$\lambda(T) = \lambda_0 \left( \frac{T}{273} \right)^{3/2} \frac{273 + S_s}{T + S_s} \cdot \left\{ 1 + \left( 1 + \frac{4}{N+4} \right) \left[ \left( \frac{T}{273} \right)^{2/3} - 1 \right] \frac{N-1}{10} \right\}, \quad (1.99)$$

$3 \leq N \leq 10$ , где  $N$  - число атомов в молекуле газа,  $S_s$  - постоянная Сазерленда.

Соотношения, учитывающие влияние температуры, позволяют рассчитывать теплопроводность газов при умеренной и повышенной температурах с погрешностью, в среднем, 10-15 %.

Зависимость теплопроводности воздуха от давления представлена на рис.1.8.

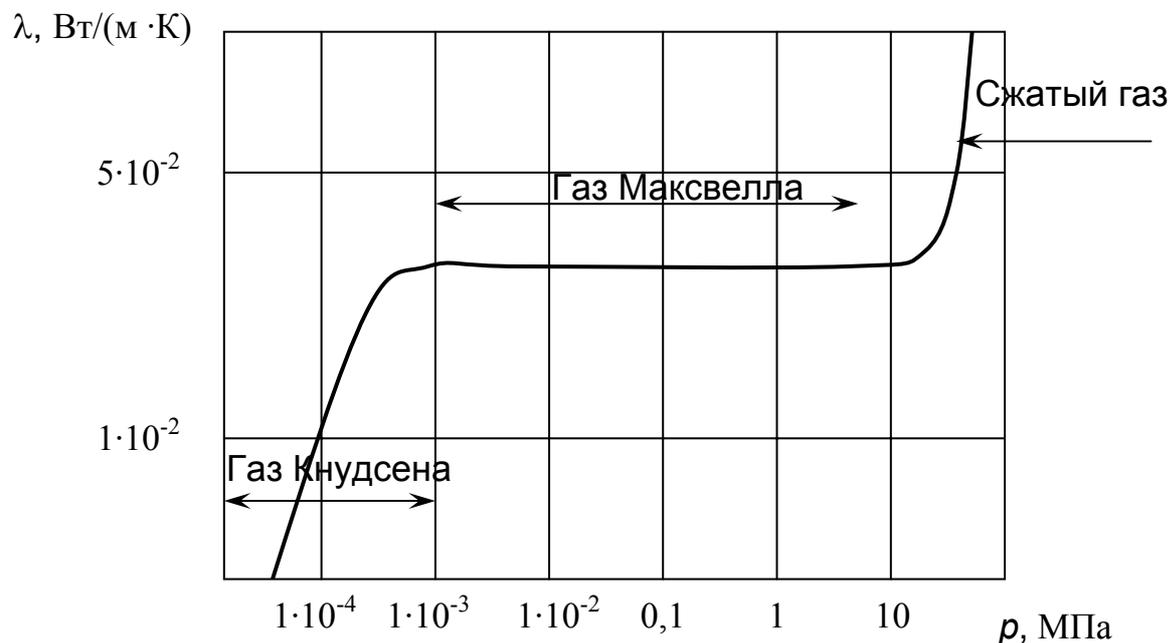


Рис.1.8. Зависимость теплопроводности воздуха от давления.

Влияние давления на теплопроводность газов при умеренных температурах. Учитывая зависимость теплопроводности от вязкости, можно получить формулу для расчета теплопроводности газа на основе уравнения Энскога

$$\lambda_{T,P} \approx \lambda_{T,1} \left( \frac{b_0}{V_{MP}} \right) \left( \frac{1}{y} + 1,2 + 0,76 \right) \approx \lambda_{T,1} \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3V_{MP}} \left( \frac{1}{y} + 1,2 + 0,76 \right), \quad (1.100)$$

где  $y = f(b_0, V_{MP})$  определяется по формуле (1.81).

Стил и Годос предложили уравнение, выражающее теплопроводность газа через критические параметры (рис.1.9) и аналогичное по форме уравнению «остаточной» или «добавочной» вязкости.

