



А. Г. ШАШКОВ, А. Ф. ЗОЛОТУХИНА,
В. Б. ВАСИЛЕНКО

ФАКТОР ТЕРМОДИФФУЗИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова

А. Г. ШАШКОВ, А. Ф. ЗОЛОТУХИНА,
В. Б. ВАСИЛЕНКО

ФАКТОР ТЕРМОДИФФУЗИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Под редакцией
академика
С. А. Жданка



Минск
«Белорусская наука»
2007

Шашков, А. Г. Фактор термодиффузии газовых смесей: методы определения / А. Г. Шашков, А. Ф. Золотухина, В. Б. Василенко; под ред. С. А. Жданка. — Минск : Белорус. наука, 2007. — 239 с. — ISBN 978-985-08-0878-3.

В книге рассматриваются различные методы исследования термической диффузии в газах. Изложена теория термодиффузии, проанализированы полуэмпирические и экспериментальные методы определения фактора термодиффузии. Описаны возможности повышения информативности эксперимента. Приводятся результаты по фактору термодиффузии бинарных газовых смесей.

Книга рассчитана на научных работников и инженеров, работающих в области термической диффузии, а также может быть полезна аспирантам и студентам физических факультетов вузов.

Табл. 34. Ил. 25. Библиогр.: 250 назв.

Р е ц е н з е н т ы:

доктор физико-математических наук, профессор В. Г. Баштавой,
кандидат физико-математических наук О. А. Коленчиц

ISBN 978-985-08-0878-3

© Шашков А. Г., Золотухина А. Ф.,
Василенко В. Б., 2007

© Оформление. РУП «Издательский
дом «Белорусская наука», 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Явление термической диффузии может быть как описано теоретически, так и исследовано экспериментально. К теоретическим методам относятся методы термодинамики необратимых процессов и молекулярно-кинетической теории.

В основе термодинамической теории лежат два принципа — линейный закон и соотношение взаимности Онзагера. Линейный закон является обобщением эмпирических закономерностей, установленных для газовой системы, состояние которой приближается к состоянию термодинамического равновесия. Таким образом, линейный закон является экспериментальным законом и не имеет строгого теоретического обоснования.

Молекулярно-кинетическая теория явлений переноса в газах дает наглядное физическое толкование основных соотношений термодинамики. Сочетание этих двух методов позволяет изучить природу процессов переноса в газах.

Характеристики термической диффузии достаточно трудно определить экспериментально, так как величины разделения компонентов смеси, полученные в результате наложения температурного градиента, очень малы.

В литературе приводится достаточно большое количество экспериментальных данных, полученных различными методами, которые зачастую могут отличаться как по величине, так и по знаку.

В данной работе приводится анализ экспериментальных методов и результатов измерения характеристик термической диффузии как одного из свойств переноса газовых

смесей. Анализируются существующие методы обобщения экспериментальных данных, приводятся результаты расчета фактора термодиффузии в рамках теории Чепмена—Энскога в состоянии, близком к термодинамическому равновесию.

Не рассматриваются теоретические работы, которые описывают процессы переноса в системах, далеких от термодинамического равновесия, так как процессы в таких условиях являются нелинейными.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Независимые переменные

t — время, с;

x, y, z — декартовы координаты, м;

r — межмолекулярное расстояние, м.

Параметры состояния

T — температура, К;

p — давление, Па;

V — объем, м³;

M — масса, кг;

$\rho = M/V$ — плотность, кг·м⁻³.

Характеристики i -го компонента газовой смеси

N_i — число частиц;

M_i — масса, кг;

$n_i = N_i/V = \rho_i/m_i$ — числовая плотность (число частиц в единице объема, м⁻³),

$m_i = M_i/N_i$ — масса частицы, кг;

$M_i = m_i N_A$ — молярная масса, кг·кмоль⁻¹;

$z_i = N_i/N_A$ — количество молей;

$\rho_i = n_i m_i = M_i/V$ — массовая плотность частиц (масса частиц компонента в единице объема), кг·м⁻³;

$x_i = n_i/n = N_i/N$ — числовая концентрация;

$\tilde{x}_i = z_i/z = M_i/M$ — молярная концентрация;

$x_i = \tilde{x}_i$ — для идеальной газовой среды;

$c_i = \rho_i/\rho = M_i/M$ — массовая концентрация.

Характеристики ν -компонентной газовой смеси

$N = \sum_{i=1}^{\nu} N_i$ — общее число частиц системы;

$n = \sum_{i=1}^{\nu} n_i$ — числовая плотность (число частиц системы в единице объема, м^{-3});

$\rho = \sum_{i=1}^{\nu} \rho_i$ — массовая плотность (масса частиц системы в единице объема), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$;

$m = \rho/n = M/N$ — средняя масса молекул смеси, кг ;

$z = N/N_A = \sum_{i=1}^{\nu} z_i$ — число молей;

$M = \sum_{i=1}^{\nu} x_i M_i$ — молярная масса, $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$;

Явления молекулярного переноса i -го компонента газовой смеси

$\bar{l}_i$ — средняя длина свободного пробега частиц, м ;

$\bar{v}_i$ — скорость частицы, м/с ;

$\bar{\bar{V}}_i = \bar{v}_i - \bar{v}_0$ — средняя диффузионная скорость частицы, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;

$\bar{v}_0$ — средняя массовая скорость смеси (гидродинамическая скорость), $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$;

$\vec{I}_i$ — плотность потока числа частиц, $(\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$;

$\vec{J}_i$ — плотность потока массы частиц, $\text{кг} \cdot (\text{м}^2 \cdot \text{с})^{-1}$;

$\vec{J}_q$ — плотность потока тепла, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2}$.

Коэффициенты переноса (кинетические коэффициенты) i -го компонента газовой смеси

η_i — коэффициент динамической вязкости, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

λ_i — коэффициент теплопроводности, $\text{Вт} \cdot (\text{м} \cdot \text{К})^{-1}$;

D_i^T — коэффициент термической диффузии, $\text{м}^2\text{с}^{-1}$;

D_{ij} — коэффициент взаимной диффузии компонентов i и j , $\text{м}^2(\text{с}\cdot\text{К})^{-1}$;

***Соотношения между коэффициентами переноса
бинарной газовой смеси***

$$D_{12} = D_{21}; \quad D_1^T = -D_2^T.$$

***Характеристики термической диффузии
бинарной газовой смеси***

S — разделение;

q — коэффициент разделения;

$k_T \equiv k_{T1} = D_1^T / D_{12}$ — термодиффузионное отношение;

$\alpha_T = k_T / (x_1 x_2)$ — термодиффузионный фактор (термодиффузионная постоянная).

Калорические свойства газовой среды

c_p и c_v — теплоемкость системы соответственно при постоянных давлении и объеме, Дж/К;

c — удельная теплоемкость, Дж/(кг·К);

$\tilde{C}$ — молярная теплоемкость, Дж/(кмоль·К);

$\tilde{C}_p$ и $\tilde{C}_v$ — молярная теплоемкость, Дж/(кмоль·К);

β — коэффициент объемного расширения, К^{-1} .

Строгая молекулярно-кинетическая теория

$\Omega_{ij}^{*(l,s)}$ — приведенный интеграл столкновения молекул сорта i и j ;

σ — параметр потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия, м;

ϵ (или в часто употребляемой форме ϵ/k) — параметр потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия, Дж (или К);

Феноменологические параметры газовой среды

σ_s — производство энтропии, Вт;
 μ — химический потенциал, Дж/кг;
 h — энтальпия, Дж;
 g — термодинамический потенциал, дж;
 α — коэффициент теплообмена, Вт/(м²·К).

Критерии и числа подобия

Nu — критерий Нуссельта;
 Gr — число Грасгофа;
 Pr — число Прандтля;
 Ra — число Рэлея;
 Kn — критерий Кнудсена.

Электрические параметры

I — ток, А;
 U — напряжение, В;
 R — сопротивление, Ом;
 α — температурный коэффициент сопротивления, К⁻¹.

Универсальные постоянные

k — постоянная Больцмана, Дж/К;
 g — ускорение свободного падения, м/с²;
 R — универсальная газовая постоянная, Дж/(кмоль·К);
 N_A — число Авогадро, кмоль⁻¹;

ВВЕДЕНИЕ

С развитием многих областей науки и техники, связанных с переносом тепла и массы, непрерывно возрастает потребность в информации о различных свойствах веществ. Определенную часть всей необходимой информации составляют данные о теплофизических свойствах веществ в жидком и газообразном состояниях: коэффициентах вязкости, теплопроводности, диффузии, термодиффузии, диффузионной теплопроводности.

Термическая диффузия — одно из широко распространенных и весьма интересных явлений в природе. Открытие (теоретическое предсказание) термодиффузионного эффекта принадлежит двум авторам: Д. Энскогу [1] в 1911—1917 гг. и С. Чепмену [2] в 1917 г. Развивая строгую молекулярно-кинетическую теорию, они независимо друг от друга показали, что процесс диффузии в газовой смеси может возникать не только под действием градиента концентрации, но и при наличии градиента температуры в газовой системе. Экспериментальное подтверждение существования термической диффузии в бинарной газовой смеси было получено С. Чепменом и Ф. Дутсоном [3] в 1917 г.¹⁾

Сущность явления термодиффузии состоит в том, что наложение градиента температуры на первоначально однородную смесь газов приводит к нарушению однородности ее состава, т. е. к частичному разделению смеси на

¹⁾ Эффект, «обратный» термической диффузии, — диффузионный термоэффект (возникновение температурного градиента в первоначально изотермической газовой смеси под действием градиента концентрации) был открыт Л. Дюфо [4] опытным путем значительно раньше: в 1873 г.

компоненты. При этом газовая среда в области с более высокой температурой, как правило, обогащается легким компонентом, а в области с более низкой температурой — тяжелым [5]. Возникающие при разделении компонентов градиенты концентрации в свою очередь вызывают «обычную» (концентрационную) диффузию, стремящуюся устранить неоднородность состава смеси. Если на систему действует постоянный градиент температуры, в ней с течением времени наступает стационарное (установившееся) состояние, в котором эффекты разделения и перемешивания компонентов смеси взаимно уравниваются.

Количественной характеристикой процесса термической диффузии в газовых смесях служит коэффициент термодиффузии, а также такие относительные свойства смесей, как термодиффузионное отношение и фактор термодиффузии (термодиффузионная постоянная).

Роль термической диффузии в природе многообразна. В одних случаях этот эффект является возмущающим фактором в различных физических и физико-химических процессах, от которого необходимо либо избавляться, либо учитывать его влияние на исследуемый процесс с помощью поправок. Например, при экспериментальном определении коэффициента теплопроводности газовых смесей термодиффузия вносит определенную погрешность, величина которой зависит от градиента температуры, от состава смеси, давления и других параметров [6].

В других случаях — наоборот, термодиффузия используется по прямому назначению, как процесс разделения смесей. Устройства, основанные на этом принципе, — термодиффузионные разделительные колонны — широко используются в промышленности для разделения таких смесей, как изотопы газов и некоторые биологические вещества, а также применяются для извлечения различных нефтепродуктов, которые не могут быть получены обычными методами (ректификацией, экстракцией, кристаллизацией и др.) [7—9]. Основным фактором, характеризующим возможность и целесообразность использования термодиффузионных колонн для целей разделения каждой конкретной смеси, является величина ее термодиффузионной постоянной α_T .

Несмотря на то, что термическая диффузия относится к сравнительно слабым эффектам, которыми нередко априори пренебрегают, она может оказывать существенное влияние на процессы тепломассопереноса в лампах накаливания [10—12], при гетерогенном горении, осаждении различных материалов из газовой фазы, взаимодействии газов с поверхностью и т. д. Так, например, в настоящее время гальваника во всем мире заменена процессом термической диффузии, а в профессиональной фотографии механизм печати осуществляется за счет термодиффузии красителей.

Исследования в области термодиффузии приобрели важное значение в связи с изучением высокотемпературной плазмы, решением проблемы осуществления термоядерной реакции, для космических целей [13], медицины [14], а также в связи с получением веществ высокой степени чистоты [15—17]. Определенный интерес представляет исследование термодиффузионного разделения в астрономии при изучении процессов, происходящих в земной и солнечной атмосфере, где имеются градиенты давления и температуры [18] (явлением термодиффузии объясняется тенденция к уменьшению в атмосфере пропорции гелия и увеличение аргона и озона).

Термическую диффузию, в отличие от других явлений переноса (теплопроводности, вязкости, диффузии) наделяют особой чувствительностью к межмолекулярным взаимодействиям, поэтому ее исследование имеет важное значение как метод изучения природы взаимодействий молекул реальных газовых систем. Однако развитие теоретических вопросов непосредственно связано с получением высокоточных и надежных экспериментальных данных о термодиффузионных характеристиках различных газовых смесей, главным образом, о факторе термодиффузии α_T . Поэтому основное внимание в книге уделено методам определения величины α_T газовых смесей.

В первой главе рассматриваются теоретические возможности получения данных о факторе термодиффузии газовых смесей.

Поскольку основным источником информации о величине α_T смесей в настоящее время является экспери-

мент, во второй главе приведены обзор и анализ различных экспериментальных методов исследования фактора термодиффузии. Большое внимание уделено теоретическим основам метода двухбаллонного устройства.

В третьей главе описаны экспериментальная термодиффузионная установка, изготовленная в лаборатории теплофизики Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси (Минск), и методика проведения эксперимента, а также приведены результаты измерения фактора термодиффузии различных газовых смесей.

Определенная часть экспериментальных работ была выполнена в рамках сотрудничества с Иллинойским университетом (США), а также с Лиссабонским университетом (Португалия).

Четвертая глава посвящена вопросу обобщения опытных значений α_T смесей. Изложены и проанализированы методы обобщения, развитые различными исследователями. Приведены результаты обобщения экспериментальных данных о факторе термодиффузии для различных групп газовых смесей, выполненные в рамках теории подобия в лаборатории теплофизики Института тепло- и массообмена. Полученные обобщающие зависимости позволяют прогнозировать термодиффузионные свойства смесей в неисследованных экспериментально областях концентраций компонентов, а также свойства неизученных ранее бинарных газовых смесей.

В последней главе рассматриваются возможности повышения информативности экспериментальных методов исследования свойств газовых смесей. Предложены новые методики, позволяющие проводить измерение комплекса свойств в одном эксперименте при соответствующей модификации измерительной аппаратуры в таких устройствах, как термодиффузионный двухбаллонный аппарат и ударная труба.

Некоторые вопросы конкретного характера вынесены в приложение (например, задача выбора средней температуры для отнесения фактора термодиффузии, расчет погрешности результатов термодиффузионного эксперимента и др.).

ТЕОРИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Процесс термической диффузии в газовой среде можно описать с помощью различных теорий: элементарной молекулярно-кинетической, строгой молекулярно-кинетической, термодинамики необратимых процессов и др. Рассмотрим кратко основные положения ряда теорий и полученные в их рамках расчетные формулы для термодиффузионных характеристик газовых смесей.

1.1. Строгая молекулярно-кинетическая теория

Как указано выше, явление термической диффузии впервые было предсказано теоретически в рамках строгой¹⁾ молекулярно-кинетической теории разреженных газов, примененной к газовым смесям. Строгая кинетическая теория объясняет макроскопически наблюдаемые явления в газовой системе²⁾, которая находится в состоянии, близком к тепловому равновесию, на основе свойств отдельных молекул.

В рамках этой теории определены уравнения переноса³⁾ таких субстанций газовой среды, как плотность и концентрации компонентов (в случае смеси), средняя скорость

¹⁾ Также *общей*, или *математической* [19].

²⁾ Простейшая газовая система (одноатомный разреженный газ или смесь этих газов) представляет собой совокупность большого числа ($\sim 10^{23}$) точечных нейтральных частиц массой m_j , попарно взаимодействующих между собой или с частицами другого сорта массой m_j с силой соответственно $\vec{F}_u$ или $\vec{F}_{ij}$.

³⁾ *Процессами переноса* называются процессы выравнивания неоднородностей плотности, гидродинамической скорости и температуры газовой среды при переходе в равновесное состояние.

и температура, а также выражения для диффузионных потоков частиц (или массы), тензора давлений и вектора теплового потока, возникающих соответственно под действием градиентов перечисленных субстанций. Кроме того, строгая кинетическая теория позволила получить явные выражения для расчета свойств переноса¹⁾ индивидуальных газов²⁾ и газовых смесей с помощью известных моделей взаимодействия молекул.

Свойства переноса являются фундаментальными характеристиками веществ. Возможность получения значений коэффициентов переноса и их зависимостей от параметров состояния, которую предоставляет строгая кинетическая теория, является особенно важным результатом, так как в уравнения гидродинамики эти коэффициенты входят как неизвестные, определяемые лишь опытным путем.

С другой стороны, расчетные формулы для коэффициентов переноса позволяют с определенной степенью точности извлекать и уточнять информацию о реальных законах межмолекулярного взаимодействия на основе прецизионных экспериментальных данных о характеристиках переноса, что представляет собой одну из основных задач кинетической теории.

Несмотря на ряд допущений, лежащих в ее основе, строгая кинетическая теория является наиболее математически обоснованной и последовательной из всех существующих теорий коэффициентов переноса.

1.1.1. Основные положения теории

Строгая молекулярно-кинетическая теория описывает поведение v -компонентной газовой смеси с помощью *функций распределения* $f_i(\vec{r}, \vec{v}_i, t)$ молекул ($i = 1, 2, \dots, v$) по скоростям и координатам. Они определяются таким об-

¹⁾ Так называемых *коэффициентов переноса*, или *кинетических коэффициентов* (диффузии, вязкости, теплопроводности), которые являются коэффициентами пропорциональности между величинами потоков числа частиц (или массы), импульса, энергии и градиентами концентрации, скорости, температуры.

²⁾ Также *простых* [19] или *чистых* [20] газов.

разом, что величина $f_i(d\vec{r}, d\vec{v}_i)$ равна вероятному (среднему в статистическом смысле) числу молекул сорта i , которые в момент времени t находятся в элементе объема $d\vec{r}$ около точки $\vec{r}$ и обладают скоростями в интервале $d\vec{v}_i$ вблизи скорости $\vec{v}_i$ [19].

Если исследуемая система находится **в состоянии равновесия** (т. е. в стационарном пространственно однородном состоянии газовой среды в отсутствие градиентов концентраций, скорости, температуры и давления), функция распределения молекул i -го сорта по скоростям является *максвелловской*¹⁾:

$$f_i^M(\vec{v}_i) = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i V_i^2}{2kT} \right), i = 1, 2, \dots, v, \quad (1.1)$$

где тепловая²⁾ скорость $\vec{V}_i$ молекулы i -го сорта определяется как скорость этой молекулы относительно системы отсчета, движущейся со *средней массовой скоростью*³⁾ $\vec{v}_0$:

$$\vec{V}_i(t, \vec{r}, \vec{v}_i) = \vec{v}_i - \vec{v}_0, \quad (1.2)$$

$$\rho \vec{v}_0 = \sum_{i=1}^v \rho_i \vec{v}_i. \quad (1.3)$$

В чистом газе средняя тепловая скорость $\vec{V}_i$ совпадает со средней массовой скоростью $\vec{v}_0$, а в газовых смесях они могут различаться на небольшую, но играющую важную роль величину [20].

В случае когда v -компонентная газовая смесь находится **в неравновесном состоянии**, функции распределения f_i ее компонентов являются неизвестными *системы*

¹⁾ Закон распределения скоростей молекул однородного равновесного газа установлен Дж. Максвеллом [21] в 1860 г. в рамках статистической механики с учетом того, что молекулы имеют неодинаковые скорости и что движение молекул носит случайный характер.

²⁾ Также *собственная* [19], или *молекулярная*, скорость.

³⁾ Также *скорость потока*, или *гидродинамическая скорость*.

уравнений Больцмана¹⁾, которые в случае отсутствия действия внешних сил на молекулы смеси имеют вид [19, 20]:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\bar{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \bar{r}} \right) = \sum_{j=1}^v J(f_i, f_j), \quad i, j = 1, 2, \dots, v \quad (1.4)$$

$$J(f_i, f_j) \equiv \iiint (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} \, b \, db \, d\varepsilon \, d\bar{v}_j \quad (1.4a)$$

где $\bar{g}_{ij} = \bar{v}_j - \bar{v}_i$ и $\bar{g}'_{ij} = \bar{v}'_j - \bar{v}'_i$ — *относительные скорости* молекул сорта j и i соответственно до столкновения и после столкновения; b — *прицельное расстояние* (расстояние наибольшего сближения сталкивающихся молекул при отсутствии взаимодействия); ε — *азимутальный угол*, задающий направление вектора $\bar{g}'_{ji}$ относительно $\bar{g}_{ij}$; величины без верхнего индекса-штриха и с индексом-штрихом относятся соответственно к состояниям молекул до столкновения и после столкновения²⁾.

В уравнении (1.4) левый дифференциальный («*поточковый*») член описывает движение молекул, а правый интегральный («*столкновительный*») оператор (1.4a) учитывает изменения скорости, обусловленные соударениями молекул. Нелинейность этого оператора представляет собой главную трудность при решении уравнения Больцмана. Кроме того, он связан с законом межмолекулярного взаимодействия, который лишь аппроксимируется различными эмпирическими моделями для различных газовых систем.

При выводе уравнения Больцмана используются следующие *допущения* [19, 20]: 1) компоненты смеси состоят из одноатомных молекул, межмолекулярный потенциал которых обладает сферической формой, 2) одновременно могут взаимодействовать только пары частиц.

¹⁾ Уравнение, описывающее эволюцию функции распределения во времени и пространстве, выведено Л. Больцманом [22] в 1872 г.

²⁾ При условии, что радиус действия межмолекулярных сил много меньше среднего расстояния между молекулами, можно ввести представление об изолированных «столкновениях» двух, трех и т. д. частиц. В разреженном газе роль всех столкновений, кроме парных, пренебрежимо мала.

Кроме того, при вычислении среднего числа пар молекул, которые сталкиваются в течение короткого промежутка времени, используется гипотеза о «молекулярном хаосе»¹⁾.

Эти допущения обуславливают соответствующие ограничения *области применимости результатов строгой кинетической теории*.

Уравнение Больцмана необратимо: в нем выделено одно направление времени. Оно описывает необратимые (диссипативные) процессы и применимо для описания широкого класса явлений: от состояния полного термодинамического равновесия до процессов на фронте ударной волны.

Поскольку точное решение уравнения Больцмана получить невозможно, разработаны различные методы [19, 20, 23—26] его приближенного решения. Наиболее важными для практики расчета коэффициентов переноса являются результаты, полученные независимо Д. Энскогом [1] и С. Чепменом [2].

При решении уравнения Больцмана методом Чепмена—Энскаго используется теория возмущений в предположении малости числа Кнудсена (малой длины среднего свободного пробега молекул). Согласно этому методу в уравнение Больцмана вводится параметр возмущения ς таким образом, чтобы при произвольном изменении частоты столкновений относительное число столкновений определенного вида оставалось неизменным. При этом рассматриваются гипотетические уравнения [19, 20]

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \left(\bar{v}_i \frac{\partial f_i}{\partial \vec{r}} \right) = \frac{1}{\varsigma} \sum_{j=1}^v J(f_i, f_j), \quad i = 1, 2, \dots, v, \quad (1.5)$$

в которых величина ς^{-1} представляет собой меру частоты столкновений.

Искомая функция распределения раскладывается в ряд по параметру ς [19, 20]:

$$f_i = f_i^{(0)} + \varsigma f_i^{(1)} + \varsigma^2 f_i^{(2)} + \dots, \quad (1.6)$$

¹⁾ Предположение о некоррелированности состояний сталкивающихся молекул. Это предположение оправдывается, если данные молекулы между двумя последовательными столкновениями испытывают столкновения с другими молекулами.

где верхние индексы членов ряда характеризуют порядок их приближения к функции f_i .

Таким образом, согласно теории Чепмена—Энскога в степенной ряд разлагаются не только решения f_i , но и сами уравнения (1.4). Посредством подстановки разложения (1.6) в уравнение (1.5) и последующего приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях параметра ζ образуется система уравнений для функции распределения в приближении различного порядка:

1) В нулевом приближении для $f_i \approx f_i^{(0)}$

$$0 = \sum_{j=1}^v J(f_i^{(0)}, f_j^{(0)}); \quad (1.7)$$

2) В первом приближении для $f_i \approx f_i^{(0)} + f_i^{(1)}$

$$\frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial t} + \left(\bar{v}_i \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial \bar{r}} \right) = \sum_{j=1}^v \left[J(f_i^{(0)}, f_j^{(1)}) + J(f_i^{(1)}, f_j^{(0)}) \right] \quad (1.8)$$

и так далее.

Нулевое приближение для функции распределения. Уравнение (1.7) описывает i -й компонент смеси в равновесном состоянии. Единственным решением уравнения Больцмана в нулевом приближении (*Н-теорема Больцмана*) являются *максвелловские* функции распределения (1.1):

$$f_i^{(0)}(\bar{v}_i) = f_i^M(\bar{v}_i), \quad i = 1, 2, \dots, v.$$

Подстановка в уравнения сохранения выражений для скорости диффузии, тензора напряжения и вектора теплового потока, получаемых в данном приближении, приводит к гидродинамическим уравнениям Эйлера.

Первое приближение для функции распределения. При условии, что градиенты параметров состояния относительно n велики, можно полагать, что функции распределения f_i незначительно отклоняются от локальных равновесных значений $f_i^{(0)}$, и ограничиться лишь первым приближением к функции f_i [19, 20]:

$$f_i \approx f_i^{(0)} + f_i^{(1)} = f_i^{(0)} (1 + \Phi_i), \quad (1.9)$$

где Φ_i — функция возмущения.

Подстановка соотношения

$$f_i^{(1)} = f_i^{(0)} \Phi_i$$

в (1.8) приводит к системе интегро-дифференциальных уравнений для малой величины Φ_i ($i = 1, 2, \dots, v$):

$$\frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial t} + \left(\bar{v}_i \frac{\partial f_i^{(0)}}{\partial \vec{r}} \right) = \sum_{j=1}^v \iiint f_i^{(0)} f_j^{(0)} (\Phi_i' + \Phi_j' - \Phi_i - \Phi_j) g_{ij} b db d\epsilon d\nu_j.$$

Поскольку ядро интегрального оператора в правой части уравнений (1.10) зависит от потенциала межмолекулярного взаимодействия (Приложение 1), точное решение уравнений (1.10) получить невозможно¹⁾. Сложная и весьма громоздкая техника общего приближенного решения уравнения (1.10) для функции возмущения Φ_i подробно представлена в работах [19, 20, 23—26]. Конечным результатом этого решения является получение расчетных формул для коэффициентов переноса.

Подстановка в уравнения сохранения выражений для скорости диффузии, тензора напряжения и вектора теплового потока, получаемых в первом приближении теории Чепмена—Энскога, приводит к гидродинамическим уравнениям Навье—Стокса.

¹⁾ Лишь для особой модели газа — так называемых *максвелловских молекул* (Приложение 1) — оказывается возможным получить точные соотношения для коэффициентов переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии) без определения функции распределения [23]. По этой причине модель максвелловских молекул является весьма интересной с математической точки зрения, но будучи далекой от реальности, она не представляет физического интереса.

1.1.2. Диффузионные и термодиффузионные характеристики газовых смесей

Многокомпонентные смеси. В общем случае *средняя скорость* $\bar{\bar{v}}_i$ *частиц* (атомов или молекул) i -го сорта v -компонентной смеси отличается как от средней массовой (гидродинамической) скорости $\bar{v}_0$, определенной соотношением (1.3), так и от *средней числовой*¹⁾ скорости $\bar{c}_0$ молекул системы. Поэтому в смеси может наблюдаться *явление диффузии*, т. е. относительное движение молекул одного сорта по отношению к другому.