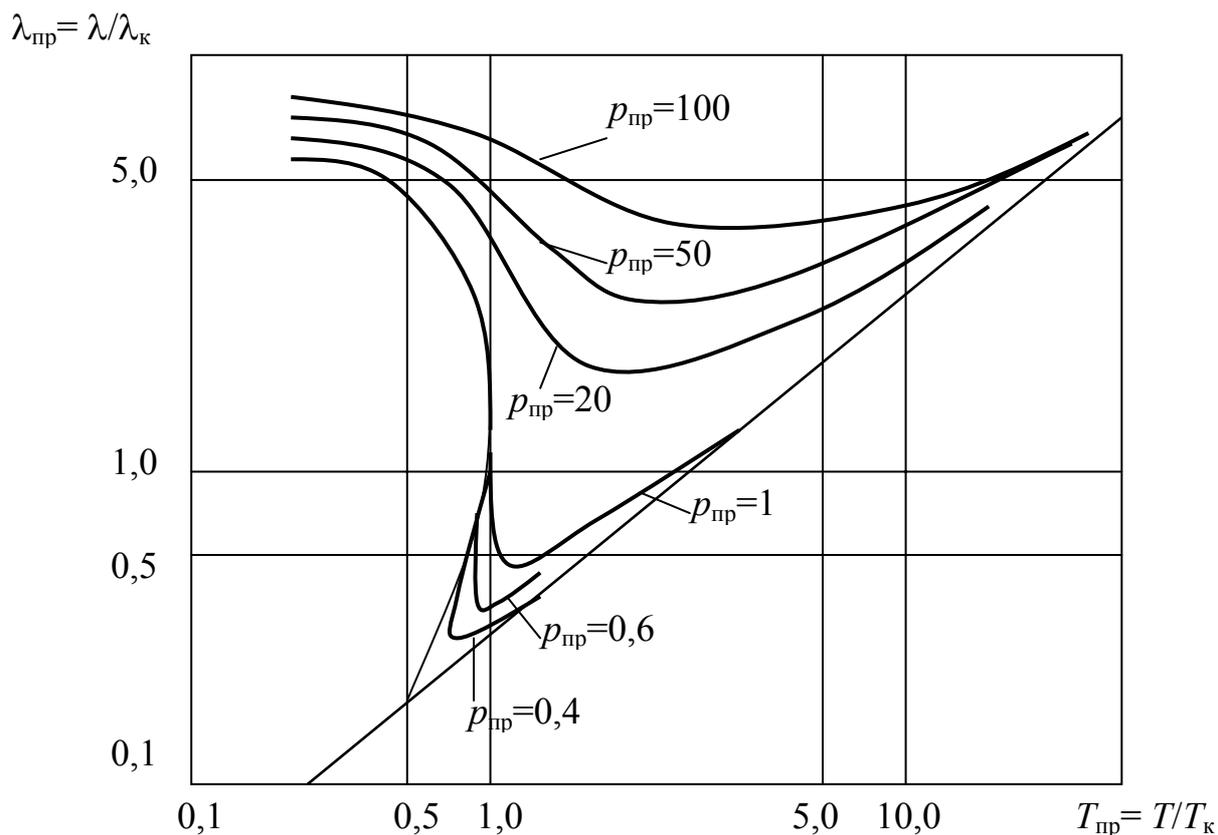


Рис 1.9. Зависимость теплопроводности газов от критических параметров.

«Остаточная» теплопроводность  $\lambda_p - \lambda_0$  при  $\rho_{пр} < 0,5$

$$\lambda - \lambda_0 \approx \frac{5,86 \cdot 10^{-5}}{\gamma \cdot z_k^5} [\exp(-0,54\rho_{пр}) - 1], \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}. \quad (1.101)$$

Если  $0,5 \leq \rho_{пр} \leq 2,0$ , то

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{6,5 \cdot 10^{-5}}{\gamma \cdot z_k^5} [\exp(0,67\rho_{пр}) - 1,07], \text{ Вт/м}\cdot\text{К},$$

при  $2,0 \leq \rho_{пр} \leq 2,8$

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{1,25 \cdot 10^{-5}}{\gamma \cdot z_k^5} [\exp(1,16\rho_{пр}) + 2,02], \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$$

где  $\gamma = T_k^{1/6} \cdot p_k^{2/3} \cdot M^{1/2}$ ,  $z_k = \frac{p_k \cdot V_k}{R \cdot T_k}$ ,  $\rho_k = \frac{V_{mk}}{V_k}$

Следует отметить, что погрешность рекомендованных соотношений колеблется от 5 до 20%. Лучшего пока достигнуть не удается.

### Пример расчета теплофизических свойств многоатомных газов

Задание. Рассчитать диффузию, динамическую вязкость и теплопроводность этана ( $C_2H_6$ ) при температуре  $T = 373$  К и нормальном давлении.

Решение. Из таблицы 5 приложения находим молярную массу  $M$  и постоянные сил взаимодействия для потенциала Леннарда-Джонса  $\sigma$  (газокинетический диаметр молекулы) и  $\varepsilon/k$  (приведенная “глубина” потенциальной ямы). Для этана имеем:  $M = 30,1$  кг/кмоль,  $\sigma = 4,43$  Å,  $\varepsilon/k = 215,7$  К. Рассчитаем приведенную температуру:

$$T^* = \varepsilon/k \cdot T = 373/215,7 = 1,73$$

По приведенной температуре из таблицы 4 приложения определяем интегралы столкновений  $\Omega^{(1.1)}(T^*)$  и  $\Omega^{(2.2)}(T^*)$ :

$$\Omega^{(1.1)}(T^*) = 1,133; \quad \Omega^{(2.2)}(T^*) = 1,240$$

Далее по формулам (1.72), (1.73) и (1.97) находим диффузию, вязкость и теплопроводность этана:

$$D = 2,6 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{373^3 / 30,1}}{1 \cdot 4,443^2 \cdot 1,133} = 15,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\mu = 2,67 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{30,1 \cdot 373}}{4,443^2 \cdot 1,24} = 115,6 \cdot 10^{-6} \text{ кг}/(\text{м} \cdot \text{с}) = 115,6 \cdot 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$$

$$\lambda = 0,25 \cdot 115,6 \cdot 10^{-7} \cdot (5 \cdot 8319/30,1 + 4 \cdot 2073) = 0,028 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}).$$

Варианты домашнего задания те же, что и для задания № 1.

## Глава 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

### 2.1. Жидкое состояние вещества

Изучение жидкого состояния вещества является одной из сложных проблем физики. Эта сложность обусловлена двойственным характером природы жидкостей, сочетанием свойств, присущих газам (способность принимать форму сосуда, изотропность), со свойствами, характерными для твердых кристаллических тел (малая сжимаемость, плотность, скорость распространения упругих волн, рассеяние и поглощение проникающего излучения).

В то же время структура жидкости принципиально отличается как от газов, так и от твердых тел. Чтобы описать свойства вещества в жидком состоянии необходимо подобрать модель структуры, то есть описать взаимное расположение атомов или молекул жидкости в пространстве и законы их коллективного взаимодействия.

Информацию о структуре жидкостей получают из экспериментов, изучая прохождение и рассеяние различных излучений в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой частях оптического спектра или рассеяние потоков частиц высоких энергий (например, нейтронов). Изучение таких физических свойств жидкости как сдвиговая вязкость (текучесть) показывает, что ее атомы, молекулы могут легко перемещаться, причем длина среднего свободного пробега молекул сопоставима с их размерами. Сохранение объема у жидкости доказывает, что между ее атомами, молекулами действуют силы притяжения. В жидкостях молекулы располагаются значительно ближе друг к другу и взаимодействуют значительно сильнее, чем в газах.

Диффузия в жидкостях происходит гораздо медленнее, чем в газах. Но строение жидкости существенно отличается от строения твердых тел, где скорость диффузии ниже на многие порядки. В твердом теле каждая частица (атом, ион, молекула) колеблется около своего положения равновесия, причем в идеальной решетке твердого кристалла практически все возможные «места» для частиц - узлы кристаллической решетки - заняты.

Жидкость обладает более «рыхлой» структурой. В ней имеется значительно больше свободных мест – «дырок», благодаря чему молекулы могут легче перемещаться, покидая свое место и занимая одну из соседних свободных «дырок». По теории Я. И Френкеля, каждая молекула в течение некоторого промежутка времени колеблется около ее временного положения равновесия ( $\approx 10^{-12} \div 10^{-10}$  с). После этого она перескакивает в новое временное положение равновесия приблизительно на расстояние своего диаметра. Молекулы жидкости между переходами совершают колебательное движение около временного положения равновесия. Время между двумя переходами молекулы из одного положения в другой называется "временем оседлой жизни". Это время зависит от вида жидкости и от температуры.

Таким образом, молекулы медленно перемещаются внутри жидкости, колеблясь часть времени около определенных мест, т.е. находясь по образному выражению Френкеля в «оседлом» состоянии.

В газе средняя кинетическая энергия теплового движения молекул достаточна чтобы преодолеть силы притяжения между молекулами. Это приводит к тому, что газовые молекулы разлетаются, и газ занимает весь предоставленный ему объем.

Так как молекулы жидкости расположены "вплотную" друг к другу, то получив достаточно большую кинетическую энергию, они хотя и могут преодолеть притяжение своих ближайших соседей и выйти из сферы их действия, но попадут в сферу действия других молекул и окажутся в новом временном положении равновесия. Лишь молекулы, находящиеся на внешней поверхности жидкости, могут вылетать за пределы жидкости, чем и объясняется процесс ее испарения.

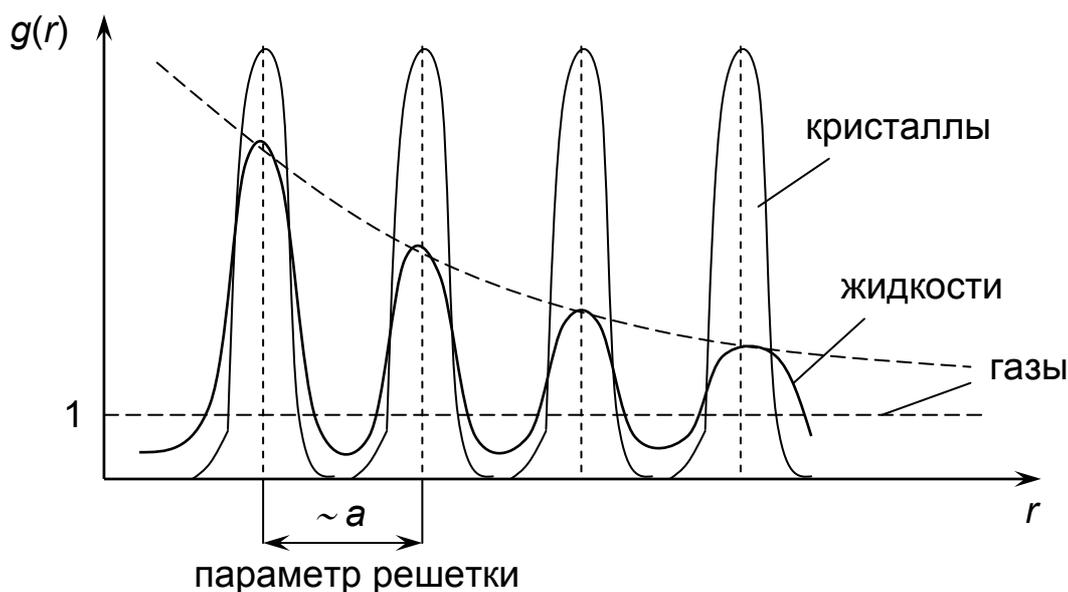
Если в жидкости выделить малый объем, то в течение времени оседлой жизни в нем существует упорядоченное расположение атомов, молекул, подобное их расположению в кристаллической решетке твердого тела. Затем упорядоченное расположение распадается, но возникает в другом месте. Так, все пространство, занятое жидкостью, состоит из множества зародышей кристаллов, которые, однако, неустойчивы. Они распадаются в одних местах, но снова возникают в других.

Итак, в небольшом объеме жидкости (несколько межмолекулярных расстояний) наблюдается упорядоченное расположение ее молекул, а в большом объеме – хаотическое. Говорят, что в жидкости существует "ближний порядок" в расположении молекул и отсутствует дальний порядок. Такое строение жидкости называют квазикристаллическим (кристаллоподобным).