Процесс диффузии можно охарактеризовать *скоростью диффузии* каждого компонента. Например, для i -го компонента смеси ее можно вычислять как среднюю скорость молекул сорта i по отношению к средней массовой скорости $\bar{v}_0$, (1.3):

$$\bar{\bar{V}}_i = \bar{\bar{v}}_i - \bar{v}_0, \quad (1.11)$$

где

$$n_i \bar{\bar{V}}_i = \int \bar{V}_i f_i^{(1)} d\bar{v}_i, \quad n_i \bar{\bar{v}}_i = \int f_i^{(1)} \bar{v}_i d\bar{v}_i,$$

или по отношению к средней числовой скорости $\bar{c}_0$:

$$\bar{\bar{W}}_i = \bar{\bar{v}}_i - \bar{c}_0, \quad (1.11a)$$

где

$$n \bar{c}_0 = \sum_{i=1}^v n_i \bar{\bar{v}}_i. \quad (1.12)$$

Как правило, *система координат*, движущаяся со средней массовой скоростью молекул, используется для описания эффектов трения в газовых смесях, а система отсчета средней числовой скорости иногда более удобна при рассмотрении процессов диффузии и теплопроводности в медленно движущихся газовых потоках (когда перепад скоростей мал по сравнению со звуковой скоростью, а роль

¹⁾ Также *средней молекулярной*.

трения незначительна). Необходимо также отметить, что при обработке экспериментальных данных о коэффициенте диффузии обычно имеют дело с величинами, измеренными в системе средней числовой скорости.

Полученное в рамках метода Чепмена—Энскога выражение для *вектора диффузионной скорости* i -го компонента v -компонентной смеси соответственно в системе средней массовой скорости и системе средней числовой скорости имеет вид [24]

$$\bar{\vec{V}}_i = - \sum_{j=1}^v D_{ij}^{(v)} \vec{d}_j - D_i^{T(v)} \nabla \ln T, \quad i = 1, 2, \dots, v, \quad (1.13)$$

$$\bar{\vec{W}}_i = - \sum_{j=1}^v D_{ij}^{(c)} \vec{d}_j - D_i^{T(c)} \nabla \ln T, \quad i = 1, 2, \dots, v, \quad (1.13a)$$

где принадлежность к системе отсчета указана верхним индексом.

Здесь вектор $\vec{d}_i$, именуемый *диффузионной термодинамической* силой компонента i , при условии отсутствия влияния внешних сил на молекулы смеси равен

$$\vec{d}_i = \nabla x_i + (x_i - c_i) \nabla \ln p \quad (1.14)$$

и линейно зависим:

$$\sum_{i=1}^v \vec{d}_i = 0.$$

Из выражений (1.13)—(1.13a) и (1.14) следует, что *диффузионный поток массы* $\vec{J}_i = n_i m_i \bar{\vec{V}}_i$ (или *числа частиц* $\vec{I}_i = n_i \bar{\vec{V}}_i$) i -го компонента содержит члены, пропорциональные градиентам концентрации компонентов смеси, градиенту давления и градиенту температуры:

1) первый член в (1.13)—(1.13a) с учетом (1.14) соответствует обычной, *концентрационной диффузии*, приводящей к уменьшению неоднородности состава смеси;

2) второй член описывает диффузионный поток более тяжелых молекул, направленный в область большего давления, — *бародиффузию*;

3) третий член обнаруживает явление диффузии под действием градиента температуры — *термическую диффузию*.

Коэффициенты при векторе $\vec{d}_j$ и при градиенте логарифма температуры в (1.13)—(1.13а) называются соответственно коэффициентами взаимной диффузии D_{ij} и термодиффузии D_i^T многокомпонентной смеси¹⁾.

Коэффициенты D_{ij} и D_i^T являются линейно зависимыми величинами²⁾ [19, 24]:

1) в системе средней массовой скорости

$$\sum_{j=1}^v D_{ij}^{(v)} c_j = \sum_{i=1}^v c_i D_{ij}^{(v)} = 0, \quad (1.15)$$

$$\sum_{i=1}^v c_i D_i^{T(v)} = 0; \quad (1.16)$$

2) в системе средней числовой скорости

$$\sum_{j=1}^v D_{ij}^{(c)} x_j = \sum_{i=1}^v x_i D_{ij}^{(c)} = 0, \quad (1.15a)$$

$$\sum_{i=1}^v x_i D_i^{T(c)} = 0. \quad (1.16a)$$

Коэффициенты взаимной диффузии двух компонентов многокомпонентной смеси в обеих системах отсчета симметричны относительно перестановки индексов [19, 24]:

$$D_{ij}^{(v)} = D_{ji}^{(v)}, \quad (1.17)$$

¹⁾ В литературе имеет место различная терминология и различные определения коэффициентов многокомпонентной диффузии и термодиффузии. Здесь рассматривается определение коэффициентов переноса, принятое в [19, 24], поскольку оно согласуется с соотношениями Онзагера в неравновесной термодинамике [27].

²⁾ Линейно независимыми могут быть $i(i-1)/2$ коэффициентов диффузии и $(i-1)$ коэффициентов термодиффузии.

$$D_{ij}^{(c)} = D_{ij}^{(c)} \quad (1.17a)$$

и связаны между собой соотношением [24]

$$D_{ij}^{(v)} = D_{ij}^{(c)} - \sum_{k=1}^v c_k (D_{ki}^{(c)} + D_{kj}^{(c)}) + \sum_{k,j=1}^v c_k c_j D_{kj}^{(c)}. \quad (1.18)$$

Аналогичная связь между коэффициентами термодиффузии выглядит следующим образом:

$$D_i^{T(v)} = D_i^{T(c)} - \sum_{k=1}^v c_k D_k^{T(c)}. \quad (1.19)$$

Следует отметить, что коэффициенты термодиффузии D_i^T в отличие от других коэффициентов переноса (теплопроводности, вязкости, диффузии), как правило, не служат непосредственно объектом измерения и расчета при исследовании термической диффузии в газовых смесях.

Для связи коэффициентов диффузии и термодиффузии многокомпонентной смеси используется параметр k_{Ti} , называемый термодиффузионным отношением многокомпонентной смеси, который вводится с помощью следующих соотношений [24]:

1) в системе средней массовой скорости

$$D_i^{T(v)} = \sum_{j=1}^v D_{ij}^{(v)} k_{Tj}, \quad (1.20)$$

где

$$\sum_{i=1}^v k_{Ti} = 0; \quad (1.21)$$

2) в системе средней числовой скорости

$$D_i^{T(c)} = \sum_{j=1}^v D_{ij}^{(c)} k_{Tj}, \quad (1.20a)$$

где

$$\sum_{i=1}^v k_{Ti} = 0. \quad (1.21a)$$

Таким образом, из (1.20)—(1.21a) следует, что при переходе от одной системы отсчета ко второй значения термодиффузионных отношений k_{Ti} не меняются.

Кроме термодиффузионных отношений k_{Ti} строгая кинетическая теория оперирует также величинами, называемыми термодиффузионными факторами α_{Tij} для многокомпонентных систем, которые определяются соотношением [19]

$$k_{Ti} = \sum_{j=1}^v x_i x_j \alpha_{Tij}, \quad i = 1, 2, \dots, v \quad (1.22)$$

и связаны между собой равенством

$$\alpha_{Tij} = -\alpha_{Tji}. \quad (1.23)$$

Термодиффузионные факторы для многокомпонентных смесей носят формальный характер, но для случая бинарной газовой смеси эти величины приобретают конкретный физический смысл [19].

Бинарные газовые смеси. В смеси, состоящей из молекул сорта 1 и 2, компоненты диффундируют один относительно другого с диффузионной скоростью, которая определяется следующими соотношениями [19, 20, 24]:

1) в системе средней массовой скорости

$$\bar{\bar{V}}_1 - \bar{\bar{V}}_2 = -\frac{1}{x_1 x_2} (D_{12}^{(v)} \bar{d}_1 + D_1^{T(v)} \nabla \ln T); \quad (1.24)$$

2) в системе средней числовой скорости

$$\bar{\bar{W}}_1 - \bar{\bar{W}}_2 = -\frac{1}{x_1 x_2} (D_{12}^{(c)} \bar{d}_1 + D_1^{T(c)} \nabla \ln T); \quad (1.24a)$$

где D_{12} и D_1^T — соответственно коэффициенты взаимной диффузии и термодиффузии бинарной смеси, для которых выполняются условия

$$\begin{aligned} D_{12} &= D_{21}, \\ D_1^T &= -D_2^T. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Таким образом, в двухкомпонентной смеси существует один независимый коэффициент диффузии и один независимый коэффициент термодиффузии.

Коэффициенты диффузии и термодиффузии бинарной смеси связаны с соответствующими коэффициентами многокомпонентной смеси соотношениями [19, 24]:

1) в системе средней массовой скорости

$$D_{12}^{(v)} = -\left(\frac{\rho}{n}\right)^2 \frac{1}{m_1 m_2} D_{12}^{(v)} = -\left(\frac{\rho}{n}\right)^2 \frac{1}{m_1 m_2} D_{21}^{(v)}, \quad (1.26)$$

$$D_1^{T(v)} = x_1 \frac{\rho}{nm_2} D_1^{T(v)}, \quad D_2^{T(v)} = x_2 \frac{\rho}{nm_1} D_2^{T(v)}; \quad (1.27)$$

2) в системе средней числовой скорости

$$D_{12}^{(c)} = x_1 (D_{11}^{(c)} - D_{12}^{(c)}) = x_2 (D_{22}^{(c)} - D_{21}^{(c)}), \quad (1.26a)$$

$$D_1^{T(c)} = x_1 D_1^{T(c)}, \quad D_2^{T(c)} = x_2 D_2^{T(c)}. \quad (1.27a)$$

Выражения (1.24), (1.24a) для относительной диффузионной скорости могут быть представлены в эквивалентном виде:

$$\bar{\vec{V}}_1 - \bar{\vec{V}}_2 = -\frac{1}{x_1 x_2} D_{12}^{(v)} (\bar{\vec{d}}_1 + k_T \nabla \ln T), \quad (1.28)$$

$$\bar{\vec{W}}_1 - \bar{\vec{W}}_2 = -\frac{1}{x_1 x_2} D_{12}^{(c)} (\bar{\vec{d}}_1 + k_T \nabla \ln T), \quad (1.28a)$$

или

$$\bar{\vec{V}}_1 - \bar{\vec{V}}_2 = -D_{12}^{(v)} \left(\frac{1}{x_1 x_2} \bar{\vec{d}}_1 + \alpha_T \nabla \ln T \right), \quad (1.29)$$

$$\bar{\vec{W}}_1 - \bar{\vec{W}}_2 = -D_{12}^{(c)} \left(\frac{1}{x_1 x_2} \bar{\vec{d}}_1 + \alpha_T \nabla \ln T \right), \quad (1.29a)$$

где вместо коэффициента термодиффузии D_1^T при градиенте температуры введены величины k_T и α_T — *относи-*

тельные безразмерные характеристики переноса массы термической диффузией.

Термодиффузионное отношение k_T бинарной смеси представляет собой меру значимости термической диффузии по отношению к концентрационной диффузии [19] и для бинарной смеси имеет вид:

$$k_T = \frac{D_1^T}{D_{12}}, \quad (1.30)$$

где

$$k_T \equiv k_{T1} = -k_{T2}. \quad (1.31)$$

Величина k_T определена таким образом, что когда $k_T > 0$, то компонент 1 перемещается в холодную область системы, а когда $k_T < 0$, то компонент 1 концентрируется в нагретой области.

Термодиффузионное отношение ощутимо зависит от температуры и слабо зависит от состава смеси.

Термодиффузионным фактором α_T двухкомпонентной смеси называется величина

$$\alpha_T = \frac{k_T}{x_1 x_2}, \quad (1.32)$$

где

$$\alpha_T \equiv \alpha_{T1} = -\alpha_{T2}. \quad (1.33)$$

Термодиффузионный фактор является функцией температуры, он гораздо слабее зависит от состава смеси, чем термодиффузионное отношение, благодаря чему нередко именуется *термодиффузионной* постоянной. Поэтому величина α_T является наиболее удобной характеристикой для исследования термодиффузионного процесса в различных газовых смесях.

1.1.3. Соотношения для расчета фактора термодиффузии бинарных газовых смесей

Допущения, ограничивающие область применимости формул строгой кинетической теории для коэффициентов переноса. Расчетные формулы теории Чепмена—Энскога для

свойств переноса газовых сред справедливы при следующих условиях:

1) поверхностные эффекты в газовой системе малы, ее размеры велики по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул, т. е. газ может рассматриваться как сплошная среда достаточно малой плотности — в так называемом *разреженном состоянии*;

2) градиенты температуры и концентрации невелики;

3) поскольку предполагается, что в смеси газов молекулы индивидуальных веществ участвуют только в парных столкновениях, т. е. результаты расчетов не применимы к плотным газам, где становятся существенными столкновения трех и более частиц;

4) рассматриваются смеси из *одноатомных газов*, не имеющих внутренних степеней свободы, потенциал взаимодействия которых сферически симметричен;

5) учитываются только упругие взаимодействия молекул;

6) динамика столкновения молекул рассчитывается с помощью классической механики без учета квантовых эффектов, т. е. из рассмотрения исключается область низких температур ($T < 200$ К).

Интегралы столкновения (Ω -интегралы). Не останавливаясь на математических подробностях, отметим, что уравнения (1.10) для величин Φ_i , определяющих функции распределения f_i в первом приближении теории Чепмена—Энскога решены двумя эквивалентными методами, использующими разложение неизвестных скалярных функций в ряды по полиномам Сонина (присоединенным полиномам Лежандра) [19, 20, 23]. В *методе Чепмена—Каулинга* [23] используются бесконечные ряды, а в *вариационном* методе [20] — конечные линейные комбинации из этих полиномов.

Кинетические коэффициенты газовой смеси могут быть определены посредством решения системы линейных алгебраических уравнений, коэффициенты которых пропорциональны так называемым интегральным скобкам¹⁾ полиномов Сонина [19, 20, 23]. Они представляют собой

¹⁾ Bracket integral [19, 20, 23].

восьмикратные интегралы, в которых интегрирование проводится по переменным $\vec{v}_i$, $\vec{v}_j$ и параметрам столкновения молекул b и ϵ (см. (1.4a)). Их можно записать в виде линейных комбинаций так называемых Ω -интегралов или *интегралов столкновений*¹⁾, которые зависят от температуры и отражают динамику соударений молекул.

Описывающие взаимодействие между молекулами сорта i и j интегралы столкновений определяются как

$$\Omega_{ij}^{(l,s)}(T) = \left(\frac{2\pi kT}{m_{ij}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma_{ij}^2} \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos' \chi_{ij}) b db d\gamma_{ij}. \quad (1.34)$$

Здесь приведенная начальная относительная скорость $\bar{\gamma}_{ij}$ сталкивающихся молекул имеет вид

$$\gamma_{ij}^2 = m_{ij} g_{ij}^2 / (2kT),$$

приведенная масса m_{ij} сталкивающихся молекул выражается как

$$m_{ij} = m_i m_j / (m_i + m_j). \quad (1.35)$$

а угол χ_{ij} , называемый *углом отклонения*, есть угол между векторами относительной скорости взаимодействующих частиц до столкновения ($\vec{g}_{ij}$) и после столкновения ($\vec{g}'_{ij}$).

В системе координат центра масс угол отклонения определяется соотношением [20]

$$\chi_{ij}(g_{ij}, b) = \pi - 2b \int_{r_m}^\infty \left(1 - \frac{2\phi(r)}{m_{ij} g_{ij}^2} - \frac{b^2}{r^2} \right)^{-1} \frac{dr}{r^2}, \quad (1.36)$$

где r_m соответствует минимальному расстоянию между взаимодействующими молекулами, $\phi(r)$ — *потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия* (Приложение 1).

¹⁾ Интегралы столкновения введены в строгую кинетическую теорию С. Чепменом и Т. Каулингом.

Физический смысл интегралов столкновений заключается в том, что величины $(2\pi m_{ij}/(kT))^{1/2} \Omega_{ij}^{(l,s)}(T)$ представляют собой зависящие от температуры *эффективные сечения рассеяния молекул*.

Приведенные интегралы столкновения. Из (1.36) видно, что значения интегралов столкновений (1.34) непосредственно определяются моделью потенциала $\phi(r)$, используемого для описания межмолекулярного взаимодействия конкретной газовой системы.

Потенциальная *модель твердых сфер* (простейший однопараметрический потенциал, формула которого приведена в таблице П.1 Приложения 1) позволяет точно вычислять интегралы столкновения:

$$(\Omega_{ij}^{(l,s)}(T))_{\text{тв.сф}} = \left(\frac{kT}{2\pi m_{ij}} \right)^{1/2} \frac{(s+1)!}{2} \quad (1.37)$$

$$\left[1 - \frac{1+(-1)^l}{2(l+1)} \right] \pi (\sigma_{ij})_{\text{тв.сф}}^2,$$

где $(\sigma_{ij})_{\text{тв.сф}}$ — расстояние между центрами сталкивающихся разнородных молекул (сорта i и j) в виде твердых сфер диаметрами соответственно $(\sigma_i)_{\text{тв.сф}}$ и $(\sigma_j)_{\text{тв.сф}}$:

$$(\sigma_{ij})_{\text{тв.сф}} = \frac{1}{2} [(\sigma_i)_{\text{тв.сф}} + (\sigma_j)_{\text{тв.сф}}]. \quad (1.38)$$

С помощью (1.37) интегралы (1.34) можно представить в приведенной форме:

$$\Omega_{ij}^{(l,s)*}(T^*) = \frac{\Omega_{ij}^{(l,s)}(T)}{(\Omega_{ij}^{(l,s)}(T))_{\text{тв.сф}}}, \quad (1.39)$$

где безразмерная *приведенная температура*

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/k}. \quad (1.40)$$

Приведенные интегралы столкновений для случая твердых сфер, таким образом, равны единице. Для всех других модельных потенциалов они могут быть рассчитаны только численно и принимают значения как больше, так и меньше единицы.

Порядок приближений коэффициентов переноса. При выводе в рамках теории Чепмена—Энскога расчетных формул для коэффициентов переноса оказывается необходимым для каждого из свойств учитывать некоторое число ξ членов ряда в разложении по полиномам Сонина. Эту зависимость можно представить, например, для коэффициента диффузии как $D_{12}(\xi)$.

В [19, 20, 24] в качестве *первого приближения* какого-либо из *коэффициентов переноса* выступает его *первое ненулевое значение*, получаемое при учете минимального числа членов ряда в разложении по полиномам Сонина. Если ограничиться только одним членом ($\xi = 1$) в разложении по полиномам Сонина, то для коэффициентов вязкости и диффузии получаются соотношения, которые дают достаточно хорошие результаты в сравнении с экспериментом. То есть для этих кинетических коэффициентов первое приближение (обозначено квадратными скобками с индексом 1) получают, учитывая лишь один член разложения:

$$[\eta]_1 \equiv \eta(\xi = 1), \quad [D_{ij}]_1 \equiv D_{ij}(\xi = 1). \quad (1.41)$$

Коэффициенты же теплопроводности и термодиффузии в этом случае в принципе не появляются:

$$\lambda(\xi = 1) \equiv 0, \quad D_i^T(\xi = 1) \equiv 0. \quad (1.41a)$$

При учете двух членов в разложении по полиномам Сонина получают второе приближение для коэффициентов вязкости и диффузии и первое приближение для коэффициентов теплопроводности и термодиффузии:

$$[\eta]_2 \equiv \eta(\xi = 2), \quad [D_{ij}]_2 \equiv D_{ij}(\xi = 2), \quad (1.41б)$$

$$[\lambda]_1 \equiv \lambda(\xi = 2), \quad [D_i^T]_1 \equiv D_i^T(\xi = 2). \quad (1.41в)$$

Расчетная формула строгой кинетической теории для коэффициента взаимной диффузии бинарной газовой смеси. В первом приближении коэффициент взаимной диффузии двухкомпонентной смеси [19, 20, 23] не зависит от концентрации ее компонентов:

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{16nm_{12}} \frac{(2\pi m_{12}kT)^{1/2}}{\pi\sigma_{12}^2\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \frac{M^2}{c}. \quad (1.42)$$

Выражение для коэффициента взаимной диффузии во втором приближении было получено Е. Мэзоном [28] в виде

$$[D_{12}]_2 = [D_{12}]_1 f_{D_{12}}^{(2)}, \quad (1.42a)$$

где поправка на второе приближение

$$f_D^{(2)} = (1 - \Delta_{12})^{-1} \quad (1.42b)$$

в среднем для большинства смесей отличается от единицы на несколько процентов. Выражение для величины Δ_{12} обнаруживает зависимость коэффициента диффузии во втором приближении от концентрации компонентов:

$$\Delta_{12} = \frac{(6C_{12}^* - 5)^2}{10} \frac{P_1x_1 + P_{12}x_1x_2 + P_2x_2}{Q_1x_1 + Q_{12}x_1x_2 + Q_2x_2}, \quad (1.43)$$

где

$$P_1 = \frac{m_1}{m_2} \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_1]_1}, \quad (1.43a)$$

$$P_{12} = \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{(m_1 - m_2)^2}{m_1m_2} + 2, \quad (1.43b)$$

$$Q_1 = \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_1]_1} \left[\frac{8}{15} A_{12}^* + \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) + 3 \frac{m_1}{m_2} \right], \quad (1.43b)$$

$$Q_{12} = \frac{8}{15} A_{12}^* \frac{(m_1 + m_2)^2}{2m_1 m_2} \frac{\{[\lambda_{12}]_1\}^2}{[\lambda_1]_1 [\lambda_2]_1} + \left(11 - \frac{12}{5} B_{12}^*\right) + \frac{15}{8 A_{12}^*} \left(5 - \frac{12}{5} B_{12}^*\right) \frac{(m_1 - m_2)^2}{m_1 m_2}. \quad (1.43\Gamma)$$

Коэффициент теплопроводности первого компонента смеси $[\lambda_1]_1$ и вспомогательная величина $[\lambda_{12}]_1$ (*гипотетический* коэффициент теплопроводности смеси) в первом приближении определяются по формулам:

$$[\lambda_1]_1 = \frac{25}{32} \frac{(\pi m_1 k T)^{1/2}}{\pi \sigma_1^2 \Omega_{11}^{(2,2)*}(T_1^*)} c_{v1} \quad \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}, \quad (1.44)$$

$$[\lambda_{12}]_1 = \frac{25}{64} \frac{(2\pi m_{12} k T)^{1/2}}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)} c_v^{\text{см}} \quad \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}. \quad (1.44a)$$

где удельные теплоемкости одноатомных компонентов и бинарной смеси соответственно равны

$$c_{v1} = \frac{3}{2} \frac{k}{m_1}, \quad c_{v2} = \frac{3}{2} \frac{k}{m_2}, \quad c_v^{\text{см}} = x_1 c_{v1} + x c_{v2} = \frac{3}{2} \frac{k}{m_{12}}, \quad (1.45)$$

а приведенная масса m_{12} пары молекул сорта 1 и 2 определена соотношением (1.35).

Величины A_{12}^* , B_{12}^* , C_{12}^* представляют собой следующие комплексы приведенных интегралов столкновений:

$$A_{12}^* = \frac{\Omega_{12}^{(2,2)*}}{\Omega_{ij}^{(1,1)*}}, \quad B_{12}^* = \frac{5\Omega_{12}^{(1,2)*} - 4\Omega_{12}^{(1,3)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}}, \quad C_{12}^* = \frac{\Omega_{12}^{(1,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}}. \quad (1.46)$$

Выражения для входящих в (1.43) величин P_2 , Q_2 и для коэффициента теплопроводности $[\lambda_2]_1$ образуются из (1.43a), (1.43b) и (1.44) соответствующей заменой индексов с учетом того, что $[\lambda_{12}]_1 = [\lambda_{21}]_1$.

Расчетная формула строгой кинетической теории для термодиффузионного фактора бинарной газовой смеси. Как

следует из определений (1.30) и (1.32), термодиффузионное отношение и термодиффузионный фактор двухкомпонентной смеси можно вычислить по предварительно найденным значениям коэффициентов взаимной диффузии D_{12} и термодиффузии D_1^T . Однако методом Чепмена—Каулинга соотношения для k_T и α_T в первом приближении получены непосредственно [19], без предварительного определения коэффициентов D_{12} и D_1^T :

$$[\alpha_T]_1 = \frac{[k_T]_1}{x_1 x_1} = (6C_{12}^* - 5) \frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{Q_1 x_1^2 + Q_{12} x_1 x_2 + Q_2 x_2^2}, \quad (1.47)$$

где

$$S_1 = \frac{m_1 + m_2}{2m_2} \frac{[\lambda_{12}]_1}{[\lambda_1]_1} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{m_2 - m_1}{2m_1} - 1, \quad (1.47a)$$

а другие величины, входящие в (1.47), определены выше соотношениями (1.43в)—(1.46).

Выражение для величины S_2 образуется из (1.47a) соответствующей заменой индексов с учетом того, что $[\lambda_{12}]_1 = [\lambda_{21}]_1$.

В [19, 20, 5] соотношение (1.47) подробно анализируется на предмет зависимости фактора термодиффузии от температуры, от состава смеси, а также перемены знака α_T с изменением состава. Основная зависимость α_T от температуры сосредоточена в множителе $(6C_{12}^* - 5)$, а зависимость от концентрации, являющаяся довольно слабой, определяется главным образом вторым множителем формулы (1.47), являющимся симметричным относительно концентраций компонентов.

Величины k_T и α_T вообще говоря, могут быть как положительными, так и отрицательными. Температура, при которой термодиффузионное отношение меняет знак, называется *инверсионной* температурой.

Соотношение для фактора α_T во втором приближении [20] имеет вид

$$[\alpha_T]_2 = \frac{5}{2} \left[\frac{1}{x_2} \left(\frac{m_1 + m_2}{2m_1} \right)^{1/2} \frac{S_{01}}{S_{00}} + \frac{1}{x_1} \left(\frac{m_1 + m_2}{2m_2} \right)^{1/2} \frac{S_{0-1}}{S_{00}} \right]. \quad (1.48)$$

Элементы детерминантов S_{00} , S_{01} , S_{0-1} представляют собой соотношения, являющиеся функциями масс молекул компонентов и интегралов столкновений [20].

Формула для определения фактора α_T в третьем приближении приведена в работе Девото [29].

Расчетная формула Кихары для определения фактора термодиффузии бинарной смеси. Как упомянуто выше, С. Чепменом и Т. Каулингом [23] были получены выражения для коэффициентов переноса в виде отношения детерминантов бесконечного порядка посредством разложения интегральных скобок в бесконечные ряды полиномов Сонина.

Соотношения Чепмена—Каулинга [23] для фактора α_T были преобразованы Т. Кихарой [30] посредством разложения бесконечных детерминантов по степеням недиагональных элементов. Для разложения с точностью до второй степени недиагональных элементов им получена расчетная формула, имеющая форму, аналогичную (1.47):

$$[\alpha_T]_{\text{Кихара}} = (6C_{12}^* - 5) \frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{Q_1 x_1^2 + Q_{12} x_1 x_2 + Q_2 x_2^2}, \quad (1.49)$$

где

$$S_1 = \frac{2}{5} \frac{m_1}{m_2} \sqrt{\frac{2m_2}{m_1 + m_2}} \left(\frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \left(\frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} \right) - \frac{8}{5} \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} A_{12}^* - \frac{3m_2 (m_2 - m_1)}{(m_1 + m_2)^2}, \quad (1.49a)$$

$$Q_1 = \frac{2}{5} \frac{2}{(m_1 + m_2)m_2} \sqrt{\frac{2m_2}{m_1 + m_2}} \left(\frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \left(\frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} \right) \left[3m_2^2 + m_1^2 + \frac{8}{5} m_1 m_2 A_{12}^* \right], \quad (1.496)$$

$$Q_{12} = \frac{2}{5} \left[\frac{15(m_1 - m_2)^2}{(m_1 + m_2)^2} + \frac{32m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} A_{12}^* + \frac{8}{5} \frac{m_1 + m_2}{(m_1 m_2)^{1/2}} \left(\frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \left(\frac{\Omega_{22}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \left(\frac{\sigma_1^2 \sigma_2^2}{\sigma_{12}^4} \right) \right]. \quad (1.49в)$$

Выражения для величин S_2 и Q_2 , входящих в (1.49), получаются соответствующей заменой индексов в выражениях (1.49а) и (1.49б).

Е. Мэзон и С. Саксена с сотрудниками предпринимали попытки упростить соотношение (1.48) для второго приближения фактора α_T .

Е. Мэзон [31] развил «диагональный» метод приближения Кихары, получив для фактора α_T во втором приближении более простое, чем (1.48), выражение в виде $[\alpha_T]_2 = [\alpha_T]_1(1 + K_1) + K_2$.