Элементы порядка в жидкости проявляются в том, что вероятность определенного временного положения пары молекулы зависит от расстояния между ними. Эта статистическая упорядоченность описывается радиальной функцией распределения  $g(r)$ , определяющей вероятность обнаружить молекулу на расстоянии от  $r$  до  $r+dr$  в элементарном объеме шарового слоя  $dV=4\pi r^2 dr$

$$dW = g(r) \frac{dV}{V} = g(r) \frac{1}{V} 4\pi r^2 dr. \quad (2.1)$$

Радиальная функция распределения характеризует корреляцию взаимного положения молекул, а значит структуру жидкостей.



**Рис. 2.1. Радиальные функции распределения в различных агрегатных состояниях.**

Форма радиальной функции распределения жидкости отличается как от аналогичной функции для газов  $g(r)=1=const$ , так и от  $\delta$ -образной функции кристаллов, имеющей четко выраженные пики (рис.2.1). Для жидкости радиальная функция распределения представляет собой немонотонную осциллирующую функцию. Осцилляции быстро уменьшаются с увеличением  $r$ . Знание радиальной функции распределения, в принципе, достаточно для описания равновесных свойств жидкостей при условии, что известны силы взаимодействия между молекулами.

Описание структуры жидкости с помощью радиальной функции распределения хотя и является достаточно полным, но еще не исчерпывает вопрос о структуре.

Остаются две важные задачи: моделирование структуры и теоретическое вычисление радиальной функции.

Остановимся на первой проблеме.

В модельной интерпретации данных рентгеноструктурного анализа жидкостей можно различить три направления:

1. Представление о жидкостях как о совокупности микрообластей со структурой типа кристаллической решетки в среде с неупорядоченной газоподобной структурой (квазигазовая модель). Эта модель довольно примитивна, но хорошо описывает такие свойства как плотность, скорость звука, сжимаемость и др.

2. Представление о жидкости как об «испорченной» кристаллической решетке, положения узлов которой статистически «размываются» по мере удаления от фиксированного узла (модель дефектного твердого тела, теория "структурной" диффузии Принса).

3. Третье направление развито Дж. Берналом. Он считал, что взаимное расположение молекул жидкости с геометрической точки зрения качественно отличается от ближнего порядка в кристалле наличием структур с осями симметрии 5-ого порядка, не встречающимися у кристаллов, но наблюдающимися у аморфного состояния твердых тел. Поэтому Дж. Бернал утверждал, что непрерывный переход одной структуры в другую невозможен.

Результаты интерпретации рентгеноструктурного анализа о строении жидкости показали, что вся структура жидкости может моделироваться неупорядоченными многогранниками. Они образуются плоскостями, перпендикулярными линиям, соединяющим выбранные атом, молекулу с центрами масс соседних. Эти модельные представления дают лишь качественные результаты и используются для разработки полуэмпирических соотношений.

Надо отметить, что в настоящее время не существует общепринятой, единой модельной интерпретации структуры жидкости. Это связано со сравнительно низкой точностью получаемых рентгеноструктурных данных. Так, например, для расплава калия, хорошо изученного вещества, разные авторы получили значение координационного числа (среднего числа ближних соседей) от 7 до 12 (расхождение 30÷50%).

Исходным пунктом решения второй задачи - теоретического вычисления радиальной функции - является основа статистики Гиббса – уравнение Лиувилля.

## **2.2. Теории теплопроводности жидкости**

В исследованиях, посвященных теории теплопроводности жидкостей, можно увидеть три основных направления:

1. Вычисление кинетических коэффициентов средствами статистической физики.
2. Использование моделей теплового движения и механизмов переноса.
3. Полуэмпирический подход.

Рассмотрим первое из этих направлений.

Исторически первой попыткой расчета коэффициента теплопроводности путем использования аппарата статистической физики можно считать работу Энскога. В теории Энскога

используется модель молекул - жестких шаров, которая позволяет ограничиться учетом лишь парных соударений молекул и тем самым воспользоваться схемой кинетического уравнения Больцмана. В интеграл столкновений Больцмана Энског внес изменения, учитывающие конечность диаметра молекул (функции распределения относятся не к одной точке, учитывается изменение вероятности соударений). Существенным моментом теории Энскога являются изменения, вносимые для теплового потока. Этот поток для молекул - шаров, может быть представлен в форме суммы двух составляющих. Первая из них, описывающая поток тепла за счет непосредственного движения молекул через выделенную площадку, отражает перенос кинетической энергии, как и в разреженном газе. Вторая составляющая характерна для сред с большой плотностью. Она описывает перенос энергии в условиях, когда взаимодействующие молекулы находятся по разные стороны от выделенной поверхности, т.е. передачу энергии непосредственно от молекулы к молекуле "перенос энергии взаимодействия молекул". Эта часть потока тепла учитывает перенос за счет потенциальной энергии взаимодействия молекул.

Формула, полученная Энскогом для теплопроводности, имеет вид

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{b_0}{V} \left( \frac{1}{y} + 1,2 + 0,755y \right), \quad (2.2)$$

где  $\lambda_0$  - теплопроводность разреженного газа при той же температуре,  $b_0$  - собственный объем молекул,  $V$  - объем газа.

Величина  $y$  может быть найдена по сжимаемости газа

$$y = \frac{pV}{RT} - 1, \quad (2.3)$$

или из ряда

$$y \cong \frac{b_0}{V} + 0,6250 \left( \frac{b_0}{V} \right)^2 + 0,2869 \left( \frac{b_0}{V} \right)^3 + 0,1150 \left( \frac{b_0}{V} \right)^4 + \dots \quad (2.4)$$

Область применения формулы Энскога ограничена случаем относительно малых значений  $b/V \ll 1$ , т.е. областью состояний сжатого газа, для которого она дает удовлетворительные результаты. Непосредственно к жидкостям метод Энскога может быть применен в качестве первого приближения, т.к. схема кинетического уравнения

Больцмана не содержит основного элемента, свойственного жидкому состоянию - взаимодействия коллектива молекул.