С. Саксена, С. Даве, П. Падези, Р. Йоши [32—34] для упрощения соотношения (1.48) использовали метод «явного приближения масс», заключающийся в разложении элементов детерминантов S_{00} , S_{01} , S_{0-1} по степеням (m_2/m_1) в пренебрежении членами, содержащими (m_2/m_1) в степени выше второй, и применяли далее их упрощение методом «неявного приближения масс» для случая смесей с очень малым значением (m_2/m_1) .

Следует отметить, что в настоящее время благодаря развитию вычислительной техники актуальность этих работ значительно снижена.

Соотношения для α_T модельных бинарных смесей. 1. Модель лоренцевой смеси предполагает, что компоненты силь-

но разнятся по массе, причем легкий компонент содержится в следовой концентрации, т. е. в этом случае столкновениями между легкими молекулами можно пренебречь. Если компонент 2 состоит из более легких молекул и имеет малую концентрацию, т. е.

$$m_1 \gg m_2, \quad x_1 \rightarrow 1,$$

выражение (1.47) приобретает вид [35]

$$[\alpha_T (x_2 \rightarrow 0)]_1 = (C_{12}^* - 5)S_1 / Q_1. \quad (1.50)$$

2. Полагая, что тяжелый компонент содержится в следовой концентрации (модель *квазилоренцевой смеси* или смеси Мэзона), т. е.

$$m_1 \gg m_2, \quad x_1 \rightarrow 0,$$

выражение (1.43) преобразуется к виду [35]

$$[\alpha_T (x_1 \rightarrow 0)]_1 = -(C_{12}^* - 5)S_2 / Q_2. \quad (1.51)$$

3. В случае когда газ можно рассматривать как *смесь тяжелых изотопов*, при условии

$$m_1 \approx m_2,$$

разложение выражений (1.43в), (1.43г), (1.47а) в ряд по степеням отношения $(m_1 - m_2)/(m_1 + m_2)$ позволяет получить вместо (1.47) соотношение [20] в виде

$$[\alpha_T]_1 \approx \frac{15(2A^* + 5)(6C^* - 5)}{2A^*(16A^* - 12B^* + 55)} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}, \quad (1.52)$$

согласно которому фактор термодиффузии в первом приближении не зависит от концентрации.

Расширение возможностей расчетных формул строгой молекулярно-кинетической теории для фактора термодиффузии. Молекулы всех полярных газов и большинства неполярных газов, будучи многоатомными, обладают внут-

ренными степенями свободы. В неравновесных процессах перенос энергии внутреннего движения молекул вносит определенный вклад в коэффициенты теплопроводности и термодиффузии.

Согласно указанным выше ограничениям результаты теории Чепмена—Энскога применимы лишь для одноатомных газов при низких давлениях и высоких температурах. Однако расчетные формулы этой теории для коэффициентов вязкости и диффузии допустимо использовать с достаточной степенью точности и для многоатомных газов.

Соотношение (1.47) можно применять для расчета фактора α_T смесей, содержащих *многоатомные неполярные* молекулы. При этом вместо формул (1.44), (1.44а) для коэффициента теплопроводности компонентов смеси и для гипотетического коэффициента теплопроводности смеси необходимо использовать модифицированные соотношения, учитывающие влияние внутренних степеней свободы молекул на перенос тепла. Например, в простейшем случае, с учетом поправки Эйкена [20]

$$[\lambda_i]_1 = \frac{1}{4} \frac{5}{16} \frac{(\pi m_i k T)^{1/2}}{\pi \sigma_i^2 \Omega_{ii}^{(2,2)*}(T_1^*)} (9\gamma - 5) c_{vi},$$

где $\gamma = c_{pi} / c_{vi}$, c_{pi} и c_{vi} — соответственно изобарная и изохорная удельные теплоемкости многоатомного i -го компонента смеси.

Для описания явлений переноса в многоатомных газах используются различные специальные модели молекул (например, молекулы рассматриваются как сфероцилиндры, как вращающиеся шероховатые сферы, нагруженные сферы и т. д.) и соответствующие им потенциальные функции взаимодействия модельных молекул [19, 20].

Для смесей, содержащих *полярные* компоненты, делаются попытки расчета α_T в рамках приведенных выше формул, с помощью потенциальных функций, описывающих взаимодействие молекул с дипольными моментами (Приложение 1). В этом случае, по-видимому, нельзя ожидать приемлемой точности результатов расчета.

1.1.4. Физико-математический аппарат для расчета фактора термодиффузии

Как видно из соотношений (1.43в)—(1.52), для расчета фактора α_T произвольной бинарной смеси при заданной температуре T с концентрацией компонентов соответственно x_1 и x_2 , массы молекул которых равны m_1 и m_2 , необходимо располагать следующими данными:

1) потенциальной функцией межмолекулярного взаимодействия $\phi(r)$, наилучшим образом отображающей характер сил, действующих между молекулами исследуемой смеси;

2) значениями потенциальных параметров выбранной функции $\phi(r)$, характеризующих взаимодействие как однородных, так и разнородных молекул смеси, в исследуемой области температуры;

3) значениями приведенных интегралов $\Omega_{ij}^{(l,s)*}(T_{ij}^*)$ и их комплексов (1.46), вычисленных с помощью выбранного потенциала $\phi(r)$.

Модельные потенциалы межмолекулярного взаимодействия. В [19] рассмотрены три возможности расчета интегралов столкновений. Наиболее употребительный способ состоит в использовании *модельных потенциалов*. Достаточно подробные обзоры потенциальных моделей даны в работах [19, 20, 23, 36, 37, 38].

Краткие сведения о типах потенциальных функций межмолекулярного взаимодействия приведены в Приложении 1. В таблице Приложения 1 представлены наиболее часто применяемые модельные потенциальные функции $\phi(r)$.

Потенциальные параметры, характеризующие взаимодействие молекул одного сорта. Как видно из таблицы Приложения 1, все функции, моделирующие потенциальную энергию взаимодействия молекул, содержат свободные («подгоночные») параметры¹⁾, варьируя которые можно обеспечить согласие теоретических и экспериментальных значений равновесных и неравновесных свойств чистых газов или смесей.

¹⁾ Силловые, или *потенциальные*, параметры

Например, потенциал Леннарда—Джонса (12—6), наиболее часто используемый для описания взаимодействия сферически симметричных неполярных молекул, содержит два силовых параметра, различных для разных индивидуальных веществ:

1) ϵ , характеризующий интенсивность взаимодействия (Дж),

2) σ , являющийся характеристическим расстоянием (м).

Параметры σ входят непосредственно в расчетные формулы для коэффициентов переноса (например, (1.42), (1.44)), а параметры ϵ необходимы для расчета приведенной температуры (1.40).

Точность определения величин σ и ϵ зависит от точности экспериментальных данных, используемых для «подгонки». Среди свойств переноса наиболее точно поддается измерению коэффициент динамической вязкости газов: погрешность накопленных в литературе данных, как правило, не превышает 1%, а погрешность его измерения на современных установках составляет 0,1% и менее [39].

Основой определения потенциальных параметров, характеризующих взаимодействие однородных молекул, является соотношение строгой молекулярно-кинетической теории для коэффициента вязкости (неравновесное свойство) днoкомпонентного газа

$$[\eta_i]_1 = \frac{5}{16} \frac{(\pi m_i k T)^{1/2}}{\pi \sigma_i^2 \Omega_{ii}^{(2,2)*}(T_i^*)} \frac{H \cdot c}{M^2} \quad (1.53)$$

и для второго вириального коэффициента или коэффициента Джоуля—Томпсона (равновесные свойства) чистого газа.

Разработано несколько способов подбора потенциальных параметров [19, 20]. В простейшем случае определение параметра ϵ , например, может базироваться на минимизации отклонения теоретической кривой

$$\frac{[\eta_i(T_1)]_1}{[\eta_i(T_2)]_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \frac{\Omega_{ii}^{(2,2)*}(T_2^*)}{\Omega_{ii}^{(2,2)*}(T_1^*)},$$

рассчитанной по известным значениям приведенных интегралов столкновений, от отношения наиболее достоверных экспериментальных данных $\eta(T_1)$ и $\eta(T_2)$ при значениях температур вблизи концов исследованного температурного интервала. Определив параметр ε , по соотношению (1.53) можно найти значение σ .

В таблице Приложения 1 указаны литературные источники, содержащие значения параметров потенциальных функций для различных газов. Для удобства вместо ε приводится величина ε/k , измеряемая в К; параметр σ измеряется в м или в нм (в более ранней литературе использована размерность $\text{\AA}^\circ$).

Значения силовых параметров, найденных из данных о равновесных свойствах, отличаются от значений, определенных по неравновесным свойствам. Поэтому в литературе приводятся, как правило, два набора силовых постоянных для каждого газа.

В случае многоатомных молекул параметры модельных потенциалов, найденные из данных о коэффициенте самодиффузии

$$[D_{ii}]_1 = \frac{3}{18nm_i} \frac{(\pi m_i k T)^{1/2}}{\pi \sigma_i^2 \Omega_{ii}^{(1,1)*}}, \quad (1.54)$$

также могут существенно отличаться от значений, найденных по вязкости газов.

При отсутствии данных о силовых параметрах газов их можно приближенно рассчитать с помощью критических параметров: температуры $T_{кр}$ и объема $V_{кр}$ [40]:

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0,75 T_{кр}, \quad \sigma = \frac{5}{6} V_{кр}. \quad (1.55)$$

Потенциальные параметры, характеризующие взаимодействие разнородных молекул. Сведения о потенциальных параметрах для молекул разного сорта удобнее всего получать из опытных данных о свойствах смесей: коэффициенте взаимной диффузии и термодиффузионных характеристиках. Но поскольку типичные ошибки измерения

составляют для этих свойств соответственно 1—5% и 1—10%, силовые параметры обычно определяют с помощью так называемых комбинационных правил.

Комбинационные правила представляют собой соотношения, выражающие силовые параметры разнородных молекул через известные параметры однородных молекул (например, (1.38)). Они различны для разных потенциальных моделей, и их можно применять только в том случае, когда для всех компонентов используется одна и та же модель потенциала.

Сведения о комбинационных правилах для разных типов взаимодействия молекул приведены в Приложении 2.

Температурная зависимость приведенных интегралов столкновений. Величины приведенных интегралов (1.39) обусловлены отличием используемого при их расчете модельного потенциала, с определенной степенью точности описывающего реальные взаимодействия молекул исследуемой газовой среды, от предельно идеализированной модели взаимодействия молекул в виде твердых сфер.

Приведенные интегралы столкновений $\Omega^{(l,s)*}$, рассчитанные с помощью какого-либо модельного потенциала, являются функцией только приведенной температуры $T^* = kT/\varepsilon$, причем эта приведенная температурная зависимость является более слабой, чем зависимость от температуры неприведенных интегралов (1.34) $\Omega^{(l,s)}$.

В таблице Приложения 1 указаны литературные источники, содержащие табулированные значения приведенных интегралов столкновений и их комплексов (1.46) для различных потенциальных функций в зависимости от приведенной температуры, а также аппроксимации этих температурных зависимостей.

1.1.5. Физическая природа термодиффузионного разделения

Выражение для вектора плотности потока энергии в v -компонентной смеси одноатомных газов, полученное методом строгой молекулярно-кинетической теории, в системе средней массовой скорости имеет вид [19]:

$$\vec{J}_q^{(v)} = -\lambda \nabla T - p \sum_{i=1}^v D_i^{T(v)} \vec{d}_i + \frac{5}{2} kT \sum_{i=1}^v n_i \vec{V}_i, \quad (1.58)$$

где

$$\vec{J}_q^{(v)} = \sum_{i=1}^v \frac{1}{2} m_i \int V_i^2 \vec{V}_i f_i d\vec{v}_i.$$

Из (1.58), (1.14) следует, что перенос энергии через многокомпонентную смесь осуществляется следующими механизмами:

1) под действием градиента температуры — *кондуктивный поток тепла*;

2) под действием градиента концентрации, т. е. *диффузионной теплопроводностью*,

3) под действием *градиента давления*,

4) *потоком* $\sum_{i=1}^v n_i \vec{V}_i$ молекул в единицу времени отно-

сительно средней массовой скорости, при этом каждая молекула переносит с собой тепловую энергию, равную в среднем $5kT/2$.

Явление *диффузионной теплопроводности*, или *диффузионный термоэффект*, заключается в возникновении переноса тепла в первоначально изотермической газовой смеси под действием градиента концентрации. Этот эффект, «обратный» термодиффузии, был открыт Л. Дюфром [4] опытным путем в 1873 г., а теоретически выявлен, как и явление термодиффузии, в рамках строгой молекулярно-кинетической теории.

С помощью выражений (1.20), (1.17), (1.13) выражение (1.58) преобразуется к виду

$$\vec{J}_q^{(v)} = -\lambda_\infty - p \sum_{i=1}^v k_{Ti} \sum_{j=1}^v D_{ij}^{(v)} \vec{d}_j + \frac{5}{2} kT \sum_{i=1}^v n_i \vec{V}_i, \quad (1.58a)$$

где λ_∞ — коэффициент теплопроводности многокомпонентной смеси, определяемый экспериментально в стационарной системе, когда все диффузионные скорости $\vec{V}_i$ равны нулю при условии, что газ в целом покоится.

Входящие в (1.58) и (1.58a) коэффициенты теплопроводности связаны соотношением

$$\lambda = \lambda_{\infty} + nk \sum_{i=1}^v k_{Ti} D_i^{T(v)}. \quad (1.59)$$

Таким образом, коэффициент λ учитывает вклад диффузионной теплопроводности в перенос тепла, пропорциональный $(D_i^T)^2$.

Для бинарной смеси выражение (1.58a) при отсутствии градиента давления преобразуется к виду

$$\bar{J}_q^{(v)} = -\lambda^{(\text{бин})} \nabla T + pk_T (\bar{V}_1 - \bar{V}_2) + \frac{5}{2} kT (n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2) \quad (1.60)$$

или

$$\bar{J}_q^{(v)} = -\lambda_{\infty}^{(\text{бин})} \nabla T - D_1'^{(v)} \nabla x_1 + \frac{5}{2} kT (n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2), \quad (1.60a)$$

где коэффициент теплопроводности бинарной смеси

$$\frac{L}{d} \gg 1. \quad (1.61)$$

Физический смысл фактора α_T бинарной газовой смеси определен в [19] следующим образом.

Аналогичное (1.60) выражение для вектора потока тепла бинарной смеси в системе координат, движущейся со средней числовой скоростью $\vec{c}_0$, имеет вид

$$\bar{J}_q^{(c)} = -\lambda \nabla T + pk_T (\vec{W}_1 - \vec{W}_2), \quad (1.62)$$

поскольку в этой системе координат полный поток молекул через любой покоящийся элемент поверхности в данной системе отсчета равен нулю:

$$\bar{I}_{\text{полн}}^{(c)} = I_1^{(c)} + \bar{I}_2^{(c)} = n_1 \vec{W}_1 + n_2 \vec{W}_2 = 0. \quad (1.63)$$

В (1.62) первое слагаемое представляет собой кондуктивный поток тепла, а второе слагаемое соответствует диффузионному потоку тепла.

С помощью (1.63) вектор теплового потока (1.62) может быть представлен в виде

$$\vec{J}_q^{(c)} = -\lambda \nabla T + \alpha_T k T n_1 \vec{W}_1 = -\lambda \nabla T + \alpha_T k T \vec{I}_1^{(c)},$$

откуда следует, что вклад в перенос энергии, осуществляемый в результате взаимной диффузии молекул сорта 1 и 2 газовой смеси, равен величине $\alpha_T k T$, которая сравнима по порядку величины с энергией, равной $3kT/2$.

1.1.6. Особенности термодиффузионных характеристик бинарных газовых смесей

О порядке явлений переноса. В классических монографиях [19, 20], излагающих результаты строгой молекулярно-кинетической теории газов, подчеркивается следующая особенность коэффициента термодиффузии (например, в [20] на с. 388): «Для того чтобы получить коэффициент термодиффузии $\langle \dots \rangle$ в разложении по полиномам Сонина должны быть учтены два члена. Использование только одного члена приводит к нулевым значениям коэффициента термодиффузии; по этой причине о *термодиффузии* часто говорят как об *эффекте второго порядка*».

Однако, как следует из соотношений (1.41a) и (1.41b), два члена в разложении по полиномам Сонина требуется учитывать, чтобы получить соотношение для первого приближения (первого ненулевого значения) не только коэффициента термодиффузии, но и коэффициента теплопроводности. Явления теплопроводности и термодиффузии объединяет то общее начало, что перенос энергии и массы осуществляется под действием градиента температуры.

О порядке приближения относительных термодиффузионных характеристик. Следует иметь в виду, что в соотношении (1.47) с точки зрения разложения по полиномам Сонина имеет место следующая несогласованность. Формула (1.47) для фактора α_T (и для отношения k_T) в первом

приближении связывает коэффициент диффузии (1.41) в первом приближении, описывающий согласно терминологии авторов [19, 20] эффект «первого порядка», с коэффициентом термодиффузии (1.41в) в первом приближении (первом ненулевом приближении), описывающим эффект «второго порядка».

О знаке термодиффузионных характеристик. В отличие от коэффициентов вязкости, диффузии и теплопроводности, коэффициент термодиффузии D_i^T газовой смеси (следовательно, и относительные термодиффузионные характеристики α_T и k_T) не определен положительно. Он может быть положительным, отрицательным или равным нулю в зависимости от температуры и от выбора потенциальной модели межмолекулярного взаимодействия (максвелловские молекулы).

Зависимость коэффициентов переноса от значений потенциальных параметров функции межмолекулярного взаимодействия. В работах [19, 38] рассмотрен вопрос о влиянии экспериментальных погрешностей свойств переноса на точность расчета параметров потенциала σ и ϵ .

Установлено, что коэффициенты вязкости, теплопроводности и диффузии более чувствительны к изменению параметра σ , определяющего размеры области взаимодействия молекул, чем к изменению параметра ϵ , определяющего интенсивность взаимодействия. Слабая зависимость указанных свойств переноса от изменения параметра ϵ объясняется тем, что размер глубины потенциальной ямы функции $\varphi(r)$ оказывает малое влияние на значения интегралов столкновений. Это в свою очередь связано с большой относительной скоростью сталкивающихся частиц, когда они находятся вблизи минимума потенциала, и с относительно малой шириной ямы [19]. Этими причинами объясняется значительный разброс приводимых в литературе значений параметра ϵ в сравнении с данными о диаметре столкновений молекул σ . Но и при относительно большой неопределенности значений параметра ϵ можно получить достаточно хорошие результаты для коэффициентов вязкости и теплопроводности.

Для термодиффузионных характеристик имеет место противоположная ситуация. Фактор термодиффузии бо-

лее чувствителен к параметру ε , чем к параметру σ . Его ощутимая зависимость от изменения параметра ε объясняется наличием в выражении (1.47) множителя $(6C_{12}^* - 5)$, представляющего собой разность двух интегралов столкновений. Присутствие этого множителя приводит к более сильной зависимости фактора термодиффузии от температуры.

Значимость исследования диффузионных и термодиффузионных характеристик газовых смесей. Процессы концентрационной и термической диффузии практически полностью определяются соударениями между разнородными частицами газовых смесей: выражение (1.42) для коэффициента $[D_{12}]_1$ содержит лишь те параметры, которые обусловлены взаимодействием молекул разного сорта, а соотношение (1.47) для фактора $[\alpha_T]_1$ — в большинстве своем такие же величины. То есть диффузионные и термодиффузионные свойства смесей зависят главным образом от потенциальных параметров, описывающих соударения разнородных молекул.

Следовательно, хотя точность определения этих характеристик в настоящее время ниже точности измерения других свойств переноса, опытные данные о коэффициенте диффузии и факторе термодиффузии согласно [19, 20] *в принципе* предоставляют возможность получать более точную информацию о природе реального взаимодействия разнородных молекул.

1.2. Элементарная молекулярно-кинетическая теория

Классическая элементарная кинетическая теория газов базируется на следующих основных допущениях [20]:

1) процесс переноса в газовой среде рассматривается как перенос субстанции (массы, импульса, энергии) частицами в локально-равновесной системе: т. е. несмотря на неоднородное состояние системы, распределение молекул i -го сорта по скоростям в любой точке полагается максвелловским (1.1), соответствующим локальной плотности i -го компонента и локальной температуре среды;

2) молекулы i -го сорта являются твердыми сферами с диаметром $(\sigma_i)_{\text{тв.сф.}}$, не притягивающимися друг к другу;

3) скорость всех молекул i -го сорта одинакова и равна значению средней арифметической скорости или средней квадратичной скорости;

4) характеристики максвелловского распределения (числовая плотность n_i , скорость $\bar{v}_i$, температура T) в точке, где молекула испытала последнее столкновение, распространяются на расстояние до точки следующего столкновения молекулы, т. е. на расстояние средней длины $\bar{l}_i$ ее свободного пробега:

$$\bar{l}_i = \tau_i \bar{v}_i = \bar{v}_i / \nu'_i, \quad (1.64)$$

где τ_i — время свободного пробега (промежуток времени между столкновениями) молекулы i -го сорта, ν'_i — частота столкновений (число столкновений в единицу времени) молекул i -го сорта;

5) в каждом из направлений, параллельном координатным осям (например, в направлении $(+Z)$ оси Z и в противоположном направлении $(-Z)$), движется $1/6$ часть всех молекул.

Плотности потоков переноса представляют собой количество субстанции (массы, импульса или энергии), переносимое молекулами в единицу времени через воображаемую единичную площадку в направлении, противоположном направлению градиента, вызывающего соответствующий молекулярный поток. При выводе выражений плотности потоков для простоты, как правило, рассматривается одномерный случай переноса величины G_i через единичную площадку, расположенную в точке z , нормаль к которой совпадает с осью Z .

В соответствии с предпоследним допущением теории, среднее расстояние, которое пробегают молекулы i -го сорта, пересекающие эту площадку после последнего столкновения, равно $\bar{l}_i$. Количество субстанции G_i , приносимое молекулами к единичной площадке слева (из точки $z - \bar{l}_i$) и справа (из точки $z + \bar{l}_i$), можно выразить посредством раз-

ложения в ряд Тейлора $G_i(z \pm \bar{l}_i) = \left[G_i(z) \pm \bar{l}_i (\partial G_i / \partial z)_z \pm \dots \right]$

в предположении, что градиент величины G_i постоянен на расстоянии порядка средней длины свободного пробега $\bar{l}_i$ и что его направление совпадает с направлением оси Z .

Согласно последнему допущению теории соответствующие плотности потоков величины G_i в направлениях $(+Z)$ и $(-Z)$ при ограничении первым членом разложения в ряд Тейлора в точке z имеют вид

$$\begin{aligned} I_{G_i(+Z)}^{\text{мол}} &= -\frac{1}{6} \bar{v}_i \left(G_i(z) + \bar{l}_i \frac{\partial G_i}{\partial z} \right), \\ I_{G_i(-Z)}^{\text{мол}} &= \frac{1}{6} \bar{v}_i \left(G_i(z) - \bar{l}_i \frac{\partial G_i}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (1.65)$$

Результирующая плотность потока $I_{G_i(Z)}^{\text{мол}}$ равна [20]

$$I_{G_i(Z)}^{\text{мол}} = I_{G_i(-Z)}^{\text{мол}} + I_{G_i(+Z)}^{\text{мол}} = -\frac{1}{3} \bar{v}_i \bar{l}_i \frac{\partial G_i}{\partial z}. \quad (1.66)$$

В случае вязкости течение молекул определяется величиной градиента i -компоненты импульса: $G_i = n_i m_i v_i$. При рассмотрении процесса теплопроводности $G_i = n_i c_{vi} T$.

Диффузионный перенос числа молекул i -го сорта имеет место в случае $G_i = n_i$. Плотность потока молекул i -го сорта, выравнивающего неоднородность величины n_i , согласно (1.66) равна [20]

$$I_{n_i(Z)}^{\text{мол}} = -\frac{1}{3} \bar{v}_i \bar{l}_i \frac{\partial n_i}{\partial z} = -D_{ii} \frac{\partial n_i}{\partial z}, \quad (1.67)$$

где коэффициент диффузии D_{ii} i -го компонента газовой смеси

$$D_{ii} = \bar{v}_i \bar{l}_i / 3. \quad (1.68)$$

Классическая элементарная кинетическая теория ограничивается рассмотрением однокомпонентного газа, т. е. результатом (1.67), (1.68).

В случае бинарной смеси диффузионные потоки обоих компонентов согласно (1.67) имеют вид

$$I_{n_1}^{\text{мол}}(Z) = -D_{11} \frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad I_{n_2}^{\text{мол}}(Z) = -D_{22} \frac{\partial n_2}{\partial z}, \quad (1.69)$$

где

$$D_{22} = \bar{v}_2 \bar{l}_2 / 3, \quad D_{11} = \bar{v}_1 \bar{l}_1 / 3. \quad (1.70)$$

Поскольку в газовой смеси молекулярные потоки $I_{n_1}^{\text{мол}}(Z)$ и $I_{n_2}^{\text{мол}}(Z)$ не компенсируют друг друга, постоянство давления в стационарной системе обеспечивается движением газа как целого (гидродинамический поток):

$$I_{n_1}^{\text{мол}}(Z) + I_{n_2}^{\text{мол}}(Z) + n v_0(Z) = 0.$$

Полные потоки компонентов смеси, включающие диффузионную и гидродинамическую составляющие, имеют вид

$$I_{1(Z)} = I_{n_1}^{\text{мол}}(Z) + n_1 v_0(Z) = -D_{12} \frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad (1.71)$$

$$I_{2(Z)} = I_{n_2}^{\text{мол}}(Z) + n_2 v_0(Z) = D_{21} \frac{\partial n_1}{\partial z}, \quad (1.71a)$$

где коэффициенты взаимной диффузии бинарной смеси

$$D_{12} = D_{21} = (x_1 \bar{v}_1 \bar{l}_1 + x_2 \bar{v}_2 \bar{l}_2) / 3, \quad (1.72)$$

или с учетом выражения среднеарифметической скорости $\bar{v}_i = (8kT / \pi m_i)^{1/2}$

$$D_{12} = D_{21} = \frac{2}{3} \left(\frac{2kT}{\pi m_1 m_2} \right)^{1/2} (x_1 \bar{l}_1 \sqrt{m_2} + x_2 \bar{l}_2 \sqrt{m_1}). \quad (1.72a)$$

Таким образом, коэффициенты взаимной диффузии бинарной смеси определяются величинами средних длин свободного пробега компонентов.

С помощью (1.70) выражение (1.72) преобразуется в известную формулу Мейера [41]

$$D_{12} = x_1 D_{11} + x_2 D_{22}. \quad (1.726)$$

Элементарная кинетическая теория термической диффузии в газовых смесях разрабатывалась многими авторами, например [42—44, 46—51], в 40—70-е годы XX в. уже после создания строгой кинетической теории процессов переноса. Причиной большого внимания исследователей к данному вопросу являлось, по-видимому, мнение о том, что описание процесса переноса какой-либо субстанции на основе представления о средней длине свободного пробега (1.64) позволяет получить наглядное объяснение механизма переноса этой субстанции [52].

Специально развитые варианты элементарной кинетической теории для описания стационарного процесса термической диффузии базировались, кроме изложенных выше допущений теории, на дополнительном понятии о двух видах средней длины свободного пробега молекул: величина $\bar{l}_i$ является характеристикой переноса молекул i -го сорта под действием градиента числовой плотности n_i , а величина $\bar{l}'_i$ — характеристикой переноса ими средней скорости $\bar{v}_i$ под действием градиента температуры. Ввиду того, что для $\bar{l}'_i$ отсутствуют расчетные формулы, эти величины связываются между собой соотношением [43, 44]

$$\bar{l}'_i = a_i \bar{l}_i \quad (1.73)$$

или соотношением [46]

$$\bar{l}'_i = (1 + a_i) \bar{l}_i, \quad (1.73a)$$

где a_i — априори вводимый коэффициент.

Результаты теории Фюрта. Р. Фюрт [43] рассмотрел бинарную газовую смесь в стационарном состоянии, температура и состав которой изменяются вдоль оси Z .

В этом случае плотности потоков первого компонента (1.65) в положительном и отрицательном направлении оси Z соответственно равны

$$I_{n_1(+Z)}^{\text{мол}} = -\frac{1}{6} \left(\bar{v}_1(z) + \bar{l}_1 \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial z} \right) \left(n_1(z) + \bar{l}_1 \frac{\partial n_1}{\partial z} \right), \quad (1.74)$$

$$I_{n_1(-Z)}^{\text{мол}} = \frac{1}{6} \left(\bar{v}_1(z) - \bar{l}_1 \frac{\partial \bar{v}_1}{\partial z} \right) \left(n_1(z) - \bar{l}_1 \frac{\partial n_1}{\partial z} \right), \quad (1.74a)$$

где $\frac{\partial n_1}{\partial z} = \frac{\partial(nx_i)}{\partial z} = n \frac{\partial x_i}{\partial z} - n_i \frac{\partial \ln T}{\partial z}$, $\frac{\partial \bar{v}_1}{\partial z} = \frac{\partial(nx_i)}{\partial z} = \frac{\bar{v}_1}{2} \frac{\partial \ln T}{\partial z}$.

С учетом (1.73) суммарный поток молекул 1-го сорта приобретает вид

$$I_{n_1(Z)}^{\text{мол}} = I_{n_1(+Z)}^{\text{мол}} + I_{n_1(-Z)}^{\text{мол}} = n_1 \bar{V}_1 = - \left[\frac{1}{3} n_1 \bar{v}_1 \bar{l} \frac{\partial \ln x_1}{\partial z} - \frac{1}{3} n_1 \bar{v}_1 \bar{l}_1 \left(1 - \frac{a_1}{2} \right) \frac{\partial \ln T}{\partial z} \right], \quad (1.75)$$

где диффузионная скорость $\bar{V}_1(z) = \bar{v}_1(z) - v_{0(z)}$.

Используя аналогичное (1.75) выражение для потока второго компонента, можно получить выражение для скорости, с которой компоненты смеси диффундируют один относительно другого:

$$\bar{V}_{1(z)} - \bar{V}_{2(z)} = \frac{I_{n_1(Z)}^{\text{мол}}}{n_1} - \frac{I_{n_2(Z)}^{\text{мол}}}{n_2} = - \frac{1}{x_1 x_2} \left(D_{12} \frac{\partial x_1}{\partial z} - D_1^T \frac{\partial \ln T}{\partial z} \right). \quad (1.76)$$

Здесь коэффициент взаимной диффузии $D_{12} = D_{21}$ идентичен соотношению (1.72), а коэффициент термодиффузии имеет вид [43]

$$D_1^T = -D_2^T = x_1 x_2 \left[\frac{1}{3} \bar{v}_1 \left(\bar{l}_1 - \frac{\bar{l}_1}{2} \right) - \frac{1}{3} \bar{v}_2 \left(\bar{l}_2 - \frac{\bar{l}_2}{2} \right) \right]. \quad (1.77)$$

Выражение (1.76) совпадает с соотношениями (1.24), (1.14) строгой молекулярно-кинетической теории при условии $p = \text{const}$ за исключением знака при термодиффузионном члене. Используя в качестве средней скорости движения молекул среднюю квадратичную скорость $\bar{v}_i = (3kT / m_i)^{1/2}$ и условие (1.73) при $a_1 = a_2 = a$, для фактора термодиффузии согласно (1.72), (1.77) теория Р. Фюрта дает выражение

$$\alpha_T = \frac{\kappa_T}{x_1 x_2} = \frac{D_1^T}{x_1 x_2 D_{12}} = \left(1 - \frac{a}{2}\right) \frac{(\sqrt{m_1}/l_1) - (\sqrt{m_2}/l_2)}{(x_1 \sqrt{m_1}/l_1) + (x_2 \sqrt{m_2}/l_2)}. \quad (1.78)$$

Поскольку значения двух разновидностей средних длин свободного пробега молекул обусловлены интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, входящий в (1.73а) параметр a_i имеет важный физический смысл: он выражает зависимость свойств стационарной термической диффузии (D_1^T , κ_T , α_T) от характера взаимодействия молекул.

Определяя средние длины свободного пробега молекул i -го сорта в виде твердых сфер с диаметрами $(\sigma_i)_{\text{ТВ.сф}}$ соотношением Максвелла [21]

$$\frac{1}{l_i} = \pi \left(\sqrt{2} n_i (\sigma_i)_{\text{ТВ.сф}}^2 + n_j (\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}^2 \sqrt{\frac{m_i + m_j}{m_j}} \right), \quad i = 1, 2, \quad (1.79)$$

выражение для фактора термодиффузии приобретает форму, аналогичную соотношению (1.47) строгой кинетической теории:

$$\alpha_T = \left(1 - \frac{a}{2}\right) \frac{a_1 x_1 - a_2 x_2}{b_1 x_1^2 + b_2 x_2^2 + b_{12} x_1 x_2}, \quad (1.80)$$

где

$$a_i = (2m_i) / 2(\sigma_i)_{\text{ТВ.сф}}^2 - \left[\frac{m_j}{m_i} (m_i + m_j) \right] 1 / 2(\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}^2,$$

$$b_i = (2m_i)^{1/2} (\sigma_i)_{\text{ТВ.сф}}^2,$$

$$b_{ij} = \left[\frac{(m_i + m_j)^3}{m_i m_j} \right]^{1/2} (\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}^2, \quad i, j = 1, 2, \quad i \neq j,$$

а параметр $(\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}$ рассчитывается по формуле (1.38).

Таким образом, величина фактора термодиффузии бинарной смеси, полученная в рамках элементарной кинетической теории для модели твердых сфер, не зависит явно от температуры. Она определяется исходными концентрациями и молекулярными параметрами (массами молекул и их диаметрами) компонентов смеси и коэффициентом a , связывающим величины средних длин свободного пробега для переноса числовой плотности молекул и средней скорости.

Результаты теории Валлея и Винтера. Свое дальнейшее развитие элементарная кинетическая теория диффузионного переноса получила в работе Е. Валлея и Е. Винтера [44]. Авторы [44] рассмотрели диффузию в бинарной смеси при наличии постоянных градиентов концентрации компонентов, температуры и давления (стационарное состояние). Аналогично выводу Р. Фюрта плотность потока молекул первого компонента смеси характеризуется соотношениями из составляющих (1.74) и (1.74а), причем

$$\frac{\partial n_1}{\partial z} = n \frac{\partial x_i}{\partial z} + n_i \frac{\partial \ln p}{\partial z} - n_i \frac{\partial \ln T}{\partial z}.$$

Посредством суммирования плотностей потоков молекул по направлениям всех координатных осей выражение для относительной скорости диффузии компонентов смеси приобретает такой же вид¹⁾, как в строгой кинетической теории (1.24):

$$\bar{\bar{V}}_1 - \bar{\bar{V}}_2 = -\frac{1}{x_1 x_2} (D_{12} \nabla x_1 + D_1^p \nabla \ln p + D_1^T \nabla \ln T), \quad (1.81)$$

¹⁾ Уравнение (1.81) совпадает с соотношением (1.24), полученным Чепменом—Энскогом, за исключением знака в выражении (1.77) для коэффициента термодиффузии. Знак термодиффузионных характеристик (D_1^T, k_T, α_T) обусловлен тем, какие молекулы движутся в нагретую область — легкие или тяжелые.

где коэффициенты взаимной диффузии $D_{12} = D_{21}$, и термодиффузии $D_1^T = -D_2^T$ определяются соотношениями, соответственно, (1.72) и (1.77), а так называемый коэффициент бародиффузии $D_1^P = -D_2^P$ равен

$$D_1^P = x_1 x_2 (\bar{l}_1 \bar{v}_1 - \bar{l}_2 \bar{v}_2) / 3. \quad (1.82)$$

Для фактора термодиффузии теория Валлея—Винтера дает выражение

$$\alpha_T = \frac{D_1^T}{x_1 x_2 D_{12}} = \frac{\left(\bar{l}_2 - \frac{\bar{l}_2'}{2}\right) \sqrt{m_1} - \left(\bar{l}_1 - \frac{\bar{l}_1'}{2}\right) \sqrt{m_2}}{\bar{l}_2 x_1 \sqrt{m_1} + \bar{l}_1 x_2 \sqrt{m_2}}.$$

Для средних длин свободного пробега молекул в [44] было использовано соотношение, полученное Джинсом [45]

$$(\bar{l}_i)^{-1} = \pi \sum_{i,j=1}^2 (1 - F_{ij} \theta_{ij}) n_i \sigma_{ij}^2 \sqrt{(m_j + m_i) / m_j},$$

где параметр θ_{ij} характеризует персистенцию скоростей; F_{ij} — численный множитель, зависящий от вида переносимой величины: в случае переноса молекул $F_{ij} = 1$, для переноса средней скорости $F_{ij} < 1$, поскольку молекулы при столкновении теряют всю свою скорость. Существуют различные способы вычисления величины F_{ij} : например, согласно [45] $F_{ij} = 0,5$.

Авторы [44], используя для случая предельного перехода к чистому газу соотношение $F_{ij} = m_i / (m_i + m_j)$, где $i, j = 1, 2$, и условие (1.73) при $a_1 = a_2 = a$, получили для фактора термодиффузии бинарной смеси выражение, по форме аналогичное результату Р. Фюрта (1.80), но имеющее несколько другие параметры ($i, j = 1, 2$): $a_i = m_j / 2(\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}^2 - m_i / 2(\sigma_i)_{\text{ТВ.сф}}^2$, $b_i = m_i^{1/2}(\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}^2$, $b_{ij} = (m_i^{1/2} + m_j^{1/2})(\sigma_{ij})_{\text{ТВ.сф}}^2$. Для коэффициента a получено численное значение 0,746.

Результаты теории М. Ларанжейры. Наиболее полно и обоснованно элементарная кинетическая теория процесса термической диффузии в стационарном состоянии была разработана М. Ларанжейрой [46—48]. Объектом его исследования являлись как бинарные, так и многокомпонентные газовые смеси в условиях постоянных градиентов концентраций компонентов, температуры и давления.

Аналогично формулам (1.71), (1.71a) работ [43, 44] в [46] получено выражение для полного потока молекул i -го сорта в виде

$$\vec{I}_i^{\text{полн}} = n_i \bar{v}_0 - \left[\frac{1}{3} n_i \bar{v}_i \bar{l}_i \nabla \ln x_i + \frac{1}{3} n_i \bar{v}_i \bar{l}_i \nabla \ln p - \frac{1}{3} n_i \bar{v}_i \left(\bar{l}_i - \frac{\bar{l}_i'}{2} \right) \nabla \ln T \right], \quad (1.83)$$

Разность средних скоростей взаимной диффузии двух компонентов v -компонентной смеси ($i, j = 1, 2, \dots, v, i \neq j$) определена в [46] как

$$\bar{V}_i - \bar{V}_j = - \frac{D_{ij}}{x_i x_j} (\nabla x_i + \kappa_{pi} \nabla \ln p - \kappa_{Ti} \nabla \ln T), \quad (1.84)$$

где коэффициент взаимной диффузии компонентов i и j аналогичен результату (1.72) для случая бинарной смеси:

$$D_{ij} = D_{ji} = (\bar{v}_i \bar{l}_i x_{ji} + \bar{v}_j \bar{l}_j x_{ji}) / 3,$$

а бародиффузионное K_{pi} и термодиффузионное k_{Ti} отношения i -го компонента соответственно равны:

$$k_{pi} = x_i x_j \frac{Y_i - Y_j}{Y_i x_j + Y_j x_i}, \quad k_{Ti} = x_i x_j \frac{Y'_{ij} / 2}{Y_i x_j + Y_j x_i}, \quad (1.85)$$

где $Y_i = \bar{v}_i \bar{l}_i$, $Y_{ij} = Y_i - Y_j = \bar{v}_i \bar{l}_i - \bar{v}_j \bar{l}$, $Y'_{ij} = \bar{v}_i (2\bar{l}_i - \bar{l}') - \bar{v}_j (2\bar{l}_j - \bar{l}')$.

Для v -компонентной смеси из (1.84) следует, что в стационарном состоянии $\nabla \ln(x_i / x_j) = (\alpha_T)_{ij} \nabla \ln T - (\alpha_p)_{ij} \nabla \ln p$. Факторы термодиффузии $(\alpha_T)_{ij}$ многокомпонентной смеси, как и в строгой кинетической теории, связаны с величинами k_{Ti} соотношением (1.22) и подчиняются условию (1.23); для бародиффузионных характеристик $(\alpha_T)_{ij}$ и k_{pi} имеют место точно такие же связи.

Используя в качестве средней скорости движения молекул среднюю арифметическую скорость, а также соотношения (1.73), *фактор термодиффузии многокомпонентной смеси* выражен в [46] в виде

$$(\alpha_T)_{ij} = \frac{1 - \sum_{k=1}^v x_k a_k}{2} \frac{(\sqrt{m_j} / \bar{l}_j) - (\sqrt{m_i} / \bar{l}_i)}{\sum_{k=1}^v x_k \sqrt{m_k} / \bar{l}_k} - \frac{a_i - a_j}{2}, \quad (1.86)$$

позволяющем уточнить смысл коэффициента a_i в соотношении (1.73а). Если все значения $a_i = 1$, термодиффузия в смеси отсутствует ($(\alpha_T)_{ij} = 0$), что соответствует случаю максвелловских молекул, которые отталкиваются с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояния между ними. Как показано в [47], для молекул в виде твердых сфер коэффициенты a_i отрицательны. Следовательно, величина a_i связана с «жесткостью» молекул. Поскольку «жесткость» молекул увеличивается с возрастанием температуры, коэффициенты a_i уменьшаются с ростом температуры.

Для *термодиффузионного фактора бинарной смеси* в [47] на основании (1.84), (1.73) с помощью понятия модифицированной максвелловской средней длины свободного пробега молекул М. Ларанжейрой получена расчетная формула

$$(\alpha_T)_{ij} = \left(1 - \frac{a_{ij}}{2}\right) \frac{x_j S_j - x_i S_i}{x_i^2 Q_i + x_j^2 Q_j + x_i x_j Q_{ij}}, \quad i, j = 1, 2, \quad i \neq j, \quad (1.87)$$

где

$$S_i = \frac{1-a_j}{1-a_{ij}} Q_i - \frac{1-a_i}{1-a_{ij}} (Q_{ij} / 2), \quad Q_i = \frac{\sqrt{2}}{2} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_{ij}} \right)^2 M_{ij}^{1/2},$$

$$Q_{ij} = M_{ij}^{1/2} M_{ji}^{1/2}, \quad M_{ij} = m_i / (m_i + m_j) = 1 - M_{ji},$$

$$a_{ij} = (a_i + a_j) / 2.$$

Более упрощенное соотношение для фактора термодиффузии имеет вид [47]

$$(\alpha_T)_{ij} = \left(1 - \frac{a_{ij}}{2} \right) \frac{m_j^{1/4} \sigma'_j - m_i^{1/4} \sigma'_j}{x_i m_i^{1/4} \sigma_i + x_j m_j^{1/4} \sigma_j}, \quad (1.87a)$$

где

$$a_{ij} = (a_i + a_j) / 2, \quad \sigma'_i = \frac{2 - a_j}{2 - a_{ij}} \sigma_i.$$

Весьма важным результатом теории, развитой М. Ларанжейрой, является обоснование с помощью формулы (1.87a) того факта, что *величина, обратная фактору термодиффузии, линейно изменяется в зависимости от состава смеси в двух случаях:*

1) если массы и диаметры молекул компонентов отвечают условию

$$m_j > m_i, \quad \sigma_j > \sigma_i;$$

2) если отношение масс молекул не слишком мало:

$$m_j > m_i, \quad \sigma_j < \sigma_i.$$

Линейность зависимости величины $1/\alpha_T$ от концентрации компонентов хорошо подтверждается как расчетом фактора термодиффузии по теории Чепмена—Энскога в первом приближении (1.47), так и экспериментом.

Результаты теории Н. Д. Косова, А. Ф. Богатырева и др.
 Авторы работ [49—51], опираясь на результаты элементарной кинетической теории, разработали методику определения коэффициента a_j , входящего в соотношение (1.73), а также исследовали влияние гидродинамического переноса газовой среды на процесс термической диффузии.

Согласно соотношению (1.83) работы [46] полный поток i -го компонента обусловлен не только молекулярной, но также и гидродинамической составляющей. Для бинарной смеси ($i = 1, 2$), неоднородной по составу и температуре, плотность этого потока с учетом (1.68) имеет вид

$$\bar{I}_i^{\text{полн}} = n_i \bar{v}_0 - n_i (D_{ii} \nabla \ln x_i - D_{ii}^T \ln T), \quad (1.88)$$

где коэффициент термодиффузии i -го компонента при условии (1.73) определен как

$$D_{ii}^T = \frac{1}{3} \bar{v}_i \left(\bar{l}_i - \frac{\bar{l}_i'}{2} \right) = D_{ii} \left(1 - \frac{a}{2} \right). \quad (1.89)$$

Авторами [49—51] введено понятие об «истинных» локальных коэффициентах диффузии D_{ij} и термодиффузии D_{ii}^T компонентов смеси, определяемых соответственно выражениями (1.68) и (1.89).

Поскольку плотности полных потоков компонентов (1.88) уравниваются друг друга, из условия $\bar{I}_1^{\text{полн}} + \bar{I}_2^{\text{полн}} = 0$ гидродинамическая скорость может быть выражена через коэффициенты переноса в виде

$$\bar{v}_0 = (D_{ii} - D_{jj}) \nabla x_i - (x_i D_{ii}^T + x_j D_{jj}^T) \nabla \ln T,$$

а плотность полного потока i -го компонента

$$\bar{I}_i^{\text{полн}} = -n D_{ij} \nabla x_i + n x_i x_j \left(1 - \frac{a}{2} \right) (D_{ii} - D_{jj}) \nabla \ln T, \quad (1.90)$$

где $D_{ij} = D_i x_j + D_j x_i$ — коэффициент взаимной диффузии Мейера [41].

Для стационарного состояния диффузионного процесса в бинарной смеси, т. е. для условия $\bar{I}_1^{\text{полн}} = 0$, из (1.90) следует соотношение

$$\nabla x_1 = x_1 x_2 \left(1 - \frac{a}{2} \right) \frac{\sqrt{m_2} - \sqrt{m_1}}{x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2}} \ln T, \quad (1.91)$$

которое получено с учетом связи между истинными коэффициентами диффузии, принятой в работе [49]: $D_{11}\sqrt{m_1} = D_{22}\sqrt{m_2}$.

Интегрирование (1.91) при условии $a = \text{const}$ приводит к уравнению, описывающему процесс термодиффузионного разделения в бинарной системе с нагретой (T_2 , $x_{i(T_2)}$) и холодной (T_1 , $x_{i(T_1)}$) областями:

$$\left[\left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{(T_2)} / \left(\frac{x_1}{x_2} \right)_{(T_1)} \right]^{\frac{1}{b-1}} \frac{x_{1(T_2)}}{x_{1(T_1)}} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1-\frac{a}{2}}, \quad (1.92)$$

где $b = \sqrt{m_1 m_2}$.

На основе (1.92) неизвестный параметр a можно рассчитать с помощью определяемых экспериментально величин $x_1^{(T_1)}$, $x_1^{(T_2)}$, T_1 , T_2 .

В работах [49—51] авторами описан в рамках элементарной кинетической теории и исследован экспериментально термодиффузионный бароэффект, обусловленный диффузионным переносом компонент бинарной смеси в неизотермических условиях.

Рассматривая термическую диффузию как неизотермическую диффузию бинарной смеси газов при постоянном давлении, авторы [49—51] предложили следующую физическую трактовку термодиффузионного разделения. Если в неизотермических условиях учитывать перенос молекул, обусловленный различием их числовой плотности и тепловой скорости, то даже в однокомпонентном газе появляется диффузионный поток молекул из «холодной» области системы в «горячую». Этот молекулярный перенос

назван авторами [49—51] *термосамодиффузией* (по аналогии с самодиффузией чистого газа в изотермических условиях). Согласно мнению авторов [49—51] понятие о термосамодиффузии наглядно объясняет механизм термодиффузионного разделения смеси как диффузию каждого компонента из холодной области в горячую со своей индивидуальной скоростью.

Поток термосамодиффузии приводит к увеличению числовой плотности молекул в горячей области (по сравнению с равновесной плотностью при данной температуре) и к ее уменьшению в холодной области, т. е. к появлению разности давления между этими областями газа. Бароэффект, возникающий при неизотермической диффузии, получил название *термодиффузионного бароэффекта*.

Согласно [50, 51] выражение для величины термодиффузионного бароэффекта в бинарной смеси, содержащейся в вертикально расположенной капиллярной трубке радиусом r с температурами на нижнем и верхнем концах соответственно T_1 (холодная область) и T_2 (нагретая область), имеет вид

$$\Delta p = -\frac{8\bar{\eta}}{r^2} \left[(\bar{D}_{11} - \bar{D}_{22}) \Delta x_1 - (x_1 \bar{D}_{11}^T + x_2 \bar{D}_{22}^T) \frac{\Delta T}{\bar{T}} \right], \quad (1.93)$$

где $\bar{\eta}$ — усредненное по составу и температуре значение вязкости газовой смеси; $\bar{T}$ — среднее значение температуры в трубке; $\Delta x_1 = x_{1(T_2)} - x_{1(T_1)}$ — разность концентраций первого компонента в нагретой и холодной областях системы, возникшая в результате термодиффузионного разделения смеси; $\bar{D}_{ii}$ и $\bar{D}_{ii}^T$ — усредненные по составу и температуре значения истинных коэффициентов диффузии и термодиффузии.

Величина термодиффузионного бароэффекта как явления, имеющего диффузионную природу, обратно пропорциональна давлению, что подтверждено экспериментами, выполненными авторами [49—51] для He и смеси He—CO₂. Явление термодиффузионного бароэффекта, сопутствующее явлению термодиффузии в замкнутых приборах, влияет на разделение газовой смеси. Сдвиг кон-

концентраций компонентов будет большим, если ликвидировать гидродинамический поток смеси.

Результаты работы Л. Мончика и Е. Мэзона [78] позволили выявить причину изложенных в параграфе 1.1.6 особенностей термодиффузионных характеристик. Она заключается в том, что в отличие от других процессов переноса (вязкости, теплопроводности, концентрационной диффузии), обусловленных *фактом столкновений молекул* под действием соответствующих градиентов, термическая диффузия обусловлена *зависимостью частоты столкновений молекул v'_i от их скорости*.

Рассматривая однородную по составу бинарную газовую смесь с нулевой гидродинамической скоростью, при $p = \text{const}$ и наличии небольшого градиента температуры, направленного вдоль оси Z , авторы [78] получили в первом приближении следующее выражение для потока молекул i -го сорта ($i = 1, 2$):

$$I_{n_i(Z)}^{\text{мол}} = n_i \vec{V}_i = - \frac{8n_i kT}{3\sqrt{\pi}m_i} J_i(\gamma_i) \frac{\partial \ln T}{\partial z}, \quad (1.94)$$

где

$$J_i(\gamma_i) = \int_0^\infty \frac{\gamma_i^4 e^{-\gamma_i^2}}{v'_i(\gamma_i)} \left(\gamma_i^2 - \frac{5}{2} \right) d\gamma_i, \quad (1.95)$$

$\bar{\gamma}_i$ — безразмерная собственная скорость молекул, величина которой определяется как

$$\gamma_i^2 = m_i V_i^2 / (2kT).$$

Коэффициент термодиффузии, определяемый выражением (1.76) для относительной диффузионной скорости компонентов смеси, имеет вид

$$D_1^T = x_1 x_2 \frac{8kT}{3\sqrt{\pi}} \left[\frac{1}{m_1} J_1(\gamma_1) - \frac{1}{m_2} J_2(\gamma_2) \right].$$

Авторы [78] интерпретировали термодиффузионный поток (1.94) как два противоположно движущихся потока

молекул — «медленных» и «быстрых». В направлении градиента температуры происходит уменьшение плотности «медленных» молекул, у которых $\gamma_i^2 < 5/2$, и возрастание плотности «быстрых» молекул, у которых $\gamma_i^2 > 5/2$. Знак интеграла (1.95) определяется характером зависимости частоты столкновений ν'_i от скорости молекул $\tilde{\gamma}_i$. Если частота столкновений молекул достаточно быстро увеличивается с увеличением скорости (как это имеет место для твердых сфер), то интеграл (1.95) отрицателен. В этом случае поток направлен в сторону увеличения температуры, и в области повышенной температуры концентрируется легкий компонент. Если частота столкновений молекул ν'_i не зависит от скорости $\tilde{\gamma}_i$, то интеграл (1.95) обращается в нуль, потоки молекул $I_{n_i(Z)}^{\text{мол}}$ равны нулю и, соответственно, обращаются в нуль термодиффузионные характеристики смеси.

Результаты работы [78] свидетельствуют о том, что термодиффузия занимает особое место среди процессов переноса, поскольку физическая интерпретация природы этого явления не так однозначна, как для вязкости, теплопроводности и концентрационной диффузии.

1.3. Термодинамика необратимых процессов

Основные соотношения. В основе термодинамического описания явлений переноса лежат два основных закона: закон сохранения массы и закон сохранения и превращения энергии, а также принцип возрастания энтропии (2-й закон классической термодинамики, являющийся основой теоремы Онзагера).

Термодинамика необратимых процессов позволяет получить связь между коэффициентами переноса и термодинамическими функциями на основании рассмотрения баланса энтропии. Основные положения термодинамики необратимых процессов изложены в монографиях [27, 53, 54].

Феноменологическая термодинамика необратимых процессов базируется на использовании полученных из опыта

линейных соотношений между параметрами, описывающими различные процессы. Для явлений переноса параметрами процесса являются плотность потока переносимой величины и градиент соответствующей физико-химической переменной (концентрация, температура, химический потенциал).

Источник энтропии в необратимых процессах переноса тепла и массы определяется соотношением [27]

$$\sigma_s = -\vec{J}'_q \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^{n-1} \vec{J}_k \frac{\{\nabla (\mu_k - \mu_n)\}_{T,p}}{T},$$

где $\vec{J}_i, \vec{J}_k$ — соответственно приведенный поток тепла и диффузионный поток массы, для которых феноменологические уравнения в случае бинарной смеси имеют вид

$$\vec{J}'_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1} \frac{\mu_{11}^c}{c_2 T} \nabla c_1, \quad (1.96)$$

$$\vec{J}_1 = -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{\mu_{11}^c}{c_2 T} \nabla c_1,$$

где $\vec{J}'_q = \vec{J}_q - \frac{\partial \bar{h}}{\partial c_1} \vec{J}_1$; $\bar{h}$ — удельная энтальпия смеси; c_1 — массовая концентрация; L_{qq}, L_{ii}, L_{iq} и L_{qi} — феноменологические коэффициенты; μ_{11}^c — обозначает производную химического потенциала по концентрации.

Для идеальных систем величина μ_{11}^c имеет вид

$$\mu_{11}^c = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T,p} = \frac{RT}{c_1 [M_1 - c_1 (M_1 - M_2)]}.$$

При малых отклонениях от равновесия между потоками и силами одинаковой тензорной размерности (оба вектора) справедливы линейные кинетические соотношения — соотношения взаимности Онзагера

$$L_{1q} = L_{q1}. \quad (1.97)$$

Вместо феноменологических коэффициентов в уравнении (1.96) можно ввести следующую систему коэффициентов:

$$\lambda_{\infty} = \frac{L_{qq}}{T^2} \text{ — коэффициент теплопроводности в стационарном состоянии;}$$

$$D' = \frac{L_{q1}}{\rho c_1 c_2 T^2} \text{ — коэффициент диффузионной теплопроводности;} \quad (1.98)$$

$$D^T = \frac{L_{1q}}{\rho c_1 c_2 T^2} \text{ — коэффициент термодиффузии;}$$

$$D_{12} = \frac{L_{11}\mu_{11}^c}{\rho c_2 T} \text{ — коэффициент взаимной диффузии.}$$

«Прямые» эффекты теплопроводности и диффузии характеризуются коэффициентами λ_{∞} и D_{12} , «перекрестные» эффекты термодиффузии (возникновение потока вещества при наличии градиента температуры) и диффузионной теплопроводности или диффузионного термоэффекта (эффект Дюфура — возникновение потока тепла при наличии градиента концентрации) характеризуются коэффициентами D^T и D' .