Второе направление использует различные представления модельного характера о природе теплового движения и механизмах переноса. Так, например, существует группа работ, в основу которой положена решеточная модель жидкости. В них предполагается, что тепловое движение молекул, в основном, сводится к колебательным движениям вокруг временных положений равновесия в квазикристаллических "ячейках". В соответствии с этим предполагается, что перенос тепла происходит за счет обмена энергией при непосредственном "столкновении" колеблющихся соседних молекул, аналогично тому, как это происходит в модели Энскога в газе.

Теплопроводность жидкости предлагается рассчитывать по формуле

$$\lambda = \frac{2\nu_k c_V}{a_{\text{кол}}}, \quad (2.5)$$

где  $\nu_k$  - частота колебаний,  $a_{\text{кол}}$  - амплитуда колебаний,  $c_V$  - теплоемкость на одну молекулу.

Далее рассмотрим работы, где использовано представление о колебательном характере теплового движения в жидкостях по аналогии с теорией Дебая для твердых тел, где перенос тепла осуществляется посредством гипер акустических колебаний среды (фононов). Здесь теплопроводность жидкости выражается соотношением:

$$\lambda = \frac{1}{3} U_{\text{ф}} \cdot \rho \cdot c_V \cdot l_{\text{ф}}, \quad (2.6)$$

где  $U_{\text{ф}}$  - скорость звука,  $l_{\text{ф}}$  - средняя длина свободного пробега,  $\rho$  - плотность,  $c_V$  - удельная (массовая) теплоемкость.

**Эту формулу следует рассматривать как сокращенную запись более общей формулы**

$$\lambda = \frac{4\pi}{3} \int \frac{\partial \varepsilon}{\alpha_{\text{осл}} \partial T} dv,$$

**где  $\varepsilon$  - интенсивность равновесных гипер акустических колебаний в среде,  $\alpha_{\text{осл}}$  - коэффициент ослабления**

гиперакустических волн. Роль длины свободного пробега играет обратное значение коэффициента ослабления гиперакустических волн  $1/\alpha_{\text{осл.}}$ . Формула для жидкостей была предложена Л. Бриллиуэном в 1914 г.

Многие исследователи пользовались выражениями, которые являются упрощенными выражениями формулы для твердых тел Дебая. Первая в этом направлении работа была выполнена Н.П. Пашским. Формула Пашского может быть приведена к виду

$$\lambda = 2 \left( \frac{N}{V} \right)^{-1/3} \cdot U_{\phi} \cdot c_V \cdot \rho \cdot \frac{e^{-\bar{a}/L}}{\left(1 - e^{-\bar{a}/L}\right)^2}, \quad (2.8)$$

где  $\bar{a}$  - среднее расстояние между молекулами,  $L$  - характеристическая константа.

Эта формула аналогична формуле Дебая, если длина свободного пробега волн выражается соотношением

$$\lambda_{\phi} = \frac{\bar{a}}{b} \cdot \frac{e^{-\bar{a}/L}}{\left(1 - e^{-\bar{a}/L}\right)^2}, \quad (2.9)$$

где  $b$  - эмпирический (поправочный) коэффициент.

Американский ученый Бриджмен предположил, что средняя длина свободного пробега волн  $\ell$  равна среднему расстоянию между молекулами  $\bar{a}$ ,

$$\lambda = \bar{a} = \left( \frac{N}{V} \right)^{-1/3} = \left( \frac{M}{\rho} \right)^{1/3}. \quad (2.10)$$

Для теплопроводности получается формула

$$\lambda = \frac{3kU_{\phi}}{\bar{a}^2}, \quad (2.11)$$

где  $U_{\phi}$  - скорость звука в жидкости.

Попытка учесть роль внутренних колебательных степеней свободы была сделана Е. Боровиком. Им получена формула для теплопроводности

$$\lambda = \text{const} \left( c_V + \frac{9}{4} R \right) \frac{U_\phi}{r^2},$$

(2.12)

где  $r$  - радиус молекулы.

В несколько ином виде записывается формула типа (2.6) Б. Кардосом

$$\lambda = c_p \cdot \rho \cdot d \cdot U_\phi,$$

(2.13)

где  $d$  - расстояние между поверхностями молекул.

При оценке работ рассматриваемого направления, возникает вопрос: "В какой степени корректно использование общей формулы Дебая  $\lambda = \frac{1}{3} U_\phi \cdot \rho \cdot c_V \cdot \ell_\phi$  для жидкостей?"

Экспериментальные данные показывают, что теплопроводность жидкостей тем больше, чем больше ее удельная теплоемкость  $c_V$ . Следовательно, теплоемкость может входить в выражение для  $\lambda$ . Помимо этого, в жидкостях происходят явления, аналогичные тем, которые наблюдаются в твердых телах, а именно, коллективные колебания молекул распространяются со скоростью звука и область их распространения ограничивается "длиной свободного пробега". Кроме того, представление о переносе тепла дебаевскими (гиперакустическими) волнами отражает важную особенность жидкого состояния - коллективный характер колебаний части молекул жидкости (в отличие от газового состояния с хаотическими перескоками молекул).

**Рассмотрим третье направление - полуэмпирические методы расчета теплопроводности жидкости.**

В работе А.Миснара [7] вывод формулы для теплопроводности жидкостей сделан на основе общей формулы Дебая:

$$\lambda \sim \rho \cdot U_\phi \cdot c_V \cdot \ell_\phi,$$

выражающей зависимость коэффициента теплопроводности от плотности  $\rho$ , скорости звука  $U$ , удельной (объемной) теплоемкости  $c_V$  и длины свободного пробега носителей энергии - фононов -  $\ell_\phi$ .

По аналогии с приближенной формулой для скорости звука в твердом теле

$$U_{\text{ф.тв.}} \sim \sqrt{\frac{T_{\text{пл.}}}{M}},$$

А.Миснар предложил выразить скорость звука в жидкости через температуру кипения  $T_{\text{кип.}}$  и плотность  $\rho$ , т.е.

$$U_{\text{ф.ж.}} \sim \sqrt{\frac{T_{\text{кип.}}}{\rho}}.$$

Однако сопоставление с экспериментом выявляет довольно значительное расхождение с расчетом; при одинаковом числе атомов в молекуле отклонения тем больше, чем больше вязкость жидкости. Если ввести коэффициент динамической вязкости  $\mu$ , то скорость звука можно представить следующей зависимостью

$$U_{\text{ф}} \sim (T_{\text{кип.}}/\rho)^{1/2} \cdot \mu^{1/15}.$$

В формуле Дебая осталось выразить произведение  $c_V \cdot l_{\text{ф}}$  через физические характеристики жидкости. При одинаковом числе атомов произведение  $c_V \cdot l_{\text{ф}}$ , с точностью до постоянного множителя, равно

$$c_V \cdot l_{\text{ф}} \sim c_p \frac{1}{\mu^{1/12}}.$$

Тогда формула для  $\lambda$  принимает следующий вид:

$$\lambda = B \cdot \rho \left( \frac{T_{\text{кип.}}}{\rho} \right)^{1/2} \mu^{1/15} c_p \frac{1}{\mu^{1/12}} \quad (2.14)$$

Пренебрегая членом, содержащим вязкость  $\mu$ , Миснар получил следующее выражение для расчета теплопроводности жидкости:

$$\lambda = B(T_{\text{кип.}} \cdot \rho)^{1/2} c_p \quad (2.15)$$

**Множитель  $B$  можно считать постоянным для жидкостей, имеющих одинаковое число атомов в молекуле. Множитель  $B$  уменьшается с увеличением числа атомов в молекуле, прямо пропорционально величине  $1/N^{1/4}$ . Подбор величины  $B$  дает  $B \approx 90/N^{1/4}$ . Тогда окончательный вид выражения для расчета теплопроводности жидкостей при нормальных условиях будет**

$$\lambda = \frac{90 \cdot 10^{-6}}{N^{1/4}} (T_{\text{кип.}} \cdot \rho)^{1/2} c_{p0}, \text{ Дж}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot \text{К}), \quad (2.16)$$

где  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения;  $\rho$  - плотность при  $t = 0^\circ \text{C}$  и атмосферном давлении;  $c_{p0}$  - удельная теплоемкость;  $N$  - число атомов в молекуле.

Расхождение с экспериментальными данными составляет менее 10%.

### 2.3. Влияние температуры и давления на теплофизические свойства жидкостей

С повышением температуры энергия и амплитуда колебаний молекул возрастают, что приводит к возрастанию теплопроводности. Но, параллельно с этим, с повышением температуры плотность жидкости уменьшается, среднее расстояние между молекулами увеличивается и, соответственно, их силовое взаимодействие ослабляется. Также ослабляется способность к передаче энергии, т.е. теплопроводность уменьшается.

Второй эффект проявляется сильнее, вызывая общее уменьшение теплопроводности и вязкости большинства органических жидкостей близкое к линейному.

Отдельные жидкости обладают аномальным ходом температурной зависимости (вода, фенол, глицерин и др.)

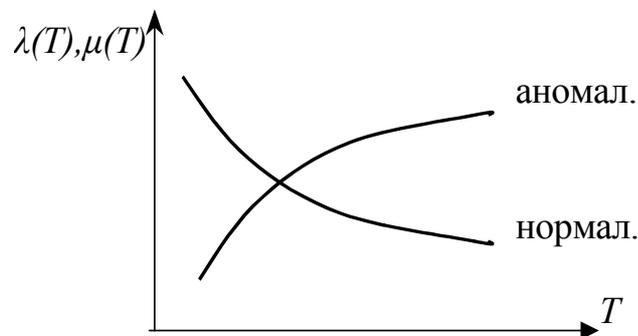
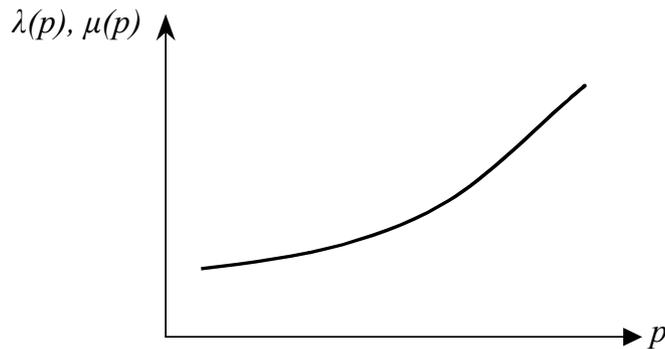


Рис. 2.2. Зависимость теплофизических свойств нормальных и аномальных жидкостей от температуры.

При сжатии жидкости молекулы сближаются, их взаимодействие усиливается. Вязкость и теплопроводность увеличиваются.