Соотношения (1.96) теперь можно представить в виде

$$\begin{aligned} \vec{J}'_q &= -\lambda_{\infty} \nabla T - \rho_1 \mu_{11}^c T D' \nabla c_1, \\ \vec{J}_1 &= -\rho c_1 c_2 D^T \nabla T - \rho D_{12} \nabla c_1. \end{aligned} \quad (1.99)$$

В стационарном состоянии диффузионный поток равен нулю, т. е.

$$\vec{J}_1 = -\rho c_1 c_2 D^T \nabla T - \rho D_{12} \nabla c_1 = 0.$$

Тогда

$$|\nabla c_1| / |\nabla T| = -k_T, \quad (1.100)$$

где k_T — термодиффузионное отношение, равное

$$k_T = \frac{D^T}{D_{12}} T = c_1 c_2 \alpha_T. \quad (1.101)$$

Зная коэффициент диффузии D_{12} и термодиффузионное отношение k_T , можно определить коэффициент термодиффузии D^T . Обычно коэффициент диффузии D_{12} в газах имеет величину порядка 10^{-1} см²/с, коэффициент термодиффузии D^T — величина порядка 10^{-4} — 10^{-6} см²/с · град [54].

Термодиффузионный фактор α_T введен в теорию в связи с тем, что он меньше зависит от концентрации, чем k_T .

Как установлено экспериментально, α_T является функцией температуры, давления и концентрации и даже для одной и той же системы может быть как положительным, так и отрицательным, а для некоторых составов газовых смесей при определенных температурах $\alpha_T = 0$. Примеры таких смесей приведены в [52]. При этом следует отметить, что условие $\alpha_T > 0$ означает движение более легкого компонента в более нагретую область.

Связь между фактором термодиффузии и феноменологическими коэффициентами можно выразить как

$$\alpha_T = \frac{D^T}{D_{12} c_1 c_2} = \frac{L_{1q}}{L_{11} \mu_{11}^c T c_1^2 c_2}. \quad (1.102)$$

Поскольку явный вид коэффициентов L_{1q} и L_{11} методами термодинамики не может быть найден, численного сравнения между феноменологической теорией и экспериментом сделать невозможно. Для интерпретации экспериментальных данных, как правило, привлекают молекулярно-кинетическую теорию.

Связь фактора термодиффузии с другими кинетическими коэффициентами. В ряде работ для расчета фактора термодиффузии авторы пытались использовать связь фактора термодиффузии с кинетическими коэффициентами в уравнениях для потока тепла и вещества, устанавливаемую термодинамикой необратимых процессов [53, 55, 56]. Так, в работах [53—55] было показано, что

$$\alpha_T = -\frac{\bar{h}_1 - \bar{h}_2 - q^*}{c_1 \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial c_1}}, \quad (1.103)$$

где $\bar{h}_i$ — удельная парциальная энтальпия i -го компонента, рассчитанная на единицу веса; $q^* = q_1^* - q_2^*$; q_i^* — удельная теплота переноса, т. е. количество тепла, переносимое единицей массы компонента при изотермической диффузии; массовая (c_i) и молярная (x_i) концентрации связаны равенством $c_i = M_i x_i / \bar{M}$.

Явный вид для функции q^* получен Котоусовым [57]:

$$q^* = \frac{\partial^2 \bar{h} / \partial c_1^2}{\partial^2 \bar{h} / \partial c_1 \partial T} \times \frac{\lambda_\infty}{\rho D_{12}} \frac{1}{1 - \alpha_T c_1 c_2} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \bar{h} / \partial c_1^2}{\partial^2 \bar{h} / \partial c_1 \partial T} + \frac{\partial \bar{h}}{\partial c_1}, \quad (1.104)$$

где $\frac{\partial \bar{h}}{\partial c_1} = \bar{h}_1 - \bar{h}_2$, h_i — энтальпия i -го компонента, λ_∞ — ко-

эффициент теплопроводности смеси.

На основании формул (1.103) и (1.104) после некоторых преобразований Котоусовым [57] получено выражение для фактора термодиффузии α_T через избыточные термодинамические функции:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x_1^2} = \alpha_T \chi x_1 x_2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}, \quad (1.105)$$

где

$$\chi = \frac{n D_{12}}{\lambda_\infty} \left(\frac{\Delta M}{\bar{M}} C_p + \frac{\partial c_p}{\partial x_1} \right), \quad \Delta M = M_2 - M_1;$$

g — термодинамический (изобарно-изотермический) потенциал смеси; $\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}$ и $\frac{\partial^2 h}{\partial x_1^2}$ — соответственно избыточ-

ный термодинамический потенциал и избыточная энтальпия, характеризующие «неидеальность» смеси.

Выражение (1.105) является общим для любых изотропных сред и может быть использовано для получения α_T по данным для термодинамических функций и основных коэффициентов переноса.

Поскольку избыточная энтальпия есть тепловой эффект взаимодействия между исходными веществами при заданных T и p , возникает следующее представление о величине разделения и направлении градиента концентрации в температурном поле [57].

Если взаимодействие между исходными веществами экзотермическое, их разделение за счет термодиффузии будет приводить в большинстве случаев к концентрированию более легкого компонента в области меньших температур, так как при этом величина $\partial^2 h / \partial x_1^2$ положительна, т. е. и $\alpha_T > 0$. Однако в некоторых случаях, когда $\Delta M / \bar{M} \ll 1$, а знак $\partial c_p / \partial x_1$ противоположен знаку c_p , направление потока термодиффузии может быть противоположным.

При эндотермическом же взаимодействии $\partial^2 h / \partial x_1^2 < 0$ и в большинстве случаев $\alpha_T < 0$, т. е. легкий компонент концентрируется в области с более высокой температурой. Степень разделения в условиях равенства потоков термодиффузии и обратной диффузии характеризуется при прочих равных условиях абсолютной величиной функции $\partial^2 h / \partial x_1^2$.

В случае *диффузионного термоэффекта* получено следующее выражение для α_T [57]:

$$\frac{\nabla T}{\nabla x_1} = -\alpha_T x_1 x_2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \frac{n D_{12}}{\lambda}. \quad (1.106)$$

Вопрос о природе термодиффузии и диффузионного термоэффекта, т. е. является ли она равновесно термодинамической или же кинетической, в работе [57] трактуется следующим образом. Перенос массы или энергии под действием перекрестных термодинамических сил — это кинетическое явление. Но интенсивность и направление термодиффузии одновременно задаются термостатическими функциями смешения. То же самое относится к диф-

фузионному термоэффекту: он возникает только как результат неаддитивности тепловых термодинамических функций смесей.

В замкнутом объеме диффузионный термоэффект следует рассматривать как долю полного необратимого процесса выделения теплоты смешения при взаимной диффузии [57].

Согласно Вальдману [58] диффузионный термоэффект носит двоякий характер, разделяясь на кинетическую часть, связанную с фактором α_T и термодинамическую, определяемую функцией $\partial^2 h / \partial x_1^2$.

В работе [53] дано следующее выражение для α_T :

$$\alpha_T = \frac{M_2 \bar{V}_1 - M_1 \bar{V}_2}{\bar{M} x_1 \frac{\partial \mu}{\partial x_1}} \left[\frac{W_1}{\bar{V}_2} - \frac{W_2}{\bar{V}_1} \right], \quad (1.107)$$

где W_i — энергия, которая переносится молекулой i — сорта при переходе из одного равновесного положения в другое; $\bar{V}_i$ — парциальный молярный объем i -го компонента.

Беккер [59, 60] представляет фактор термодиффузии в виде

$$\alpha_T = \alpha_{T(\text{ид})} + \alpha_{T(\text{реальн})}, \quad (1.108)$$

где $\alpha_{T(\text{ид})}$ — обычный фактор термодиффузии, вычисляемый по методу Чепмена—Энскога; $\alpha_{T(\text{реальн})}$ зависит от эффекта реальности и вычисляется по методу Беккера на основе уравнения Ван-дер—Ваальса:

$$\alpha_{T(p)} = \frac{1}{x_1 \ln \frac{T'}{T} \left(\frac{1 + \beta/T^2}{1 + \beta/T'^2} \right)}, \quad (1.109)$$

где T' и T — температуры горячего и холодного сосудов термодиффузионного аппарата; $\beta = x_1^2 \frac{pa}{R^2}$; p — давление; a — поправка Ван-дер—Ваальса; R — газовая постоянная.

Используя аппарат термодинамики необратимых процессов, Хаазе [54] получил выражение для α_T в плотных газах

$$\alpha_T = \frac{\alpha_0 (M_1 x_1 + M_2 x_2) RT + M_1 (H_2 - H_{02}) - M_2 (H_1 - H_{01})}{(M_1 x_1 + M_2 x_2) x_2 (\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,p}}, \quad (1.110)$$

где H_i — парциальная молярная энтальпия; α_0 и H_{0i} — соответственно предельное значение фактора термодиффузии и парциальной молярной энтальпии вещества i ($i = 1, 2$) (и одновременно молярной энтальпии чистого идеального газа i при данной температуре) в предположении $p \rightarrow 0$.

При известном предельном значении α_0 , зависящем от температуры и состава (из кинетической теории или на основании экстраполяции данных измерений), формула (1.110) дает фактор термодиффузии α_T для любого давления при условии, что известно уравнение состояния газовой смеси, с помощью которого можно оценить величины $H_1 - H_{01}$ и $(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,p}$.

Использование рассмотренных выше термодинамических методов для расчета фактора термодиффузии представляет в большинстве случаев определенные трудности из-за отсутствия достоверных данных по термодинамическим функциям, входящих в эти формулы.

Фиксация системы отсчета. Термодинамическая теория в ее общем виде рассматривает потоки вещества и тепла, без подразделения их на молекулярные (диффузия) и конвективные, т. е. без выделения роли гидродинамического потока. Для практического использования результатов термодинамической теории нужно привязать их к практически удобной системе отсчета.

Рассмотрим бинарную смесь газов. В изотермических условиях плотность диффузионного потока i -го компонента можно записать, как [54, 61]

$$\vec{J}_i = \rho_i (\vec{v}_i - \vec{v}_0) = \rho_i \vec{V}_i, \quad (1.111)$$

где размерность потока определяется размерностью плотности ρ_i ; $\bar{V}_i = \bar{v}_i - \bar{v}_0$ — средняя скорость i -го компонента относительно так называемой неподвижной системы отсчета [20]; $\bar{v}_0$ — скорость потока.

В гидродинамике [55], термодинамике необратимых процессов [27] и кинетической теории [20] под скоростью потока понимают среднюю массовую скорость (1.3).

Среднемассовую скорость наиболее удобно использовать при составлении основных уравнений (т. е. уравнений переноса совместно с уравнениями гидродинамики), так как в этом случае проще всего сформулировать закон сохранения количества движения и получить уравнение баланса энергии.

Определение скорости потока смеси по формуле (1.3) не является единственным [55]. Скорость течения смеси может быть определена по произвольному правилу смешения [62]. В химической кинетике часто используют среднюю молярную скорость [62] и среднюю объемную скорость [54].

Для кинетической теории диффузионных явлений (диффузия, термодиффузия и т. д.) имеет важное значение средняя числовая скорость, так как она является средней скоростью движения частиц. Она определяется соотношением (1.12).

Средняя числовая скорость связана со средней массовой скоростью соотношением:

$$\bar{c}_0 = \bar{v}_0 + \sum_i \frac{n_i}{n} \bar{V}_i. \quad (1.112)$$

Из формул (1.111)—(1.112) следует, что, определив систему отсчета, тем самым определяем поток вещества в данной системе отсчета.

Систему отсчета фиксируем, подчинив сумму диффузионных потоков условию [61, 62]:

$$\sum_i \bar{J}_i = 0. \quad (1.113)$$

Выбор удобной системы отсчета может намного облегчить расчет и интерпретацию результатов.

Экспериментальные данные по свойствам переноса газов связаны с системой отсчета, в которой неподвижны твердые поверхности. Ее называют «лабораторной» системой отсчета.

Для газовых смесей лабораторная система совпадает с системой центра масс в случае изобарических процессов и с системой среднечисловой скорости — в случае изохорических процессов (например, для газа, заключенного в замкнутый сосуд).

Рассмотрим выражения для потока тепла в различных системах отсчета [57]. В системе средней массовой скорости

$$\bar{J}_q = \bar{J}_1 c_1 \frac{\partial \bar{\mu}_1}{\partial c_1} \alpha_T + \bar{J}_1 \frac{\partial \bar{h}}{\partial c_1} - \lambda_\infty \nabla T. \quad (1.114)$$

Используя соотношения между массовыми и молярными величинами

$$c_1 c_2 = \frac{M_1 M_2}{\bar{M}^2} x_1 x_2, \quad \frac{\partial c_1}{\partial x_1} = \frac{M_1 M_2}{\bar{M}^2}, \quad x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} = \frac{M_1 M_2}{\bar{M}} c_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1},$$

а также соотношения

$$\bar{J}_1 = \frac{M_1 M_2}{\bar{M}} \bar{I}_1, \quad \bar{c}_0 = \frac{M_2 - M_1}{n \bar{M}} \bar{I}_1,$$

вместо выражения (1.114) получим

$$\bar{I}_q = \bar{I}_1 \left(\alpha_T x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} + \frac{\partial h}{\partial x_1} \right) - \lambda_\infty \nabla T, \quad (1.115)$$

где $\bar{I}_1$ и $\bar{I}_q$ — молярный поток диффузии компонента 1 и поток тепла относительно средней скорости.

1.4. Теория термодинамического подобия

Теория термодинамического подобия является частным случаем общей теории подобия и, по определению Л. П. Филиппова [63], служит методологией эмпирических обобщений, учением о способах максимального ин-

формативного представления и использования фактического материала.

Задачей теории термодинамического подобия является создание методов, позволяющих получать наиболее общие выводы из существующего экспериментального материала. Методы теории подобия описаны в работах [64—67], а также широко освещены в монографиях Филиппова [63, 68—70], в которых представлена обширная библиография по этому вопросу.

Общая идея теории подобия — описание явлений на основе масштабов, свойственных именно данному явлению, с помощью единиц измерения, определяемых физической природой системы. Отсюда переход к использованию безразмерных, «приведенных» величин. Безразмерные переменные получаются делением двух величин одной размерности, имеющих одинаковую единицу измерения, т. е. образованием относительных величин.

Переход от одного явления к другому, подобному, связан с изменением масштабов описания соответствующих величин, а изменение масштабов — это линейное преобразование одной величины в другую.

Рассмотрим функциональное соотношение

$$F(y_1, y_2, \dots, y_k) = 0,$$

где $y_1, y_2, \dots, y_k$ — переменные.

Для подобной системы (явления, процесса) величина y'_i определена линейным преобразованием

$$y'_i = c_i y_i, \quad (1.116)$$

где c_i — множитель подобия, постоянная величина, характеризующая изменение масштаба при переходе от одного явления (процесса) к другому, подобному ему, и не зависящая от переменной y_i ; y_i и y'_i — *сходственные* значения соответствующей величины, связанные преобразованием подобия. Однако в практике использования теории термодинамического подобия состояния веществ, связанные соотношением (1.116), обычно называются *соответственными состояниями*. По своему содержанию понятие

соответственные состояния тождественно понятию сходственных точек. Одинаковость (неизменность) безразмерной связи термических величин называют *законом соответственных состояний*. По своей сути термины «закон соответственных состояний» и «термодинамическое подобие» являются синонимами.

Для термодинамически подобных веществ связь безразмерных характеристик должна быть тождественной, универсальной для группы. Например, для безразмерной формы термического уравнения состояния газов и жидкостей выполнимость закона соответственных состояний означает одинаковость функции

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau, A, B, \dots, C) = 0, \quad (1.117)$$

где $\pi = \frac{P}{P_{кр}}$, $\varphi = \frac{V}{V_{кр}}$, $\tau = \frac{T}{T_{кр}}$ — приведенные перемен-

ные; $A, B, \dots, C$ — определяющие критерии подобия (в теории теплообмена в качестве определяющих критериев подобия могут быть числа Прандтля, Грасгофа и др.).

Уравнение в форме (1.117) описывает множество групп термодинамически подобных веществ. Определяющие критерии подобия характеризуют индивидуальность вещества с точки зрения его принадлежности к определенной группе термодинамически подобных веществ.

Обычно для количественного описания свойств большого класса многоатомных веществ достаточно знания одного определяющего критерия A [69]

$$\Phi(\pi, \varphi, \tau, A) = 0.$$

Это однопараметрическое уравнение состояния рассматривается как обобщенный закон соответственных состояний [69, 71].

Далее мы ограничимся кратким рассмотрением термодинамического подобия с точки зрения молекулярно-кинетической теории.

Теоретическое обоснование метода термодинамического подобия (закона соответственных состояний) впервые было

дано Камерлингом—Оннесом в 1881 г. [71], который дал определение термодинамическому подобию как следствию механического подобия для системы молекул. Механическое подобие обеспечивается при условии подобия сил взаимодействия (пропорциональности сил на сходственных расстояниях).

Если макроскопические свойства веществ определяются свойствами молекул, то подобие макросвойств должно быть непосредственным отображением подобия свойств молекул, т. е. подобия механической системы, которую представляют собой молекулы — центры сил. Основным и фактически единственным свойством, которым наделяются молекулы по этой схеме, является задание сил взаимодействия между ними. Подобие сил взаимодействия, таким образом, является необходимым (и достаточным, во всяком случае для большой совокупности молекул в объеме) условием подобия [63]. В работах [72—75] дано разъяснение и конкретизация понятия подобия сил взаимодействия.

При рассмотрении молекул как центров сил безразмерная форма потенциала взаимодействия может быть записана в общей форме

$$\frac{u}{\varepsilon} = f\left(\frac{r}{\sigma}\right). \quad (1.118)$$

В этой зависимости две размерные постоянные: характеристическая энергия ε и характеристическое расстояние σ . Механическое подобие по Камерлинг—Оннесу означает одинаковый вид функции (1.118) для молекул. Следовательно, двухпараметрическая форма кривой потенциала взаимодействия (1.118) для молекул обеспечивает термодинамическое подобие.

В общем случае функция (1.118) содержит наряду с размерными ε и σ еще и безразмерные параметры

$$\frac{u}{\varepsilon} = f\left(\frac{r}{\sigma}, \alpha, \beta, \dots\right).$$

Параметры $\alpha, \beta, \dots$ при этом играют роль определяющих критериев $A, B, \dots$ в обобщении закона соответствен-

ных состояний. Каждому набору $\alpha, \beta, \dots$ соответствует группа термодинамически подобных веществ.

Например, потенциал Ми, представляющий собой комбинацию степенных функций в общей форме

$$u = \frac{a}{r^m} - \frac{b}{r^n},$$

содержит четыре параметра: два размерных a и b и два безразмерных m и n . Потенциал такого вида удовлетворяет условию термодинамического (механического) подобия только при фиксированных значениях показателей степени. Частным случаем такого потенциала является потенциал Леннарда—Джонса (12—6):

$$u = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}.$$

В безразмерной форме он имеет вид

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

где ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, при котором $u = 0$.

Можно утверждать [71], что вещества, взаимодействие молекул которых описывается потенциалом Леннарда—Джонса, должны принадлежать к группе термодинамически подобных. Или, иначе говоря, каждой группе термодинамически подобных веществ соответствует свой собственный двухпараметрический потенциал.

В то же время, согласно [70], однопараметрическое множество групп подобных веществ — это и однопараметрический набор двухпараметрических потенциалов, который можно формально представить себе как трехпараметрический потенциал:

$$u = \varepsilon(r/\sigma, \alpha). \quad (1.119)$$

Таким образом, однопараметрическому закону соответствующих состояний отвечает трехпараметрический по-

тенциал. Здесь речь идет о некотором эффективном (модельном) потенциале, заменяющем гораздо более сложный, зависящий от углов потенциал. Потенциал типа (1.119) может быть использован в аспекте прогнозирования, если известна связь трех параметров ε , σ и α с характеристиками молекул [70].

Примером модельного трехпараметрического потенциала может быть известный потенциал сферического сердечника Кихары:

$$\frac{u}{\varepsilon} = \frac{\sigma^{12}}{(r-d)^{12}} - \frac{2\sigma^6}{(r-d)^6},$$

где $r \geq d$, ε — глубина потенциальной ямы. Формуле Кихары соответствует модель, при которой основной вклад во взаимодействие вносится частями молекул, находящихся на наименьшем расстоянии относительно друг друга. В потенциале Кихары σ и d — два параметра одинаковой размерности. Параметр σ характеризует как бы размер в элементарном взаимодействии атомов, находящихся на расстоянии $d/2$ от «центра» молекулы. При $d \rightarrow 0$ потенциал Кихары переходит в элементарный потенциал Леннарда—Джонса (12—6).

Разъяснение смысла параметра α в (1.119) и связи ее с конкретными особенностями структуры молекул было дано К. Питцером [73].

Анализируя применимость закона соответственных состояний для молекул разной конфигурации, имеющих различия в характере межмолекулярного взаимодействия, Питцер [73] ввел свой определяющий параметр (критерий) α_p — так называемый «ацентрический фактор». Он исходил из того, что закон соответственных состояний достаточно хорошо выполняется для инертных газов (Ar, Kr, Xe), имеющих простейшие одноатомные молекулы. Для молекул более сложной формы (например, симметричных компактных молекул типа неопентана) вид зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия будет качественно отличаться от того, который справедлив для отдельных атомов и групп, составляющих молекулу. В пер-

вом приближении роль пространственного размещения атомов в молекуле будет сводиться к сужению потенциальной ямы. Это приведет к отклонению от закона соответственных состояний в форме, установленной для простых веществ. Отклонения будут тем большими, чем большими являются различия в потенциалах взаимодействия. Такой же эффект может быть вызван и дипольным моментом у молекул слабополярных веществ. Эти рассуждения К. Питцер подкрепляет анализом теории о втором вириальном коэффициенте. Он рассматривает формулы для второго вириального коэффициента как функции приведенной температуры Tk/ε для трех моделей: для сферических и «линейных» молекул с потенциалом Кихары и молекул — точечных диполей. Эти три модели дают выражения для вириальных коэффициентов, содержащие каждое по одному безразмерному параметру α . Для молекул-сфер $\alpha = d/\sigma$, для «линейных» молекул $\alpha = l/\sigma$, а для полярных молекул

$$\alpha = \frac{\mu^4}{\varepsilon^2 \sigma^6},$$

где μ — дипольный момент.

Анализируя зависимость приведенного второго вириального коэффициента при одинаковой приведенной температуре T/T_B (T_B — температура Бойля) от соответствующих параметров α , Питцер показал, что эти зависимости очень близки в определенном интервале изменений приведенных температур и α . Тем самым доказывается, что уравнение состояния в приближении второго вириального члена является однопараметрическим уравнением состояния для веществ с молекулами разной формы, в том числе и для полярных.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАКТОРА ТЕРМОДИФФУЗИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

2.1. Методы измерения фактора α_T бинарных смесей

2.1.1. Предварительные сведения

Векторы плотности потоков числа частиц бинарной смеси. Пусть бинарная газовая смесь содержит молекулы сорта 1 (тяжелый компонент) и сорта 2 (легкий компонент). При наличии в системе градиентов концентраций и температуры векторы плотностей потоков молекул в рамках термодинамической теории [27] имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}\vec{I}_1 &\equiv n_1 \vec{V}_1 = -n_1 D_{12} \vec{d}_1 - D_1^T \nabla \ln T, \\ \vec{I}_2 &\equiv n_2 \vec{V}_2 = -n_2 D_{21} \vec{d}_2 - D_2^T \nabla \ln T,\end{aligned}\tag{2.1}$$

где диффузионные термодинамические силы $\vec{d}_i$ определены (1.14), а коэффициенты взаимной диффузии и коэффициенты термодиффузии компонентов связаны соотношением (1.25).

Если в бинарной газовой смеси отсутствует градиент давления, то плотности потоков молекул можно представить в виде

$$\begin{aligned}\vec{I}_1 &= -n D_{12} (\nabla x_1 + \alpha_T x_1 x_2 \nabla \ln T), \\ \vec{I}_2 &= n D_{12} (\nabla x_1 + \alpha_T x_1 x_2 \nabla \ln T),\end{aligned}\tag{2.2}$$

где градиенты концентрации компонентов связаны соотношением $\nabla x_1 = -\nabla x_2$.

Фактор термодиффузии (термодиффузионная постоянная) α_T смеси выражается через термодиффузионное отношение k_T :

$$\alpha_T = \frac{k_T}{x_1 x_2}, \quad \kappa_T = \frac{D_1^T}{D_{12}}. \quad (2.3)$$

Вообще говоря, эти выражения определяют фактор термодиффузии и термодиффузионное отношение первого компонента смеси, однако для бинарной смеси принято опускать соответствующие индексы (см. (1.31), (1.33)).

Величина α_T определена таким образом, что $\alpha_T > 0$ при перемещении тяжелого компонента 1 в холодную область системы, и $\alpha_T < 0$, если компонент 1 концентрируется в нагретой области.

Стационарный процесс термодиффузии. В установившемся состоянии процесса переноса газовых частиц составляющие каждого из потоков молекул (сорта 1 и 2), вызванные соответственно неоднородностью состава и температуры, уравниваются друг друга, так что общие потоки частиц компонентов оказываются равными нулю: $\tilde{I}_1 = 0$ и $\tilde{I}_2 = 0$. В этом случае имеет место простая связь между градиентом концентрации, например, первого компонента и градиентом температуры в смеси:

$$\nabla x_1 = -\alpha_T x_1 x_2 \nabla \ln T \quad (2.4)$$

или

$$\nabla x_1 = -k_T \nabla \ln T. \quad (2.5)$$

При малых значениях градиентов температуры и концентрации величины α_T и k_T приближенно можно считать постоянными. Однако следует иметь в виду, что если зависимостью термодиффузионных характеристик от слабо изменяющегося состава смеси можно пренебречь с хорошей степенью точности, то зависимостью их от температуры полностью пренебрегать нельзя. Поэтому в качестве постоянных значений α_T и k_T в уравнениях (2.4), (2.5) следует использовать их средние значения

$$\bar{\alpha}_T = \alpha_T(\bar{T}), \quad (2.6)$$

$$\bar{\kappa}_T = \kappa_T(\bar{T}), \quad (2.6a)$$

соответствующие некоторой средней температуре $\bar{T}$, лежащей в интервале температур (T_2, T_1) .

При этом условии интегрирование уравнений (2.4), (2.5) в области изменения температуры от T_2 до T_1 приводит к следующим соотношениям:

$$\bar{\alpha}_T = \frac{\ln q}{\ln(T_2/T_1)}, \quad (2.7)$$

$$k_T = \frac{S}{\ln(T_2/T_1)}. \quad (2.8)$$

Величина q , называемая *коэффициентом разделения смеси*, имеет вид

$$q = \left[\frac{x_1(T_1)}{1 - x_1(T_1)} \right] / \left[\frac{x_1(T_2)}{1 - x_1(T_2)} \right], \quad (2.9)$$

а *термодиффузионное разделение смеси* S равно

$$S = x_1(T_1) - x_1(T_2), \quad (2.10)$$

где $x_1(T_1)$ и $x_1(T_2)$ — значения концентраций первого компонента смеси, образовавшиеся в результате процесса термической диффузии в областях системы с температурами соответственно T_1 и T_2 .

Методы измерения фактора термодиффузии. Ряд методов экспериментального определения фактора α_T бинарных смесей базируются на реализации тем или иным способом процессов переноса, описываемых уравнениями (2.4), (2.5). Это позволяет использовать выражения (2.7), (2.8) в качестве расчетных формул для k_T и $\bar{\alpha}_T$. Измеряемыми характеристиками стационарного процесса термодиффузии в бинарной газовой смеси являются разделение S и коэффициент разделения q , а по ним рассчитываются величины термодиффузионного отношения k_T и фактор термодиффузии $\bar{\alpha}_T$.

В зависимости от способа создания градиента температуры (или градиента концентрации) в устройстве, содержащем исследуемую газовую смесь, каждый из экспериментальных методов имеет свои особенности.