**Рис. 2.3. Зависимость теплофизических свойств жидкостей от давления.**

**Возникает вопрос в какой степени формула, полученная А.Миснармом для температуры  $0^{\circ}\text{C}$  или  $20^{\circ}\text{C}$ , применима для определения изменения теплопроводности в зависимости от изменения различных параметров с температурой?**

**При нагревании жидкости увеличивается, не только  $c_p$ , но, в результате расширения, растет и объем, которому соответствует эта удельная теплоемкость. Поэтому сравнивая теплопроводность при  $0^{\circ}\text{C}$  и  $t^{\circ}\text{C}$ , необходимо учитывать, что удельная теплоемкость изменяется от  $c_{p0}$  до  $c_{pt}(\rho_t/\rho_0)$ .**

**Кроме того, взаимодействие молекул изменяется с изменением температуры кипения. Чем выше температура  $T_{\text{кип.}}$ , тем сильнее взаимодействие при  $T=273\text{ K}$  ( $t=0^{\circ}\text{C}$ ), тем сильнее связаны молекулы и тем больше теплопроводность при  $T=273\text{ K}$  ( $t=0^{\circ}\text{C}$ ).**

**Приближенно можно считать, что с повышением температур на  $\Delta T$  взаимодействие молекул изменяется так же как при уменьшении  $T_{\text{кип.}}$  на такую же величину. Зависимость теплопроводности от температуры описывается выражением :**

$$\frac{\lambda_t}{\lambda_0} = \left( \frac{T_{\text{кип.}} - t}{T_{\text{кип.}}} \right)^{0,5} \frac{\rho_t c_{pt}}{\rho_0 c_{p0}} .$$

**(2.17)**

Миснармом [7] была предложена формула, которая используется для практических расчетов и дает значение теплопроводности в диапазоне температур от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$  с погрешностью около 5%, если значение  $\lambda_0$  считать точным.

$$\frac{\lambda_t}{\lambda_0} = 1 + \frac{t}{100} \left( \frac{T_{\text{кип.}}^{1/2}}{23,5} - 1 \right)$$

**(2.18)**

Влияние давления на теплопроводность при  $T=273 \text{ К}$  ( $t = 0^\circ \text{ С}$ ) можно определить с погрешностью 5% по формуле:

$$\lambda_p = \lambda_0 \left[ 1 + \frac{1}{(T_{\text{кип.}} \cdot \rho)^{1/2}} \left( \frac{p}{144} \right)^{2/3} \right], \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)} \quad (2.19)$$

где  $p$  – давление;  $\lambda_0$  - теплопроводность при  $T=273 \text{ К}$  и атмосферном давлении, определяемая из справочников.

При температуре  $T=273 \text{ К}$  ( $t = 0^\circ \text{ С}$ ) и повышенном давлении теплопроводность  $\lambda_{p,t}$  определяется по формуле:

$$\lambda_{p,t} = \lambda_0 \left[ 1 + \frac{1}{(T_{\text{кип.}} \cdot \rho)^{1/2}} \left( \frac{p}{144 - 0,3t} \right)^{2/3} \right], \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)} \quad (2.20)$$

Коэффициент теплопроводности воды возрастает с ростом давления значительно слабее. Для воды с погрешностью приблизительно 5 % можно использовать формулу:

$$\lambda_{p,t} = \lambda_0 \left[ 1 + 5,15 \cdot 10^{-2} \left( \frac{p}{100} \right)^{0,85} \left( \frac{T}{100} \right)^{0,25} \right], \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)} \quad (2.21)$$

где  $T$  - абсолютная температура, К.

### **Пример расчета теплопроводности жидкостей при различных температурах и давлениях**

**Задание.** Рассчитать теплопроводность этанола ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) при температуре  $T = 273 \text{ К}$  и давлении 100 атм.

**Решение.** По справочникам [4-6] или таблице 6 Приложения находим температуру кипения  $T_{\text{кип.}}$ , плотность  $\rho$  и теплоемкость  $c_p$  этанола:  $T_{\text{кип.}} = 353,3 \text{ К}$ ;  $\rho = 0,79 \text{ г/см}^3$ ;  $c_p = 0,54 \text{ кал/(г}\cdot\text{К)}$ .

По формуле (2.16) рассчитаем  $\lambda_0$  - теплопроводность при  $t = 0^\circ \text{ С}$  и  $p = 1 \text{ атм}$

$$\lambda_0 = 90 \cdot 10^{-6} \frac{\sqrt{353,3 \cdot 0,79}}{\sqrt[4]{9}} \cdot 0,54 = 467 \cdot 10^{-6} \text{ кал/(см}\cdot\text{с}\cdot\text{К)} = 0,196 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

Далее по формуле (2.19) с использованием найденного значения  $\lambda_0$ , находим теплопроводность этанола при заданных условиях:

$$\lambda_0 = 0,196 \cdot \left[ 1 + \frac{1}{\sqrt{353,3 \cdot 0,79}} \left( \frac{100}{144} \right)^{2/3} \right] = 0,205 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

Экспериментальное значение теплопроводности при этих условиях  $\lambda_{\text{эк}} = 0,178 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  и расхождение эксперимента с расчетом составляет 15%.