Из многообразия вариантов аппаратуры, используемой исследователями для измерения фактора термодиффузии смесей, можно выделить несколько основных групп экспериментальных устройств, которые имеют принципиальные различия и определяют соответственно такие экспериментальные методы, как метод двухбаллонного аппарата, метод разделительных «качелей», метод термодиффузионной колонки, метод диффузионного термоэффекта.

Подробное описание этих методов дано в монографии [5], в обзорах [76—83], имеющих обширную библиографию, и ряде других работ. Поэтому мы ограничимся только краткой характеристикой перечисленных методов с точки зрения возможности получения с их помощью корректных значений термодиффузионной постоянной газовых смесей.

К оригинальным экспериментальным методам, которые пока не получили широкого распространения, относятся спектроскопический метод исследования фактора термодиффузии парогазовых смесей и плазменный метод, позволяющий определять термодиффузионный фактор газовых смесей при высоких температурах (порядка 2000—4000 К).

2.1.2. Метод двухбаллонного аппарата

Метод двухбаллонного аппарата — исторически первый и наиболее распространенный — основан на возникновении однократного разделения при наличии в смеси постоянного температурного градиента. Основное требование — отсутствие конвекции при реализации процесса термодиффузии в газовой смеси.

Данный метод выгодно отличается простотой конструкции используемого аппарата, который представляет собой два сосуда (баллона), расположенных по вертикали

относительно друг друга и соединенных между собой узкой капиллярной трубкой. Исследуемая газовая смесь в сосудах поддерживается при постоянных, но различных температурах, причем температура смеси в верхнем сосуде обязательно является более высокой, чем в нижнем. В установившемся состоянии процесса переноса молекул берутся пробы смеси из двух сосудов с последующим расчетом разделения S или коэффициента разделения q .

При нахождении величины разделения не всегда удобно, а также не всегда необходимо определять составы смеси в обоих сосудах. Разделение может быть определено по изменению состава смеси только в одном из сосудов в различные моменты времени: до начала термодиффузионного разделения, когда смесь в сосудах с объемами соответственно V_1 (нижний) и V_2 (верхний) находится в изотермических условиях, и после ее разделения при достижении в системе стационарного состояния.

Теоретическая модель метода одноступенчатого двухбаллонного аппарата изложена в работах [5, 80, 84—88]. Общее значение разделения смеси (с учетом конкретной геометрии аппарата) определяется соотношением [5]

$$S = s \left(1 + \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} + \Delta \right), \quad (2.11)$$

где s — наблюдаемое изменение состава смеси в баллоне объемом V_1 ; Δ — малая поправка для смеси в капиллярной трубке.

Вычисление поправки Δ требует знания распределения температуры по длине соединительной трубки. Для случая линейного распределения температуры, которое имеет место при надлежащей изоляции поверхности трубки от окружающей среды, величина Δ согласно [85] определяется по формуле

$$\Delta = \frac{AL}{V_2} \frac{T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} \left[1 - \frac{x_{1(\infty)}}{x_{1(0)}} \frac{q_{(\infty)} - 1}{q_{(\infty)} \ln q_{(\infty)}} \right], \quad (2.12)$$

где A и L — соответственно площадь поперечного сечения и длина соединительной трубки. Параметры смеси с ин-

дексами (0) и (∞) соответствуют начальному и установившемуся состоянию процесса термодиффузионного разделения.

Из соотношений (2.11) и (2.12) видно, что общее разделение смеси S может характеризоваться наблюдаемым разделением смеси s в меньшем баллоне объемом V_1 , если выполняются условия

$$V_1 / V_2 \ll 1, AL / V_2 \ll 1. \quad (2.13)$$

То есть для того, чтобы получить возможность пренебречь величиной поправочного члена Δ , объем соединительной трубки должен быть сведен к минимуму.

Хотя величина разделения слабо зависит от состава смеси, отметим следующую особенность, связанную с проблемой отнесения экспериментального значения α_T к некоторой средней концентрации $\bar{x}_1$ первого компонента смеси. При проведении серии измерений разделения s в смеси конкретного состава в зависимости от температуры следует принимать во внимание, что каждое из последующих измерений относится к несколько отличающемуся среднему составу смеси.

Согласно А. Хамфрису [89], среднюю концентрацию первого компонента исследуемой таким образом смеси можно определить как среднее арифметическое значений концентраций в начальном и установившемся состояниях:

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{2}(x_{1(0)} + x_{1(\infty)}). \quad (2.14)$$

Для смесей с малой разностью масс молекул (изотопные смеси) метод двухбаллонного аппарата становится мало пригодным из-за малых значений разделения и соответственно невысокой точности анализа состава смеси. При малых разделениях точность анализа состава можно повысить, используя методику многократных разделений в двухбаллонном аппарате. В этом случае анализ состава проводится после нескольких последовательных циклов откачки смеси из одного из сосудов и заполнения его смесью, обогащенной одним из компонентов. Для осуществле-

ния этой процедуры требуется наличие крана между сосудами. Такая методика была использована в работе [90] при измерении α_T изотопных смесей. Однако данный вариант метода двухбаллонного аппарата не получил широкого распространения из-за его трудоемкости.

2.1.3. Метод разделительных «качелей»

Метод разделительных «качелей», предложенный Клузиусом и Хабером [91], являясь своеобразной модификацией метода многократных разделений, позволяет благодаря заметному увеличению эффекта термодиффузионного разделения использовать малые градиенты температуры в системе. С помощью этого метода становится доступным определение фактора термодиффузии даже для смесей с мало различающимися по массе компонентами (изотопные смеси) при небольшом перепаде температур.

Измерительный прибор представляет собой серию трубок — одноступенчатых разделительных аппаратов, соединенных между собой при помощи капилляров, в которых циркуляция (качение) газа происходит за счет возвратно-поступательного движения поршня компрессорного или ртутного насоса. Такое механическое перемешивание газа ведет к выравниванию концентраций в верхней и нижней частях двух последовательных трубок, что соответствует состоянию равновесия.

В этом случае состав газа на горячем конце трубки отличается от состава газа на холодном конце той же трубки на одну ступень разделения, а от состава газа на холодном конце предыдущей трубки — на две ступени разделения. То есть с помощью данного метода единичный эффект разделения в элементарной трубке, адекватный разделению в одноступенчатом двухбаллонном аппарате, возрастает пропорционально числу трубок, содержащихся в приборе.

Коэффициент разделения и общее разделение смеси в подобном случае определяются в виде

$$Q = q^m, \quad S' = mS, \quad (2.15)$$

а фактор термодиффузии

$$\bar{\alpha}_T = \frac{\ln Q}{m \ln(T_2/T_1)}, \quad \bar{\alpha}_T = \frac{S'}{x_1 x_2 \ln(T_2/T_1)}, \quad (2.16)$$

где m — число трубок в измерительном устройстве.

Поскольку при реализации метода разделительных «качелей» разность температур между горячей и холодной областями смеси обычно не превышает 5—10 град, выбор температуры отнесения характеристик разделения в данном методе не играет существенной роли. Однако, поскольку в каждой ячейке разделительных качелей происходит разделение смесей различного состава, то возникает вопрос о выборе средней концентрации, к которой должны быть отнесены характеристики разделения.

Обычно фактор термодиффузии, определенный этим методом, относят к первоначальному однородному составу смеси. Поэтому чем больше трубок содержится в аппарате, тем большая ошибка вносится в расчетное соотношение для α_T . Кроме того, вследствие движения газа в трубках в них может появиться радиальный градиент концентрации, за счет чего наблюдаемое термодиффузионное разделение смеси будет увеличиваться.

Теория метода разделительных «качелей» подробно изложена в [86, 92, 94—98]. В работах [86, 92] рассмотрено влияние трех основных факторов на величину наблюдаемого разделения: изменение амплитуды осцилляции, обратная термодиффузия в соединяющих капиллярах, «вынужденное» движение газа. В [86, 92] приведены уравнения, которые связывают погрешности, вызываемые этими эффектами, с геометрией аппарата, режимами его работы и физическими свойствами газовой смеси. Изменяя геометрию аппарата и регулируя режимы его работы, можно контролировать величину этих погрешностей, но однозначного теоретического метода определения оптимальных размеров и режимов работы разделительных «качелей» в литературе пока нет. Единственный путь решения этой проблемы заключается в выполнении большого объема предварительных экспериментальных работ на конкретной конструкции аппарата [99—101]. Обычно для каж-

дого аппарата подбирают такие условия работы, при которых экспериментальные результаты соответствуют данным, полученным методом одноступенчатого двухбаллонного аппарата.

2.1.4. Метод термодиффузионной колонны

Если к описанным выше двухбаллонным аппаратам и разделительным «качелям» в качестве основного требования предъявляется отсутствие конвекции, что достигается созданием вертикального температурного градиента, то в методе термодиффузионной колонны конвекция специально создается в приборе с целью увеличения эффекта разделения.

Конструкция аппарата и принцип его действия впервые были предложены Клузиусом и Диккелем [102]. Термодиффузионная колонна представляет собой длинную вертикальную трубку, по оси которой натянута проволока (нить), нагреваемая электрическим током. Наружные стенки трубки охлаждаются водой.

Из-за наличия разности температур между стенками трубки и нитью возникает радиальный градиент температуры, который вызывает два эффекта в исследуемой газовой смеси: 1) термодиффузию в поперечном сечении трубки, 2) конвективное движение газа вверх около горячей нити и вниз около холодной стенки.

За счет конвективных потоков происходит усиление разделения смеси в колонне. Колонны такого типа носят название проволочных колонн, или колонн с нагретой нитью. Для них реализуется отношение $r_1 / r_2 = 5\text{--}50$ [5, 84], где r_1 — радиус трубки (холодной стенки), r_2 — радиус греющей проволоки.

Другой тип термодиффузионных колонн — концентрические колонны — представляет собой две коаксиально расположенные трубки, поддерживаемые при различных температурах, в зазор между которыми вводится исследуемая газовая смесь. В этом случае отношение радиуса r_1 внешнего цилиндра к радиусу r_2 внутреннего цилиндра составляет $r_1 / r_2 = 1,2\text{--}3$.

Проволочные колонны позволяют использовать большие градиенты температуры. Они теряют меньше энергии на излучение, чем концентрические колонны. При небольших температурных перепадах предпочтительнее использовать концентрический тип колонн, так как в них могут быть получены более высокие значения коэффициентов разделения, чем в колоннах проволочного типа, работающих при тех же температурах.

Для увеличения разделения часто применяют многоступенчатый метод, соединяя между собой оба типа колонн. Таким способом достигается почти полное разделение смеси. Преимущества и недостатки каждого типа колонн, их конструктивные особенности, а также рекомендации по практическому применению рассмотрены в работах [7, 78, 104].

Математическая модель метода разделительной колонны, наиболее полно развитая в монографиях [78, 84, 102], не является достаточно строгой для описания процесса разделения в смесях газов. При исследовании термодиффузионных характеристик в эксперименте определяют разделение смеси только за счет эффекта термической диффузии, которое в данном методе практически невозможно «отделить» от суммарного разделения, возникающего при одновременном воздействии на смесь механизмов термодиффузии и конвекции. Кроме того, на рассмотренные процессы переноса в колоннах оказывают влияние также молекулярные эффекты обычной (концентрационной) диффузии, вязкости и теплопроводности. При определении фактора термодиффузии вклад этих явлений должен быть учтен в виде поправок. Поэтому, строго говоря, метод термодиффузионных колонн может быть использован для получения оценочных значений фактора термодиффузии [104] или с целью определения его знака. Последнее приобретает особое значение в области низких температур, поскольку в этом случае адсорбция газа стенками двухбаллонного аппарата может внести существенные погрешности в определение величины и знака α_T [106].

Положения теории Джонса и Ферри [84] вполне справедливы для смесей, состоящих из тяжелых изотопов [105],

для которых плотность и другие физические свойства не зависят от изменения состава, а также для смесей неизотопных газов, содержащих один из компонентов в следовой концентрации.

2.1.5. Метод диффузионного термоэффекта

Метод диффузионного термоэффекта можно назвать «обратным» методом по отношению к описанным выше, поскольку он основан на измерении переноса тепла в газовой смеси при наличии градиента концентрации.

Разработка экспериментального метода осуществлена Вальдманом [24, 58, 107], им была также разработана кинетическая и феноменологическая модель диффузионного термоэффекта, которая получила свое дальнейшее развитие в работах [57, 108—110].

При реализации метода диффузионного термоэффекта градиент концентрации создается при смешивании двух чистых газов (или смесей газов), содержащихся в двух полуцилиндрах (верхнем и нижнем) диффузионного аппарата Лошмидта с изотермическими стенками. В результате диффузионного смешения газов возникает изменяющееся во времени распределение температуры по длине цилиндра. Термодиффузионный фактор смеси, характеризующий процесс смешения газов, может быть определен по измерениям разностей температур.

Различают стационарный и нестационарный варианты метода диффузионного термоэффекта.

В *стационарном* варианте метода [58] чистые газы (или смеси разного состава) поступают с одинаковой скоростью в верхнюю и нижнюю секции трубки с одного торца и выходят из другого. Вдоль трубки в горизонтальной плоскости расположена металлическая сетка, через которую происходит диффузия газов. В средней части каждой из секций вдоль трубки натянута тонкая платиновая нить, служащая датчиком температуры. Процесс изменения концентрации компонентов в верхней и нижней секциях трубки разворачивается по длине трубки в соответствии с экспоненциальным законом. Благодаря постоянному при-

току и отводу газов реализуется стационарное состояние процесса диффузионного термоэффекта в трубке.

Для определения фактора термодиффузии пользуются следующей эмпирической зависимостью [58]:

$$(\overline{T - T_0}) = T_0 \frac{k}{c_p} \alpha_T (x_2 - x_1) \bar{\theta}_{\max} \left(\frac{a}{D_{12}} \right), \quad (2.17)$$

где T и T_0 — соответственно температуры газа и стенок диффузионного аппарата; c_p — удельная теплоемкость смеси при постоянном давлении; a — коэффициент температуропроводности смеси.

В эксперименте измеряют среднюю разность $(T - T_0)$ установившихся температур T и T_0 вдоль линии раздела параллельных соприкасающихся потоков. Скорость потоков выбирается из условия достижения максимума перепада температур. Калибровочный фактор $\bar{\theta}_{\max}$ определяется в предварительных экспериментах.

В случае *нестационарного* варианта метода диффузионного термоэффекта производится регистрация кратковременных изменений температуры (порядка 0,5 град), происходящих при перемешивании газов в вертикальных диффузионных камерах при постоянных давлении и объеме, когда средняя скорость течения газа равна нулю [107, 110]. Геометрия экспериментальной установки должна быть такой, чтобы диффузионные камеры можно было считать полубесконечными цилиндрами, т. е. соотношение длины и диаметра камеры должно соответствовать условию $L/d \gg 1$ (так, например, параметры камеры в устройстве [110] равны: $d = 2$ см, $L = 40$ см).

Экспериментальные значения фактора термодиффузии определяются по соотношению [110]

$$\alpha_T = \delta T / K(t), \quad (2.18)$$

где δT — максимальное изменение температуры, $K(t)$ — сложная функция, зависящая от состава газа и давления [110].

Надежность получаемых значений α_T зависит от точности регистрации изменения температуры ΔT во времени.

В каждом конкретном случае необходимо оценивать величину погрешности измерения температуры в динамическом режиме, что представляет значительную трудность.

Принципиальное преимущество метода диффузионного термоэффекта заключается в получении экспериментальных значений α_T при конкретной температуре опыта. Однако трудоемкость проведения эксперимента, заключающаяся в необходимости точного определения малых изменений температуры за малые промежутки времени и контроля симметричности изменения ΔT относительно границы смещения (так как сильная зависимость теплопроводности смеси от температуры приводит к существенной асимметрии), а также сложность обработки экспериментальных результатов привели к тому, что этот метод не получил широкого распространения в практике теплофизического эксперимента.

2.1.6. Спектроскопический метод

Для исследования термической диффузии в смеси газов и паров Ю. Т. Мазуренко [111—113] предложил спектроскопический метод определения α_T , который основан на изменении интенсивности оптического поглощения или люминесценции паров при добавлении к ним какого-либо газа.

Экспериментальная установка представляет собой кювету, состоящую из двух соединенных между собой вакуумных сосудов. В нижний сосуд помещается исследуемое вещество в конденсированном состоянии в избыточном количестве, для того чтобы давление паров в кювете было насыщающим. Верхний сосуд снабжен оптическими окнами для измерения поглощения или люминесценции паров. Для того чтобы избежать конденсации паров, температура верхнего сосуда поддерживается выше температуры нижнего сосуда не менее чем на 20—30 град. При добавлении в кювету какого-либо (дополнительного) чистого газа в ней образуется парогазовая смесь. Вследствие различия температур частей кюветы в парогазовой смеси возникает про-

цесс термической диффузии и обратный ему процесс концентрационной диффузии.

В установившемся состоянии концентрация пара исследуемого вещества в верхнем сосуде изменяется, что вызывает относительное изменение коэффициента оптического поглощения или интенсивности люминесценции пара.

Благодаря избирательности по отношению к одному из компонентов смеси и высокой чувствительности анализа концентрации по поглощению или люминесценции пара данный метод позволяет измерить фактор термодиффузии для случая $x_1 \ll x_2$, где x_1 и x_2 — соответственно мольные доли пара и добавляемого газового компонента.

Следует отметить, что температурный и концентрационный диапазоны исследования фактора термодиффузии парогазовых смесей этим методом являются весьма узкими.

2.1.7. Плазменный метод

Все выше перечисленные методы позволяют определять фактор термодиффузии в области температур до 1000 К.

Для получения сведений о термодиффузионных характеристиках смесей при более высоких температурах авторами [114] был предложен плазменный метод. С помощью данного метода ими была исследована температурная зависимость фактора термодиффузии смеси He—Ar в интервале температур 2000—4000 К.

Устройство для исследования термодиффузионного разделения состоит из двух коаксиально расположенных кварцевых трубок. Во внутренней трубке создается плазменная струя. Почти все измерения (температура, динамическое давление, молярная концентрация гелия), необходимые для определения α_T , проводятся в тонком слое у верхнего конца внутренней трубки [114], т. е. в ламинарном потоке плазмы.

2.2. Преимущества метода двухбаллонного аппарата

Из приведенного выше следует, что целесообразность применения того или иного метода определения фактора термодиффузии зависит от тех задач, которые ставятся перед экспериментатором.

Ни один из перечисленных методов нельзя назвать универсальным из-за тех ограничений, которые лежат в основе каждого метода. Все же наиболее строгим с точки зрения получения корректных значений термодиффузионных характеристик смесей можно считать метод двухбаллонного аппарата.

Отметим ряд достоинств этого метода:

1) строгость теоретической модели; 2) простота конструкции двухбаллонного аппарата и, следовательно, простота расчета этих измерительных устройств; 3) несложность обработки экспериментальных результатов; 4) возможность измерения зависимости фактора термодиффузии от параметров состояния смеси (концентрации компонентов, температуры и давления) в широком диапазоне их изменения; 5) возможность экспериментального определения значения времени релаксации и вычисления на его основе коэффициента взаимной диффузии смеси (полученные таким путем данные о коэффициенте диффузии могут служить проверкой достоверности исследуемых термодиффузионных характеристик смеси); 6) возможность расширения функциональных возможностей экспериментального устройства.

Поскольку метод двухбаллонного аппарата получил наибольшее распространение в практике термодиффузионного эксперимента, в следующей главе рассмотрим более подробно основы этого метода.

2.3. Теоретические основы метода двухбаллонного аппарата для исследования термической диффузии

2.3.1. Ограничения, присущие теоретической модели метода двухбаллонного аппарата

Соотношения (2.5), (2.6) для определения фактора термодиффузии газовых смесей получены при условии, что $\bar{k}_T$ и $\bar{\alpha}_T$ постоянны в интервале температуры от T_1 до T_2 . Однако в действительности эти термодиффузионные характеристики смесей существенно зависят от тем-

пературы, так что формулы (2.5) и (2.6), позволяющие рассчитывать $\bar{k}_T$ и $\bar{\alpha}_T$ при произвольных температурах T_1 и T_2 , строго говоря, справедливы лишь при малых значениях разности $\Delta T = T_2 - T_1$.

Поскольку измерения фактора термодиффузии смесей методом двухбаллонного аппарата обычно проводятся при значительных перепадах температур ($\Delta T = 50\text{—}120$ град), использование соотношений (2.5) и (2.6) может быть вполне корректным при наличии лишь слабой зависимости α_T смесей от температуры.

Если в эксперименте поддерживать температуру одного из баллонов постоянной, а температурный перепад осуществлять соответствующим регулированием температуры второго баллона, то фактор термодиффузии, согласно (2.7), (2.8), может быть рассчитан при определенной температуре по одной из следующих формул [76]:

$$\alpha_T = \frac{dq}{d \left[\ln \frac{T_2}{T_1} \right]}, \quad (2.19)$$

или

$$\alpha_T = \frac{dS}{x_1 x_2 d \left[\ln \frac{T_2}{T_1} \right]}, \quad (2.20)$$

где, например, $T_1 = \text{const}$, $T_2 = \text{var}$.

Необходимо также отметить, что формулы (2.19) и (2.20) справедливы при условии слабого изменения состава смеси в процессе эксперимента.

2.3.2. Температура отнесения опытных значений фактора термодиффузии

Одним из способов повышения точности измерения разности концентраций какого-либо из компонентов смеси является достижение в эксперименте значительной величины разделения смеси. При реализации процесса тер-

модиффузии в измерительном устройстве этого можно добиться посредством увеличения разности температур $\Delta T = T_2 - T_1$ на концах разделительной трубки двухбаллонного аппарата. Однако при значительном перепаде между температурами баллонов возникает вопрос о выборе средней (характеристической) температуры из интервала значений от T_1 до T_2 , к которой следует относить полученные значения α_T . Эта средняя температура $\bar{T} = f(T_1, T_2)$, являющаяся некоторой функцией величин T_1 и T_2 , называется температурой отнесения опытного значения фактора термодиффузии.

Выбор температуры отнесения T измеряемой величины $\bar{\alpha}_T = \alpha_T(T)$, средней для интервала температур (T_1, T_2) , непосредственно связан с предполагаемым видом температурной зависимости фактора термодиффузии $\alpha_T = f(T)$ исследуемой газовой смеси в этом интервале.

Если при очень малых перепадах температур ($\Delta T \sim 5-10$ град) величина $\bar{T}$ с достаточной степенью точности может быть представлена средним арифметическим значением температур T_1 и T_2 , то при больших разностях $\Delta T = T_2 - T_1$ задача нахождения $\bar{T}$ не имеет однозначного решения.

Отсутствие однозначности в вопросе температурного отнесения экспериментальных значений α_T может быть одной из причин количественного расхождения результатов теории и эксперимента.

Выражения для средней температуры, используемые при исследовании фактора термодиффузии смесей. Приведем примеры наиболее часто применяемых исследователями аппроксимаций температурной зависимости α_T смесей и полученных на их основе выражений для температуры отнесения.

1. Л. Стайером [115] принята средняя геометрическая температура

$$\bar{T} = (T_1 T_2)^{1/2}, \quad (2.21)$$

на основе того, что полученные им экспериментальные значения α_T хорошо аппроксимировались линейной зависимостью от логарифма температуры

$$\alpha_T = a + b \ln T,$$

где a и b – постоянные.

2. Брауном [116] была введена средняя логарифмическая температура

$$\bar{T} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2.22)$$

в предположении, что α_T изменяется в зависимости от температуры как

$$\alpha_T = \alpha_0 (1 - b/T),$$

где α_0 – предельное значение α_T при высоких температурах.

3. В области низких температур Пол и др. [117] определили среднюю температуру в виде

$$\bar{T} = (T_1 - T_2) / \ln (T_1 / T_2), \quad (2.23)$$

поскольку экспериментальные результаты работы [117] наиболее удовлетворительно описываются линейной зависимостью

$$\alpha_T = a + bT,$$

где a и b — постоянные.

4. В работе [85] зависимость α_T от температуры аппроксимируется формулой

$$\alpha_T = a - b/T^2,$$

а средняя температура была определена в виде

$$(\bar{T})^2 = 2(T_1 T_2)^2 (T_2^2 - T_1^2)^{-1} \ln (T_2 / T_1). \quad (2.24)$$

Замечания и выводы. Таким образом, экспериментальные данные о факторе термодиффузии смесей в различных интервалах температуры относят к различным значениям средних температур, обусловленных видом температурной

зависимости α_T . Следует отметить, что предполагаемая априори зависимость α_T от температуры является правомочной, если она адекватно описывает экспериментальные результаты после того, как они были отнесены к средней температуре $\bar{T}$, соответствующей виду зависимости $\alpha_T = f(T)$.

При небольших градиентах температур различие в величинах $\bar{T}$, определяемых формулами (2.21) и (2.22), является незначительным (см. рис. 1 приложения 3).

В соотношениях (2.21)—(2.24) одинаковые значения средней температуры $\bar{T}$ могут быть получены при различных комбинациях температур T_1 и T_2 , при этом вариации величин T_1 и T_2 не отражаются на определяемых опытных данных α_T . В приложении 2 показано, что в пределах погрешности эксперимента (6—10%) значения α_T в соответствующих интервалах температуры могут быть отнесены к единой средней температуре $\bar{T}$ независимо от выбора величин T_1 и T_2 .

Выражения для средней температуры, полученные при исследовании коэффициента взаимной диффузии газовых смесей. Выражения для температуры $\bar{T}$ могут быть получены также на основе экспериментальных данных о коэффициенте взаимной диффузии компонентов смесей в неизотермических условиях, как это сделано в работах [76, 85, 86, 118, 122].

Используя уравнение непрерывности и уравнение переноса частиц одного из компонентов смеси в соединительной трубке двухбаллонного аппарата, в работе [122] получено следующее интегро-дифференциальное уравнение, описывающее процесс диффузии при наличии градиента температуры:

$$\frac{dS(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} S(t) = \frac{1}{\tau} \int_{T_1}^{T_2} k_T d \ln T, \quad (2.25)$$

где $S(t)$ — величина разделения смеси в момент времени t .

Время релаксации τ определяется соотношением

$$\tau = K (L/A) [(T_1/V_1) + (T_2/V_2)]^{-1} (T/D_{12})_{\text{cp}}, \quad (2.26)$$

где V_1 и V_2 — объемы колб, в которых исследуемая смесь содержится соответственно при температурах T_1 и T_2 ; L — эффективная длина соединительной трубки [85]; A — площадь поперечного сечения трубки; K — поправка на отклонение процесса диффузии от квазистационарного состояния.

Величина $\left(\frac{T}{D_{12}}\right)_{cp} = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{T}{D_{12}} dz$ в формуле (2.26) пред-

ставляет собой среднее значение отношения температуры к коэффициенту взаимной диффузии газов в соединительной трубке длиной L , ось которой направлена вдоль оси z . Она определяется отношением некоторой температуры $\bar{T}_D$, средней для интервала (T_1, T_2) , к коэффициенту диффузии, соответствующему этой температуре:

$$\left(\frac{T}{D_{12}}\right)_{cp} = \frac{\bar{T}_D}{D_{12}(\bar{T}_D)}.$$

В первом приближении решение уравнения (2.25) имеет вид

$$S(t) = S(\infty) + [S(0) - S(\infty)] e^{-t(1+\delta_D)/\tau}, \quad (2.27)$$

где $S(0)$ и $S(\infty)$ — разделения смеси $S(t)$ соответственно в начальный момент времени и в стационарном состоянии (в диффузионных экспериментах наибольшее значение $S(t)$ есть $S(0)$).

Величина δ_D в (2.27) является поправочным членом, учитывающим вклад термической диффузии в процесс диффузии в неизотермических условиях. Для смеси со следовой концентрацией одного из компонентов выражение для δ_D имеет вид

$$\delta_D = -[x_1(0)q \ln q - x_1(\infty)(q-1)][x_1(0)q(1+f) - x_1(\infty)(1+qf)]^{-1} + \bar{\alpha}_T [1 - (\bar{T}/T_2)], \quad (2.28)$$

где $x_1(0)$ и $x_1(\infty)$ — молярная концентрация тяжелого компонента соответственно в начальный момент времени и в стационарном состоянии.

Остальные величины, входящие в соотношение (2.28), выражаются как

$$\begin{aligned} q &= x_1(\infty)/(1 - x_1(\infty)), \\ \bar{\alpha}_T &= \ln q / \ln(T_2/T_1), \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\begin{aligned} f &= (V_1 T_2 + AL\bar{T})/V_2 T_1, \\ \bar{T} &= T_1 T_2 (T_2 - T_1)^{-1} \ln(T_2/T_1). \end{aligned}$$

Таким образом, определив согласно (2.25)—(2.29) значение $(T/D_{12})_{\text{ср}}$ через экспериментально определяемые величины, можно вычислить среднюю температуру $\bar{T}_D$.

В работе [118] для случая линейного распределения температуры вдоль соединительной трубки получено следующее выражение для средней температуры $\bar{T}$:

$$\bar{T} = \left[\frac{(2-n)(T_2 - T_1)}{(T_2^{2-n} - T_1^{2-n})} \right]^{1/n-1}, \quad (2.30)$$

где n — величина показателя степени в температурной зависимости коэффициента взаимной диффузии смеси в виде степенной функции.

Таким образом, использование соотношения (2.30) для определения средней температуры требует знания опытных данных неизотермической диффузии для исследуемой газовой смеси.

Методика двухбаллонного аппарата для исследования локальных значений фактора термодиффузии. Авторами работы [119] был предложен модифицированный метод двухбаллонного аппарата для определения локальных значений фактора термодиффузии при температуре T и концентрации компонента x_1 .

Термодиффузионный фактор $\alpha_T(T, x_1)$ определялся путем одновременного измерения профиля температуры $T(z)$ смеси и профиля концентрации $x_1(z)$ компонента в соединительной трубке двухбаллонного аппарата. Для этого термопары и краны для отбора проб устанавливались по длине трубки, расположенной вертикально. Нижняя часть трубки охлаждалась, а верхняя — монотонно нагревалась.

Фактор термодиффузии вычислялся по наклону зависимости $x_1 / (1 - x_1)$ от температуры в логарифмических координатах:

$$\alpha_T(T, x_1) = \frac{d[\ln(x_1 / (1 - x_1))]}{d[\ln T]}. \quad (2.31)$$

2.3.3. Время установления стационарного разделения в двухбаллонном аппарате

Теоретическая оценка времени, необходимого для приближения процесса термодиффузионного разделения смеси к стационарному (установившемуся) состоянию впервые была дана Джонсом и Ферри [84] и экспериментально подтверждена Ниттлей [120], Иттербиком и др. [121], Лоусдал и Мэйсоном [85], Мейсоном и др. [122].

Для расчета времени установления стационарного состояния (времени релаксации) обычно вводят предположение о квазистационарности процесса, как было предложено Джонсом и Ферри [84]: предполагалось, что скорость изменения процесса разделения смеси в соединительной трубке двухбаллонного аппарата достаточно мала, так что перенос частиц между резервуарами в любой момент времени в течение процесса разделения не отличается от стационарного.

Проведение подобного эксперимента обеспечивается следующими ограничивающими допущениями:

1) температурный градиент вдоль соединительной трубки постоянен,

2) объем сосудов много больше объема соединительной трубки,

3) коэффициент диффузии исследуемой газовой смеси в аппарате изменяется пропорционально квадрату температуры.

Теория [84, 85, 122] показывает, что для двух сосудов с температурами соответственно T_1 и T_2 изменение разделения от времени при условии квазистационарности процесса подчиняется экспоненциальному закону

$$S(t) = S(\infty)(1 - e^{-bt}), \quad (2.32)$$

где $S(\infty)$ — разделение, получаемое при достижении в сосудах стационарного состояния, т. е. при $t \rightarrow \infty$.

Время релаксации τ , необходимое для того, чтобы разделение $S(t)$ достигло величины $(1 - e^{-1})$ от установившегося значения $S(\infty)$, равно

$$\tau \equiv \frac{1}{b} = \frac{L}{nD_{12}} \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \frac{T_1}{A\Delta T} \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.33)$$

где N_1 и N_2 — количество молекул смеси в объемах при температурах соответственно T_1 и T_2 , n — числовая плотность газовой смеси (число частиц в единице объема) при температуре T_1 , L и A — соответственно длина и поперечное сечение соединительной трубки.

Время релаксации обычно выражают через экспериментально измеряемые величины. Используя соотношения $n = p/kT$, $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$, где V_1 и V_2 — объемы сосудов, газовая смесь в которых находится соответственно при температурах T_1 и T_2 , выражение (2.33) принимает вид [120]

$$\tau = \frac{T_1^2}{D_{12}} V_1 V_2 \left(\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V_2} \right)^{-1} \frac{L}{A\Delta T} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right). \quad (2.34)$$

Из (2.34) следует, что время релаксации зависит только от давления (через зависимость от давления коэффици-

циента диффузии D_{12}). Поскольку D_{12} обратно пропорционально давлению, то τ линейно увеличивается с ростом давления.

Наличие зависимости τ от D_{12} может быть использовано для определения коэффициента взаимной диффузии D_{12} из экспериментов по термодиффузии.

Вообще говоря, значения τ , определенные из диффузионных (τ_D) и термодиффузионных (τ_α) исследований (соответственно соотношения (2.26) и (2.34)), не равнозначны, поскольку первоначальное распределение концентрации $x_1(t=0)$ в двух типах экспериментов различно. В связи с этим, в принципе, различны и такие средние температуры, как $\bar{T}_D$, соответствующая величине $\bar{D}_{12}$, и $\bar{T}$, соответствующая величине $\bar{\alpha}_T$. Однако, как показано в [122], это различие не превышает экспериментальной погрешности. Например, для смеси H_2 — ^{37}Ar при $T_1 = 300$ К, $T_2 = 432$ К и $p = 0,1$ МПа, отношение $\tau_\alpha/\tau_D = 0,95$.

2.3.4. Основы расчета термодиффузионного устройства

Определение размеров соединительной трубки. Как было отмечено выше, основным требованием, предъявляемым к двухбаллонным аппаратам, является отсутствие конвекции в соединительной трубке, поскольку конвективный перенос газовой смеси изменяет концентрационный сдвиг, обусловленный равновесием диффузионной и термодиффузионной составляющих потока частиц, искажая таким образом реальную картину молекулярного процесса разделения смеси. Поэтому расчет термодиффузионного аппарата должен быть построен прежде всего на основе определенных представлений о явлении тепловой конвекции и его взаимосвязи с величиной и направлением температурного градиента, физическими характеристиками смеси и размерами проектируемого аппарата.

Причиной возникновения конвекции в термодиффузионном аппарате помимо неоднородности температуры может явиться и неоднородность концентрации компонентов исследуемой смеси в различных частях системы. Но поскольку в большинстве случаев термодиффузионное

разделение смеси не превышает 1% от ее исходного состава, влияние неоднородности концентрации на вероятность возникновения конвекции в устройстве несущественно.

Согласно [103], при вертикальном расположении термомодиффузионного аппарата и при температуре T_2 смеси в верхнем баллоне более высокой, чем в нижнем ($T_2 > T_1$), в системе не должно наблюдаться конвективного движения. Однако на практике выполнения этих двух условий не всегда достаточно для устранения конвекции в процессе разделения. Здесь оказываются также значимыми размеры (длина, диаметр, толщина стенок) соединительной трубки, которые должны быть подобраны соответствующим образом, чтобы свести к минимуму возможность возникновения конвективного перемешивания исследуемой газовой смеси.

Для решения вопроса о вероятности возникновения конвекции в аппарате можно использовать соотношения теории подобия. В рамках теории подобия [123, 124] перенос тепла в газовой среде без внутренних источников тепла описывается критериальным уравнением вида

$$Nu = c(GrPr)^n, \quad (2.35)$$

где Nu , Gr и Pr — соответственно критерий Нуссельта (безразмерный критерий теплообмена), число Грасгофа и число Прандтля.

В уравнении (2.35) постоянная c принимает разные значения для различных геометрических конфигураций системы, а величина показателя степени n зависит от соответствующих интервалов значений числа Рэлея, характеризующего легкость возникновения конвекционных токов в среде:

$$Ra = GrPr = S \Delta T l_0^3,$$

где l_0 — характеристический размер системы, ΔT — разность температур в среде на расстоянии характеристического размера, модуль конвекции $S = g\beta\rho^2 c_p / \eta\lambda$ зависит только от свойств исследуемой среды.

Обычно рассматривают три интервала значений числа Ra , обуславливающих следующие режимы течения среды: 1) при $GrPr \leq 10^3$ конвективные токи отсутствуют или почти отсутствуют, в уравнении (2.35) показатель степени $n \rightarrow 0$; 2) при более высоких значениях числа Ra наблюдается ламинарное течение среды, для этого случая полагают $n = 1/4$; 3) при еще более высоких значениях $GrPr$, когда имеет место турбулентное течение среды, $n = 1/3$.

Таким образом, исходя из результатов теории подобия, условием отсутствия конвекции в соединительной трубке двухбаллонного аппарата является соотношение

$$Ra = \frac{g\beta\rho^2c_pL^3\Delta T}{\eta\lambda} \leq 10^3, \quad (2.36)$$

которое можно использовать для расчета длины соединительной трубки в случае исследования смесей разреженных и умеренно плотных газов.

Однако в реальном термодиффузионном аппарате картина возникновения и развития конвективного течения несколько отличается от того случая, который описывается формулами теории подобия для соответствующих геометрических форм аппарата. Дело в том, что диаметры баллонов термодиффузионного аппарата во много раз больше диаметра соединительной трубки. Поэтому в случае малой длины трубки свободные течения газовой среды, возникающие в баллонах, могут существенно искажать молекулярный процесс переноса компонентов смеси в соединительной трубке аппарата.

Следовательно, для уменьшения возможности появления конвекции в термодиффузионном устройстве следует использовать соединительную трубку большой длины с малым внутренним диаметром, т. е. к условию (2.36) присоединяется условие

$$L/d \gg 1. \quad (2.37)$$

Кроме того, трубка должна быть достаточно толстостенной с целью устранения температурных неоднородностей в радиальном направлении.

В табл. 2.1 приведены геометрические параметры ряда реальных двухбаллонных аппаратов, с помощью которых различными авторами выполнены термодиффузионные исследования. Видно, что выбор параметров соединительной трубки носит достаточно произвольный характер, но в то же время для них выполняется условие (2.37).

Необходимо далее отметить, что при определении оптимальных размеров соединительной трубки приходится руководствоваться не только требованием отсутствия конвекции, хотя это условие и является основным, но также требованием относительной малости времени установления стационарного состояния процесса термодиффузионного разделения в аппарате.

Выбор размеров баллонов. С одной стороны, баллоны термодиффузионного аппарата должны иметь относительно малые объемы с целью обеспечения термостатирования баллонов с достаточно высокой степенью точности. С другой стороны уменьшению размеров баллонов препятствует ряд ограничений, обусловленных следующими факторами: 1) потребностями метода газового анализа, реализуемого в экспериментах, 2) влиянием объемов вспомогательных коммуникаций, находящихся при температуре, отличной от температуры баллона (они не должны составлять более 10% от объема баллона), 3) изменением состава, вызванного сорбцией или проницаемостью стенок для газов и паров (это изменение не должно оказывать влияние на протекание процесса термодиффузионного разделения смеси в аппарате в пределах чувствительности метода анализа ее состава).

При расчете параметров термодиффузионного аппарата, как правило, принимается некоторое компромиссное решение, определяющее рациональные условия работы.

Выбор материала для изготовления термодиффузионного аппарата зависит от предполагаемого температурного режима при проведении экспериментов. Необходимо, чтобы материал при нагревании до требуемой температуры не терял своих механических свойств. Кроме того, должна быть обеспечена устойчивость материала к коррозии при соприкосновении с внешней атмосферой, так как

Таблица 2.1. Параметры двухбаллонных термодиффузионных аппаратов, использованных в работах различных авторов

Год	Авторы	T_1 , К	T_2 , К	$T_{ср}$, К	V_1 , см ³	V_2 , см ³	Параметры соединительной трубки: L — длина (см), d — внутренний диаметр (см), A — площадь поперечного сечения (см ²)	Литература
1929	Ибсс и др.	284—289	83—244		1,00	45,0	$L = 3,0$ $d = 0,4$	93
1947	Иттебик и др.	293	12,3—90		120	81,2	$L = 20$ $d = 0,8$	127
1947	Грю	293	93		2,6	61,3	$L = 9,5$ $d = 0,36$	125
1951	Тройер и др.	293	20,4—90		344	80	$L = 35$ $d = 0,9$	126
1954	Ниттлей	288	373		7,6	82,5	$L = 5$ $d = 0,315$	120
1954	Грю и др.	293	до 1273		10,7	57,6	$L = 12$ $d = 0,356$	128
1957	Иттебик	291	20—90		245	396	$L = 30,5$ $d = 0,39$	121
1957	Лоусдал, Мейсон			300—420	27,1	459	$L = 20$ $L/A = 254$	85
				200—280	11,4	546	$L = 13,8$ $L/A = 60,3$	
1959	Нейман и др.			300—700	6,24	155,54	$L = 10$ $d = 0,6$	129
1961	Грю, Манди	295	65		5,0	55	$L = 12$ $A = 0,126$	130
1964	Мейсон и др.			293	11,21	539	$L = 15,8$ $A = 0,243$	87
				293	14,98	670	$L = 23,8$ $A = 0,125$	
1965	Slieker C.J.G.		280400	29,5	820	95	$L = 25,0$ $A = 0,4$	131
1967	Мазур, Саксена			273,3	30,5	193,5	$L/A = 380$	132
1968	Аннис и др.	296	77,4—194,7		10,28	328,2	$L = 22,49$ $A = 0,0706$	133
		300	392,9—759,5		17,11	446,3	$L = 21,99$ $A = 0,0803$	
1072	Золотухина	291	323—430		2,45	141,19	$L = 12$ $d = 0,4$	134
1072	Маклецова	290	400—1000		560—610	803	$L = 11$ $d = 1,0$ 50	50
1974	Сантамария и др.	308	77,6		24	124	$L = 33$ $d = 0,38$	135
1977	Жданов, Золотухина	295	85—260		8,8	282,6	$L = 20$ $d = 0,4$	136
1998	Шашков, Золотухина	291	323—600		2,35	329,2	$L = 13,8$ $d = 0,38$	137
2005	Богатырев и др	273	395—801,5		100	250	$L = 10$ $d = 1,0$	138

образующиеся при коррозии окислы интенсивно адсорбируют на своей поверхности газ, который затем выделяется в вакуумную систему.

Для создания вакуумных систем наиболее пригодными являются малоуглеродистая и нержавеющая стали, медь, алюминий и разного рода сплавы [139—141]. Однако медь начинает окисляться при температуре около 200 °С. При нагревании латуни до 200 °С происходит испарение цинка в вакуум.

Нержавеющая сталь лишена этих недостатков. Для уменьшения газовыделения перед механической обработкой заготовки из нержавеющей стали необходимо отжигать при температуре порядка 800 °С в течение примерно одного часа с последующей полуторачасовой выдержкой в атмосфере.

2.3.5. Анализ состава исследуемой газовой смеси

Для определения величины разделения газовых смесей в термодиффузионных исследованиях используются практически все известные к настоящему времени методы анализа газового состава, применяемые в газожидкостной хроматографии. Эти методы широко освещены в литературе, например в [5, 142—147] и ряде других работ.

Как правило, анализ состава газовой смеси базируется на зависимости какой-либо из физических характеристик смеси (например, коэффициента теплопроводности, коэффициента вязкости, показателя преломления, скорости звука, радиоактивности и др.) от ее состава.

В качестве примера рассмотрим достаточно простой и наиболее распространенный метод анализа состава смеси, основанный на зависимости ее коэффициента теплопроводности от концентрации компонентов.

В общем случае коэффициент теплопроводности смеси двух газов не является линейной функцией ее состава. Однако в области малых концентраций одного из компонентов (0,0—0,1) его можно выразить соотношением

$$\frac{1}{\lambda_{\text{см}}} = \frac{x_1}{\lambda_1} + \frac{x_2}{\lambda_2},$$

где $\lambda_{\text{см}}$, λ_1 , λ_2 – соответственно коэффициенты теплопроводности смеси, ее первого и второго компонентов; x_1 и x_2 – соответственно концентрации компонентов смеси. Точность, с которой может быть определено изменение состава смеси, зависит от разности коэффициентов теплопроводности компонентов.

Принцип метода анализа состава смеси «по теплопроводности» основан на том, что температура, а следовательно и электрическое сопротивление нагретого током проводника (чувствительного элемента), зависят в основном от теплопроводности окружающей газовой среды. Приборы, основанные на этом принципе, известны под названием термокондуктометрических ячеек или катарометров.

Однако наряду с явлением переноса тепла теплопроводностью, протекающим в исследуемой смеси в измерительной камере, в которой расположен чувствительный элемент, имеют место и другие явления, вызывающие охлаждение проводника: теплоотдача самого проводника через токопроводящие элементы (концевое охлаждение), свободная тепловая конвекция и тепловое излучение. Для повышения чувствительности метода и точности анализа состава влияние явлений, сопутствующих теплопроводности анализируемой смеси, должно быть сведено к минимуму.

Влияние конвекции может быть значительно снижено путем уменьшения диаметра канала камеры, в котором помещен чувствительный элемент, и его вертикальным расположением в камере.

Потеря тепла за счет излучения при температуре порядка 80—120 °С незначительна и составляет не более 1% от общего количества тепла [144]. Концевое охлаждение также ничтожно мало в случае, когда длина проводника во много раз больше его диаметра.

Для уменьшения влияния искажающих факторов анализ газовой смеси «по теплопроводности» осуществляется обычно по дифференциальной схеме, для чего блок катарометра содержит две ячейки, в которых чувствительные элементы расположены аксиально. Один из чувствительных элементов находится в анализируемой газовой смеси

с коэффициентом теплопроводности $\lambda_{\text{анализ}}$, а второй постоянно помещен в воздух (или другой газ) и служит объектом сравнения, имеющим коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{сравн}}$.

Как правило, «метод теплопроводности» применяется для анализа состава смесей, содержащих компоненты с сильно различающимися коэффициентами теплопроводности $\lambda_{\text{анализ}}$ и $\lambda_{\text{сравн}}$.

Чувствительные элементы образуют два плеча моста Уитстона. Два других плеча моста представляют собой равные постоянные сопротивления. Выбор величины рабочего тока связан с двумя противоположными факторами: повышением чувствительности элементов и снижением влияния колебания температуры блока на показания элементов. Обычно ток моста регулируется таким образом, чтобы он нагревал чувствительный элемент (например, металлическую нить или терморезистор (термистор)) до температуры, примерно на 20 °С превышающей температуру блока.

Материал чувствительного элемента должен обладать большим температурным коэффициентом сопротивления и быть химически стойким (антикоррозийным). Этим требованиям удовлетворяет, например, платиновая проволока, температурный коэффициент электрического сопротивления которой составляет $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, а удельное сопротивление равно $0,108 \text{ Ом} \cdot \text{мм}^2/\text{м} = 108 \text{ мкОм} \cdot \text{мм}$ при 20 °С. Платиновые проволоочные сопротивления характеризуются также высокой стабильностью (например, по оценке [148] нестабильность за 20 000—25 000 ч работы не превышает $\pm 0,5\%$), большим сроком службы (порядка 100 000 ч) и высокой чувствительностью. Кроме того, не представляет трудностей выбор пары элементов с одинаковыми температурными характеристиками.

Для того чтобы определять относительное содержание компонентов газовых смесей, прибор сначала градуируется с помощью смесей известного состава. В начале эксперимента (при отсутствии термодиффузионного разделения) мост сбалансирован, и выходной сигнал моста равен нулю. Изменение коэффициента теплопроводности анализируе-

мой газовой смеси, вызванное изменением ее состава из-за термодиффузионного разделения, является причиной изменения температуры чувствительного элемента в измерительной ячейке. Вследствие этого изменяется сопротивление элемента, и мост Уитстона выходит из равновесия. Разбаланс напряжения моста записывается с помощью регистрирующего устройства. Следовательно, определение концентрации компонента анализируемой смеси сводится к измерению сопротивления чувствительного элемента катарометра.

Количество теплоты, выделяемое платиновой проволокой в единицу времени

$$Q = I^2 R, \quad (2.38)$$

где I — сила тока в проводнике, R — электрическое сопротивление проводника.

Так как практически все количество теплоты, выделяемое проводником, передается стенкам цилиндрической камеры за счет теплопроводности газовой смеси, количество тепла Q , передаваемое в единицу времени внутренним стенкам камеры диаметром D от проводника диаметром d и длиной l , расположенного в центре камеры, составит [144]

$$Q = \frac{2\pi l}{\ln(D/d)} \lambda_{\text{анализ}} \Delta T, \quad (2.39)$$

где ΔT — разность между температурой проводника и стенки ячейки, $\lambda_{\text{анализ}}$ — коэффициент теплопроводности анализируемой газовой смеси при средней температуре.

Приравнивание левых частей соотношений (2.38) и (2.39) приводит к соотношению

$$\Delta T = \frac{\ln(D/d)}{2\pi l} \frac{I^2 R}{\lambda_{\text{анализ}}}. \quad (2.40)$$

Изменение сопротивления проводника, нагретого электрическим током, зависит от изменения состава (и, соответственно, коэффициента теплопроводности) окружающей его газовой смеси и выражается зависимостью

$$\Delta R = R_1 - R_2 = \frac{\ln(D/d)}{2\pi l} \alpha I^2 R_0^2 \left(\frac{1}{\lambda_{\text{см}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{сравн}}} \right), \quad (2.41)$$

где R_1 и R_2 — сопротивления проводника в двух газовых средах: анализируемой и сравнительной с коэффициентами теплопроводности соответственно $\lambda_{\text{анализ}}$ и $\lambda_{\text{сравн}}$; R_0 — сопротивление проводника при температуре 0°C ; α — температурный коэффициент сопротивления материала проводника.

Коэффициент теплопроводности смеси анализируемой и сравнительной газовых сред

$$\frac{1}{\lambda_{\text{см}}} = \frac{x_{\text{анализ}}}{\lambda_{\text{анализ}}} + \frac{1 - x_{\text{анализ}}}{\lambda_{\text{сравн}}},$$

где $x_{\text{анализ}}$ — концентрация анализируемой газовой среды. Первый сомножитель в (2.41) характеризует геометрию ячейки, второй — электрические параметры, третий — свойства теплопроводности. Таким образом, изменение напряжения ΔU на измерительной диагонали моста составляет

$$\Delta U = I \Delta R = \frac{\ln(D/d)}{2\pi l} \alpha I^3 R_0^2 x_{\text{анализ}} \frac{\lambda_{\text{сравн}} - \lambda_{\text{анализ}}}{\lambda_{\text{сравн}} \lambda_{\text{анализ}}} \quad (2.42)$$

и может служить мерой концентрации анализируемой газовой среды в смеси со сравнительной газовой средой.

Примерно такая же математическая процедура может быть применена и к терморезисторам — полупроводникам с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления.

Метод катарометра выгодно отличается простотой процесса анализа. Измерительная ячейка катарометра может служить частью диффузионного сосуда, поэтому имеется возможность определения состава смеси непрерывно в процессе эксперимента, не вызывая при этом никаких необратимых изменений в исследуемой смеси и не мешая процессу разделения. Это позволяет легко автоматизировать процесс измерения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДВУХБАЛЛОННОГО АППАРАТА

Как было отмечено в главе 2, двухбаллонные аппараты с однократным разделением исследуемой газовой смеси имеют преимущество перед другими видами устройств, так как позволяют получать значения термодиффузионного разделения смеси, свободные от влияния сопутствующих эффектов, которые зачастую могут исказить истинную природу изучаемого явления.

Ниже приводится описание автоматизированной установки для исследования термодиффузионных и диффузионных свойств газовых смесей, изготовленной в лаборатории теплофизики Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси.

3.1. Автоматизированная экспериментальная установка для измерения термодиффузионных характеристик газовых смесей

Состав и назначение узлов установки. Структурная схема установки показана на рис. 3.1. Установка включает двухбаллонный аппарат (блоки 1—3, 7, 8), системы термостатирования верхнего и нижнего баллонов (блоки 13, 14), измерительную систему (блоки 9—11), ЭВМ (12), блок коммутации (4—6), систему для приготовления рабочих смесей (15) и вакуумную систему (16).

Схема двухбаллонного термодиффузионного аппарата представлена на рис. 3.2. Верхний баллон 1 аппарата состоит из двух металлических сосудов: наружного и внутреннего. Нижний баллон 2 выполнен в виде массивного блока с двумя ячейками — измерительной объемом V_I и сравнительной объемом V_c . В ячейках установлены изме-

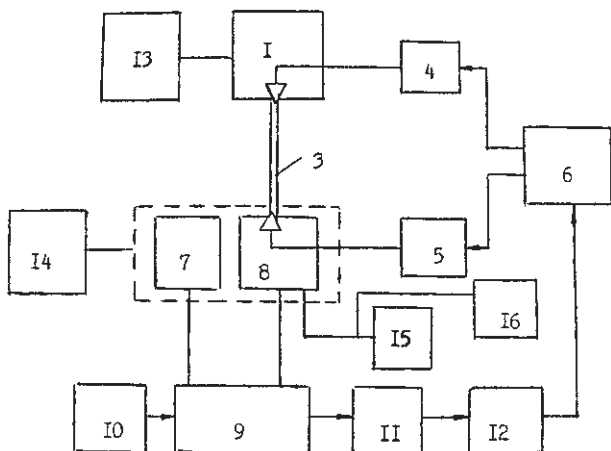


Рис. 3.1. Структурная схема установки для определения термодиффузионного разделения: 1 — верхний баллон; 2 — катарометр; 3 — соединительная трубка; 4 и 5 — электромагниты блока коммутации 6, соединенные с клапанами верхнего и нижнего баллонов; 7 и 8 — сравнительная и измерительная ячейки катарометра; 9 — мост, соединенный с блоком питания 10 и цифровым вольтметром 11; 12 — ЭВМ; 13 и 14 — блоки термостатирования верхнего и нижнего баллонов; 15 — система приготовления газовых смесей; 16 — вакуумная система.

рительные элементы 10, соединенные с мостом 9. Баллоны 1 и 2 соединены трубкой 3, верхний и нижний концы которой перекрываются электромагнитными клапанами 4 и 5. Сосуд объемом V_1 имеет отводящую трубку 12 для вакуумирования и заполнения аппарата газом.

Основные геометрические размеры аппарата:

объем верхнего баллона $V_2 = 329,8 \text{ см}^3$;

в качестве нижнего баллона рассматривается измерительная ячейка, объем которой $V_1 = 2,35 \text{ см}^3$;

длина соединительной трубки $L = 13,8 \text{ см}$;

внутренний диаметр и объем соединительной трубки равны соответственно 0,38 см и $1,6 \text{ см}^3$.

Термодиффузионный аппарат и подводящие коммуникации выполнены из нержавеющей стали.

Система термостатирования. Для поддержания заданной температуры баллонов 1 и 2 аппарата используются две независимые термостатирующие системы.

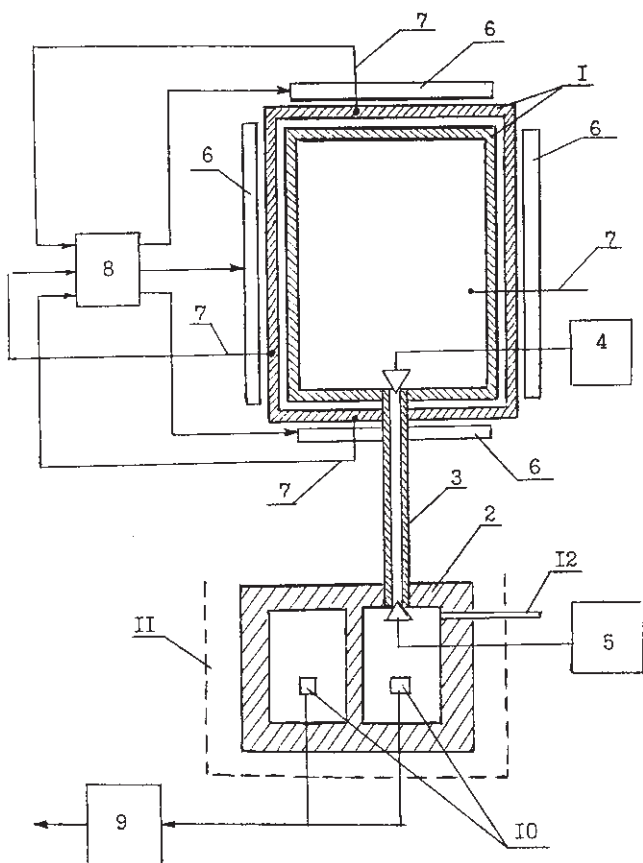


Рис. 3.2. Структурная схема двухбаллонного аппарата: 1 и 2 — верхний и нижний баллоны; 3 — соединительная трубка; 4 и 5 — электромагнитные клапаны; 6 — нагреватели; 7 — термопары; 8 — электронный блок; 9 — мост; 10 — термометры сопротивления; 11 — термостат; 12 — отводящая трубка.