#### Варианты домашнего задания.

№ п/п	Жидкость	Внешние условия	
		Температура <i>T</i> , К	Давление <i>p</i> , атм
1	Бутанол	290, 320, 360	1
	Этанол	273	50, 200, 400
	Бутанол	300, 360	10, 200
2	Этанол	290, 320, 350	1
	Бутанол	273	50, 200, 400
	Этанол	300, 350	10, 200
3	Пропанол	300, 320, 340	1
	Метанол	273	50, 100, 200
	Метанол	290, 330	10, 400
4	Метанол	290, 310, 330	1
	Пропанол	273	50, 200, 200
	Пропанол	320, 350	10, 400
5	Октан	293, 313, 333	1
	Гексан	273	50, 200, 400
	Гексан	293, 303	10, 200
6	Гептан	293, 313, 333	1
	Вода	273	40, 100, 200
	Вода	293, 303	100, 200
7	Бутанол	300, 340, 360	1
	Этанол	273	10, 100, 400
	Этанол	320, 350	50, 100
8	Этанол	290, 300, 340	1
	Бутанол	273	10, 100, 400
	Бутанол	290, 340	50, 400
9	Пропанол	300, 320, 350	1
	Метанол	273	30, 100, 400
	Метанол	300, 330	30, 100
10	Метанол	320, 300, 290	1
	Пропанол	273	10, 30, 200
	Пропанол	320, 350	30, 100

11	Гексан Октан Гексан	293, 313, 333 273 293, 313	1 50, 200, 400 200, 400
12	Вода Гептан Вода	283, 303, 323 273 293, 323	1 50, 200, 400 40, 100
13	Бензол Метанол Метанол	283, 303, 323 273 310, 320	1 40, 100, 300 30, 400
14	Толуол Этанол Этанол	293, 313, 333 273 290, 340	1 20, 50, 300 10, 200
15	Глицерин Бутанол Бутанол	298, 348, 373 273 320, 360	1 30, 150, 300 10, 100
16	Анилин Октан Октан	298, 348, 398 273 313, 333	1 100, 300, 500 50, 100
17	Анилин Гексан Гексан	323, 373, 423 273 313, 333	1 20, 300, 500 50, 100
18	Циклогексан Гексан Гексан	283, 303, 313 273 313, 293	1 20, 150, 300 50, 200
19	Уксусная кислота Пропанол Пропанол	298, 323, 348 273 300, 340	1 50, 150, 300 10, 300
20	Нитробензол Вода Вода	298, 323, 348 273 293, 323	1 10, 30, 200 30, 100
21	Глицерин Бензол Глицерин	303, 333, 363 273 313, 343	1 10, 30, 50 50, 30
22	Циклогексан Метанол Метанол	293, 303, 313 273 310, 330	1 20, 80, 150 50, 250
23	Уксусная кислота Этанол Этанол	310, 330, 350 273 300, 330	1 50, 150, 250 20, 200
24	Нитробензол Октан	310, 330, 350 273	1 50, 150, 250

	Октан	300, 323	10, 300
25	Бензол Октан Бензол	293, 313, 333 273 283, 303	1 100, 250, 400 10, 50
26	Толуол Вода Толуол	303, 323, 333 273 293, 313	1 50, 150, 250 10, 50
27	Вода Нитробензол Нитробензол	293, 313, 353 273 283, 343	1 10, 50, 100 20, 100
28	Толуол Уксусная кислота Уксусная кислота	298, 318, 328 273 313, 323	1 10, 50, 80 50, 100

## Персоналии

**Больцман (Boltzmann) Людвиг** (1844-1906) - австрийский физик, один из основателей статистической физики и физической кинетики. Вывел функцию распределения, названную его именем, и основное кинетическое уравнение газов. Дал статистическое обоснование второго начала термодинамики. Вывел один из законов теплового излучения (закон Стефана-Больцмана).

**Бриджмен (Bridgman) Перси Уильямс** (1882-1961), американский физик и философ. Основатель физики высоких давлений, исследовал свойства многих веществ при высоких давлениях. Лауреат Нобелевской премии (1949)

**Ван-дер-Ваальс (van der Waals) Йоханнес Дидерик** (1873-1923), нидерландский физик. Вывел уравнение состояния для реальных газов. Лауреат Нобелевской премии (1910)

**Дебай (Debye) Петер** (1884-1966), физик. Фундаментальные труды по квантовой теории твердых тел (модель твердого тела Дебая, температура Дебая, закон теплоемкости Дебая). Автор дипольной теории диэлектриков. Разработал рентгеновский метод исследования поликристаллических материалов. Лауреат Нобелевской премии (1936).

**Леннард-Джонс (Lennard-Johnes) Джон Эдвард** (1894-1954), английский химик-теоретик. Один из создателей (1928-32) метода молекулярных орбиталей. Впервые теоретически обосновал (1932) возможность образования ковалентной связи между поверхностью адсорбента и атомом адсорбата.

**Максвелл (Maxwell) Джеймс Клерк** (1831-1879), английский физик, создатель классической электродинамики, один из основоположников статистической физики. Исследовал вязкость, диффузию и теплопроводность газов.

**Планк (Planck) Макс** (1858-1947), немецкий физик, основоположник квантовой теории. Ввел термин "теория относительности" (1906). В 1907 провёл обобщение термодинамики в рамках специальной теории относительности.

**Чепмен (Chapman) Сидни** (1888-1970), английский математик и геофизик. Труды по кинетической теории газов, земному магнетизму, ионосфере, атмосферному электричеству и атмосферной оптике.

**Энског (Enskog) Давид** (1884-1947) - шведский математик. Привел новый метод решения уравнения Больцмана (1911), учитывающий конечность диаметра молекул. Получил выражения коэффициентов переноса для газов и формулы для расчета теплопроводности газов и жидкостей.

## Литература

1. Шашков А.Г., Абраменко Т.Н. Теплопроводность газовых смесей. – М.: Энергия, 1970
2. Рид Т., Шервуд Р. Свойства газов и жидкостей. – М.: Химия, 1968
3. Филиппов Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей. Издательство МГУ, 1970
4. Варгафтик Н.Б. Теплофизические свойства газов и жидкостей. - М.:ФМ, 1972
5. Бретшнайдер С. Свойства газов и жидкостей. – М.: Химия, 1974
6. Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. – М.: Атомиздат, 1968
7. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. – М.:Мир, 1968.