Нижний баллон 2 поддерживается при температуре, близкой к комнатной, с помощью жидкостного ультратермостата типа У-10. Дополнительный нагреватель, установленный на контактном термометре по схеме, приведенной в работе [149], и замена ртутного реле термостата электронным позволяют поддерживать температуру с точностью 0,05 град. Температура нижнего баллона опреде-

ляется по показаниям хромель-копелевой термопары, установленной на его наружной поверхности. Э. д. с. термопары замеряется цифровым вольтметром Ф30.

Термостатирование верхнего баллона 1 производится с помощью нихромовых нагревателей 6 (рис. 3.2). С целью стабилизации температуры и устранения ее градиента внутри баллона нагревательные элементы 6 с отдельными термопарами 7 установлены на всех поверхностях наружного сосуда. Структурная схема термостата приведена на рис. 3.3. Она содержит три основных узла: трехканальный вход (термопары 1—3 и усилители 4—6), измерительный канал (коммутатор 7, цифровой вольтметр 8, устройство сравнения 9, установочный блок 10, распределитель каналов 11) и переключатель нагрузок (R_H) 12. В процессе работы каналы на входе и выходе синхронно коммутируются по сигналу цифрового вольтметра. Э. д. с. термопары, подключенной к усилителю в соответствии с рекомендациями работы [150], через коммутатор 7 поступает на вход цифрового вольтметра 8, где измеряется и преобразуется в код. Последний поступает на блок 9, где сравнивается с кодом заданной температуры. Результат сравнения через распределитель 11 каналов поступает на переключатель нагрузок 12 для включения (выключения) соответствующего нагревателя.

Измерительная система предназначена для измерения и регистрации изменений напряжения U на чувствительном элементе, вызываемых изменением состава газовой

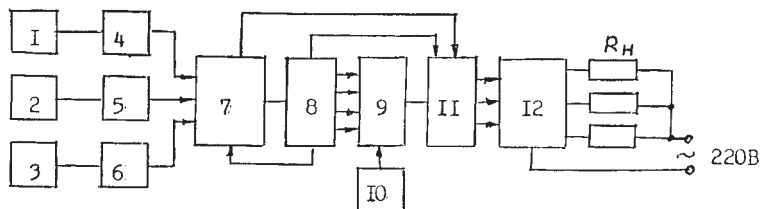
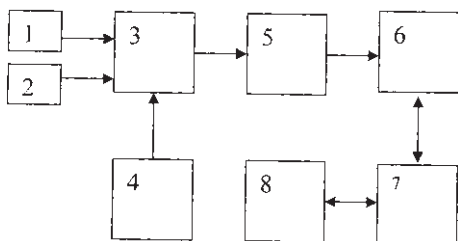


Рис. 3.3. Структурная схема термостата: 1—3 — термопары; 4—6 — усилители; 7 — коммутатор; 8 — цифровольтметр; 9 — устройство сравнения; 10 — установочный блок; 11 — распределитель каналов; 12 — переключатель нагрузок.

Рис. 3.4. Структурная схема измерительной системы установки: 1 и 2 — термосопротивления; 3 — мост; 4 — стабилизатор тока; 5 — усилитель; 6 — цифровой вольтметр; 7 — модуль связи с ЭВМ; 8 — ЭВМ



смеси в измерительной ячейке. Структурная схема измерительной системы приведена на рис. 3.4. Разность напряжений двух включенных в мостовую схему чувствительных элементов через усилитель Ф8024-С4 поступает на цифровой вольтметр Ф30 и регистрируется в ЭВМ.

Для автоматического управления работой клапанов в установке используется подключенный к ЭВМ модуль управления, который через блок коммутации обеспечивает открытие клапанов.

Блок коммутации, структурная схема которого показана на рис. 3.5, содержит: блок питания 1, управляемые ключи 2 и 3, электромагниты 4 и 5 клапанов верхнего и нижнего баллонов (сосудов), блоки 6 и 7 программного и ручного управления ключами, блок 8 индикации состояния ключей.

Электрическая схема управляемых ключей 2 и 3 выполнена так, что при включении блока питания 1 ключи остаются закрытыми до поступления на них управляющего сигнала из блока 6 или из блока 7. Такой сигнал может поступить при наличии сигнала из блока 8 о состоянии ключей и готовности их к работе. При поступлении на ключи 2 и 3 сигнала (из блока 6 или 7) последние открываются, и напряжение питания из блока 1 поступает на электромагниты 4 и 5, которые открывают клапаны верхнего и нижнего баллонов.

Управление ключами оператор может осуществлять вручную с помощью блока 7 или автоматически по сигналу из ЭВМ через блок 6. Кроме того, возможно также раздельное и одновременное открывание ключей 2 и 3, что необходимо на подготовительных операциях и для запуска процесса термодиффузии.

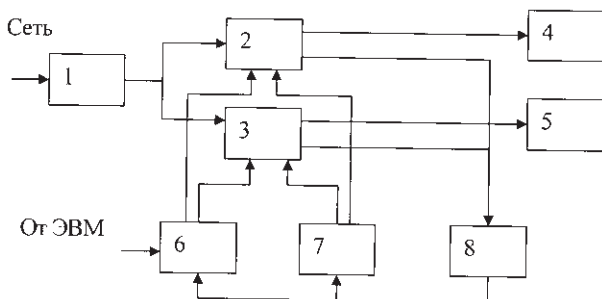


Рис. 3.5. Структурная схема блока коммутации: 1 — блок питания, 2, 3 — управляемые ключи, 4, 5 — электромагниты клапанов верхнего и нижнего баллонов, 6, 7 — блоки программного и ручного управления ключами, 8 — блок индикации состояния ключей.

Газовые смеси, предназначенные для исследования,готавливались при комнатной температуре в стандартных баллонах по методу парциального давления с последующим анализом их состава на масс-спектрометре типа MX1321A.

Анализ изменения состава смеси в процессе эксперимента проводился по методу катарометра. В качестве чувствительных элементов катарометра использовались два платиновых проволочных сопротивления в виде спирали (диаметр спирали равен $0,3 \pm 0,1$ мм), изготовленных из материала Пл 3Т—0,02 ГОСТ 21007—75. При 20 °С чувствительные элементы имели следующие сопротивления: 20,446 Ом и 20,452 Ом.

Для уменьшения влияния окружающей среды на изменение сопротивления измерительные элементы содержались в остеклованной оболочке.

3.2. Методика определения термодиффузионных характеристик и коэффициента взаимной диффузии бинарных газовых смесей

Перед началом эксперимента для исследуемой смеси проводилась градуировка чувствительного элемента, т. е. определялась зависимость напряжения U -чувствительного элемента от концентрации $x_{\text{тяж}}$ тяжелого компонента сме-

си. Эта зависимость в большинстве случаев с хорошей точностью аппроксимировалась полиномом

$$U = a + bx_{\text{тяж}} + cx_{\text{тяж}}^2. \quad (3.1)$$

Эксперимент начинался с термостатирования баллонов термодиффузионного аппарата, вакуумирования их до давления порядка $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и запуска исследуемой смеси в аппарат до требуемого давления. После этого клапанами 4 и 5 (см. рис. 3.2) перекрывались концы соединительной трубки 3 и нижний баллон вновь вакуумировался, а затем заполнялся заново исследуемой смесью при том же давлении.

По истечении некоторого времени, достаточного для прогрева исследуемой смеси, открывались одновременно оба клапана, перекрывающие соединительную трубку, и регистрировалось изменение напряжения U во времени t . Максимальное время регистрации зависимости $U(t)$ задавалось равным примерно пятикратному расчетному значению времени релаксации τ для исследуемой смеси.

Поскольку приближение к установившемуся состоянию происходит по экспоненциальному закону [120]

$$U(t) \equiv U_t = U_{\infty} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right),$$

то на основании измеренных значений напряжения U_{∞} в установившемся состоянии (т. е. при $t \gg \tau$) можно определить время релаксации τ по соотношению

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\ln U_{\infty} - \ln(U_{\infty} - U_t)}{t}. \quad (3.2)$$

Коэффициент взаимной диффузии D_{12} бинарных газовых смесей рассчитывался по найденному значению времени релаксации с помощью соотношения [120]:

$$D_{12} = \frac{T_1^2}{\tau} V_1 V_2 \left(\frac{V_1}{T_1} + \frac{V_2}{T_2} \right)^{-1} \frac{L}{A \Delta T} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right), \quad (3.3)$$

где L и A — соответственно длина и площадь поперечного сечения соединительной трубки.

Величина термодиффузионного разделения смеси определялась по формуле (2.11)

$$S = s \left(1 + \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} + \Delta \right).$$

Наблюдаемое изменение состава смеси s рассчитывалось на основе полиномиальной зависимости (3.1):

$$s = \frac{U_\infty}{\partial U / \partial x_{\text{тяж}}} = \frac{U_\infty}{b + 2cx_{\text{тяж}}}. \quad (3.4)$$

Величина Δ , входящая в расчетную формулу для термодиффузионного разделения, представляет собой поправочный член для газовой среды в соединительной трубке. Как показали расчеты по формуле (2.12), при перепаде температур в соединительной трубке, равном 80—100 град, поправка Δ для рассматриваемого устройства не превышала 0,5% от значения разделения S .

Фактор термодиффузии исследуемой смеси определялся по опытным значениям разделения по формуле

$$\alpha_T = \frac{S}{x_{\text{тяж}} x_{\text{легк}} \ln(T_2/T_1)}, \quad (3.5)$$

где $x_{\text{легк}} = 1 - x_{\text{тяж}}$.

3.3. Калибровка измерительного аппарата

Для калибровки термодиффузионного устройства использовалась наиболее хорошо исследованная различными авторами смесь He—Ar эквимольярной концентрации.

Градуировка чувствительного элемента катарометра проводилась для чистых газов (He, Ar) и для пяти вариантов состава смеси He—Ar при давлении $p = 0,1$ МПа и температуре нижнего баллона $T_1 = 291,4$ К (табл. 3.1). В результате обработки методом наименьших квадратов

экспериментальной зависимости напряжения чувствительного элемента от концентрации аргона получен полином в виде (3.1): $U_{\text{усредн}} = 0,05298x_{\text{Ar}} - 0,02376x_{\text{Ar}}^2$. Как видно из табл. 3.1, отклонение экспериментальных точек от усредняющей кривой не превысило $\pm 0,43\%$.

Таблица 3.1. Сравнение экспериментальных ($U_{\text{эксп}}$) и усредненных ($U_{\text{усредн}}$) градуировочных значений напряжения для смеси He—Ag при $p = 0,1$ МПа и $T_1 = 291,4$ К. $\delta = (U_{\text{эксп}} - U_{\text{усредн}})/U_{\text{усредн}}$

x_{Ar}	$U_{\text{эксп}} \cdot 10^3$, В	$U_{\text{усредн}} \cdot 10^3$, В	δ , %
0,20	9,680	9,646	0,35
0,25	11,810	11,760	0,43
0,40	17,438	17,390	0,27
0,50	20,551	20,550	0,00
0,75	26,280	26,370	-0,34

На рис. 3.6 в качестве примера показаны экспериментальные зависимости напряжения моста от времени термодиффузионного разделения смеси He—Ag эквимольной концентрации при $p = 0,1$ МПа и средней температуре $T = 321$ К, а также смеси Ar—CO с концентрацией компонентов, близкой к эквимольной ($x_{\text{Ar}} = 0,4996$), при $p = 0,05$ МПа и различных температурах.

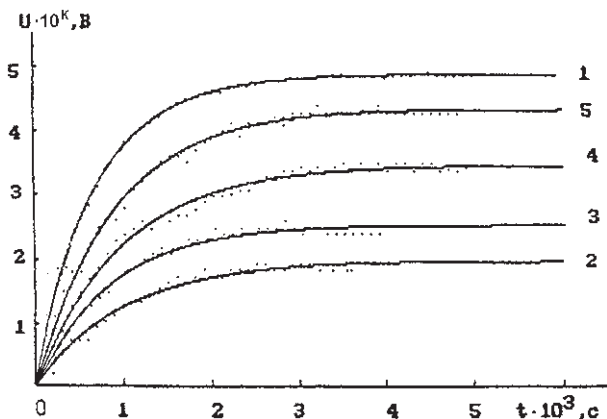


Рис. 3.6. Зависимость напряжения U моста от времени t термодиффузионного разделения смесей: 1 — He—Ar ($\kappa = 3$) для $x_{\text{Ar}} = 0,5$ при $T = 321$ К; 2, 3, 4, 5 — Ar—CO ($\kappa = 5$) для $x_{\text{Ar}} = 0,4996$ соответственно при $T = 316,5, 319, 329,6, 352$.

Для составления смесей применялись газы следующей чистоты: гелий высокой чистоты (99,993% He), аргон чистый марки А (99,96% Ar) и окись углерода (98% CO).

В табл. 3.2 приведены опытные данные о термодиффузионном разделении, факторе термодиффузии и коэффициенте взаимной диффузии эквимольной смеси He—Ar, отнесенные к средней логарифмической температуре (2.22), а также значения времени релаксации. Приведенные экспериментальные данные представляют собой усредненные значения, полученные по результатам трех-пяти экспериментов.

Таблица 3.2. Экспериментальные значения термодиффузионных характеристик (S , α_T), коэффициента D_{12} и времени релаксации τ смеси He—Ar ($x_{Ar} = 0,5$) при $p = 0,1$ МПа в зависимости от температуры Брауна T_{cp} .

T_1 , К	T_2 , К	T_{cp} , К	S , %	α_T	τ , с	D_{12} , см ² /с
291,4	325	307	1,006	0,369	583	0,759
	354	321	1,815	0,373	570	0,809
	394	337	2,895	0,384	556	0,869
291,8	404	342	3,163	0,389	553	0,887

Погрешность определения фактора термодиффузии α_T для смеси He—Ar оценена нами величиной 2%. Погрешность опытных значений коэффициента взаимной диффузии D_{12} этой же смеси составляет не более 5—6%. При расчете погрешностей принята доверительная вероятность 0,95.

На рис. 3.7 приведена температурная зависимость фактора термодиффузии эквимольной смеси He—Ar по имеющимся в литературе экспериментальным данным [152—154], обобщенным значениям [39] и измеренным нами значениям α_T [137] на описанной выше установке. На рис. 3.8 показана аналогичная зависимость коэффициента взаимной диффузии той же смеси по опытным данным [151, 155, 158], обобщенным данным [39] и измеренным нами значениям D_{12} [137]. Как видно из графиков, в пределах погрешностей, оцененных для наших результатов, наблюдается их хорошее согласие во всем исследованном интервале температур с данными других авторов. Это свидетельствует о способности представленного нами устройства получать достоверные данные о диффузионных и термодиффузионных свойствах газовых смесей.

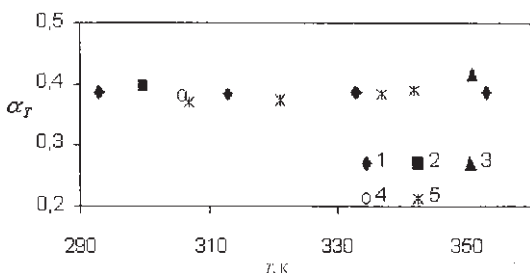


Рис. 3.7. Температурная зависимость фактора термодиффузии α_T смеси He—Ar ($x_{Ar} = 0,5$): 1 — Кестин и др. [39]; 2 — Тренгоф и др. [152]; 3 — Хирли и др. [153]; 4 — Арора и др. [154]; 5 — наши данные [137]

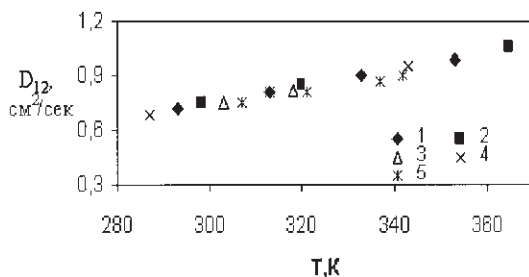


Рис. 3.8. Температурная зависимость D_{12} смеси He—Ar ($x_{Ar} = 0,5$) по данным: 1 — Кестин и др. [39]; 2 — Солоницын и др. [151]; 3 — Варгафтик [158]; 4 — Ивакин и др. [155]; 5 — наши данные [137]

3.4. Результаты экспериментального исследования характеристик термодиффузии бинарных смесей

В табл. 3.3—3.7 приведены экспериментальные данные о факторе термодиффузии и коэффициенте взаимной диффузии ряда бинарных газовых смесей, полученные в лаборатории теплофизики ИТМО НАН Беларуси на двухбаллонном измерительном устройстве по описанной выше методике. Результаты более ранних исследований α_T , выполненных на двух установках, реализующих двухбаллонный метод, приведены в табл. 1—7 приложения 5.

Таблица 3.3. Экспериментальные результаты температурной зависимости α_T и D_{12} смеси Ag—CO для различных концентраций при $p = 0,05$ Мпа [137]

x_{Ag}	T_1, K	T_2, K	T_{cp}, K	α_T	$D_{12}, cm^2 \cdot s^{-1}$
0,2655	294,6	340,7	316,5	0,066	0,419
	295,3	347,0	319,8	0,067	0,428
	294,8	370,0	329,6	0,068	0,455
	294,6	390,0	337,9	0,067	0,480
	294,5	424,0	351,4	0,071	0,518
0,4996	294,6	340,7	316,5	0,063	0,419
	295,3	347,0	319,8	0,064	0,431
	294,9	370,0	329,6	0,065	0,459
	294,9	390,0	338,0	0,066	0,485
	294,9	424,0	351,7	0,068	0,525
0,7633	294,6	340,7	316,5	0,065	0,424
	295,3	347,0	319,8	0,066	0,437
	294,7	370,0	329,5	0,066	0,465
	294,6	390,0	337,9	0,065	0,505
	294,9	424,0	351,7	0,066	0,528

Таблица 3.4. Коэффициенты b_i полинома $\alpha_T = b_1 + b_2T + b_3T^2$ и d_i полинома $D_{12} = d_1 + d_2T + d_3T^2$ смеси Ag—CO [137]

x_1	$\frac{b_1}{d_1}$	$\frac{b_2 \cdot 10^3}{d_2 \cdot 10^2}$	$\frac{b_3 \cdot 10^6}{d_3 \cdot 10^5}$	$\delta, \%$
0,2655	$\frac{0,4090}{-0,8547}$	$\frac{-2,1606}{0,5162}$	$\frac{3,4078}{-0,3587}$	$\frac{\pm 1,5}{\pm 0,2}$
0,4996	$\frac{0,0355}{-0,8246}$	$\frac{0,0490}{0,4821}$	$\frac{0,1231}{-0,2804}$	$\frac{\pm 0,1}{\pm 0,2}$
0,7633	$\frac{0,1050}{-2,1501}$	$\frac{0,2454}{1,2850}$	$\frac{0,3809}{-1,4887}$	$\frac{\pm 1,5}{\pm 0,5}$

Погрешность определения α_T не превышает $\pm (5-7)\%$, $D_{12} \pm (6-8)\%$.

Таблица 3.5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T бинарных газовых смесей в зависимости от состава (концентрации тяжелого компонента) и температуры при $p = 0,05$ МПа (0,5 атм)

Смесь	x_1	T_1 , К	T_2 , К	T_{cp} , К	α_T	Литература
He—CO	0,2667	294,0	322,0	307,8	0,422	[159]
	0,5040				0,343	
	0,7612				0,287	
	0,2667	294,0	345,0	318,8	0,432	
	0,5040				0,343	
	0,7612				0,290	
	0,2667	294,0	373,0	331,9	0,446	
	0,5040				0,344	
	0,7612				0,292	
	0,2667	297,0	397,0	344,6	0,454	
	0,5040				0,343	
	0,7612				0,294	
	0,2667	299,0	419,0	355,6	0,459	
	0,5040				0,344	
	0,7612				0,295	
He—CH ₄	0,145	291,3	346,5	317,3	0,491	[160]
	0,188	291,3	346,5	317,3	0,455	
	0,503	291,4	346,5	317,4	0,325	
			369,0	327,2	0,317	
			424,0	349,5	0,300	
	0,793	291,4	346,5	317,4	0,249	
	0,846	291,3	346,5	317,3	0,248	
CO—CO ₂	0,31	291,7	349,7	319,0	0,055	[161]
	0,5	291,7	349,7	319,0	0,058	
			368,0	327,0	0,060	
			395,5	338,4	0,064	
	0,75	291,7	349,7	319,0	0,057	

Погрешность определения α_T составляет для смеси He—CO $\pm 3,4\%$, для He—CH₄ $\pm (2-4)\%$, для CO, CO₂ $\pm 3,3\%$.

Таблица 3.6. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T гелий-фреоновых смесей ($p = 0,1$ Мпа) и коэффициенты полинома

$$\alpha_T^{-1} = C_0 + C_1 x_1 \text{ [162]}$$

Смесь	T ₁ , K	T ₂ , K	T _{ср} , K	x ₁ [*]	α_T	C ₀	C ₁	$\delta, \%$
He—R152A	294	322	307,6	0,25	0,822	0,5259	2,5794	$\pm 3,3$
				0,5	0,580			
				0,75	0,399			
		345	318,1	0,25	0,765	0,6252	2,5536	$\pm 3,2$
				0,5	0,551			
				0,75	0,387			
		373	330,4	0,25	0,730	0,6621	2,6511	$\pm 3,2$
				0,5	0,527			
				0,75	0,371			
		397	340,4	0,25	0,711	0,7388	2,5925	$\pm 1,3$
				0,5	0,501			
				0,75	0,370			
He—R134A	294,8	322	308,0	0,25	0,673	0,8204	2,5223	$\pm 2,3$
				0,5	0,497			
				0,75	0,364			
		345	318,6	0,25	0,806	0,7631	1,9434	$\pm 0,6$
				0,5	0,571			
				0,75	0,452			
		373	330,8	0,25	0,711	0,9653	1,7222	$\pm 0,8$
				0,5	0,554			
				0,75	0,441			
		397	340,8	0,25	0,660	1,1224	1,5464	$\pm 0,4$
				0,5	0,531			
				0,75	0,437			
		419	349,7	0,25	0,605	1,3466	1,2500	$\pm 0,4$
				0,5	0,504			
				0,75	0,439			
				0,25	0,562	1,5160	1,0390	$\pm 0,2$
				0,5	0,493			
				0,75	0,435			

x_1^* — концентрация фреона.

Таблица 3.7. Коэффициенты b_i полинома $D_{12} = b_0 + b_1 T + b_2 T^2$

Смесь	$X_{\text{пара}}$	$b_0, 10$	$b_1, 10^3$	$b_2, 10^6$	$\delta, \%$
He—R152A	0,25	0,2563	0,6786	2,4439	$\pm 0,2$
	0,5	0,2490	0,6380	2,6368	$\pm 0,2$
	0,75	4,8572	-2,2480	7,1636	$\pm 0,3$
He—R134A	0,25	2,1367	0,1079	2,1965	$\pm 0,5$
	0,5	-4,4176	4,0056	-3,4846	$\pm 0,2$
	0,75	-9,7126	7,1368	-8,0132	$\pm 0,2$

Погрешность определения для α_T составляет $\pm (4-6)\%$, для $D_{12} \pm (5-8)\%$.

Характеристики чистых газов:

He — 99,993% He; фреон R152A — с содержанием основного вещества 99,96%; фреон R134A — с содержанием основного вещества 99,9%.

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИФфуЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ*

К настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе накоплено большое количество опытных данных о термодиффузионных характеристиках газовых смесей. Однако имеющиеся экспериментальные массивы данных и результаты их обобщения не в состоянии исчерпывающим образом решить задачу обеспечения достоверной информацией о свойствах смесей, так как запросы практики сложно удовлетворить ввиду неограниченности возможных сочетаний параметров состояния газовых смесей: температуры, давления, концентраций компонентов. Нередко на практике приходится иметь дело с необходимостью определения свойств смесей при параметрах, выходящих за пределы значений, при которых выполнены экспериментальные исследования, или вообще с недостаточными изученными свойствами систем. Поэтому для практики очень важно располагать методами предсказания свойств смесей по неполным или косвенным опытным данным.

Поскольку в настоящее время не существует достаточно надежного теоретического метода расчета термодиффузионных характеристик, применительно к смесям газов различного типа (смесей одноатомных газов, смесей многоатомных газов, смесей газов, содержащих полярный компонент), весьма полезным является получение каких-либо простых эмпирических и полуэмпирических зависимостей, пригодных для определения термодиффузионных свойств смесей с достаточной степенью точности для различных технических приложений.

В данной главе рассматривается ряд методов, позволяющих рассчитывать и прогнозировать термодиффузионные свойства газовых смесей при ограниченном объеме данных о веществе.

* Исследования, результаты которых изложены в главе, выполнены по проекту Ф06Р-067 Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь.

4.1. Обзор методов, имеющихся в литературе*

В работе А. Ф. Богатырева, Н. Д. Косова, Е. Е. Маклецов [163] на основе элементарно-кинетических представлений, развитых Валлеем и Винтером [44] и Ларанжейрой [46—48], получено следующее полуэмпирическое соотношение для расчета термодиффузионного разделения бинарных газовых смесей

$$\Delta c = \frac{2c_1^0 (z^k - 1)}{z^k + 1}, \quad (4.1)$$

где $c_1^{(0)}$ — начальная массовая концентрация легкого компонента в смеси.

Показатель степени k в формуле (4.1) выражается через массы молекул легкого (m_1) и тяжелого (m_2) компонентов:

$$k = (b - 1)^{-1}; \quad b = \sqrt{m_2/m_1},$$

а величина z является корнем уравнения

$$z^{2k+1} + d_1 z^{k+1} - d_2 z^k - d_3 = 0. \quad (4.2)$$

Здесь

$$d_1 = (1 - 2c_1^{(0)}), \quad d_2 = \left[(T_2/T_1)^{1-a/2} \right] (1 - 2c_1^{(0)}), \\ d_3 = \left[(T_2/T_1)^{1-a/2} \right]^{1/k},$$

где T_1 и T_2 — температуры соответственно холодной и горячей областей термодиффузионного аппарата.

Эмпирический коэффициент a , входящий в выражения для величин d_2 и d_3 , является линейной функцией концентрации легкого компонента и практически не зависит от температуры:

* В математическом описании методов сохранены обозначения, принятые их авторами.

$$a = Ac_1^{(0)} + B, \quad (4.3)$$

В табл. 4.1 приведены значения постоянных A и B , определенные авторами [163] по экспериментальным данным для ряда газовых смесей. В принципе для нахождения величины a в случае произвольной газовой смеси требуется всего два экспериментальных значения разделения этой смеси, полученные для двух разных концентраций $c_1^{(0)}$ в любом интервале температур, причем это условие выполняется, согласно [163], для широкого класса газообразных веществ.

Таблица 4.1. Постоянные A и B для вычисления величины a по формуле (4.3) для различных газовых смесей

Смесь	T_1, K	T_2, K	A	B
H_2-O_2	102—242	290	—	$1,545 \pm 0,063$
H_2-CO_2	283	373	$-0,00015 \pm 0,00058$	$1,509 \pm 0,023$
H_2-N_2	282—284	324—547	$-0,00046 \pm 0,00102$	$1,465 \pm 0,033$
$CO-CO_2$	283	373	$-0,00229 \pm 0,00119$	$1,576 \pm 0,0502$
$CO-N_2O$	283	373	$-0,00030 \pm 0,00202$	$1,555 \pm 0,104$
O_2-CO_2	66—233	284—293	$0,00102 \pm 0,00107$	$1,242 \pm 0,061$
O_2-N_2O	288	373	$-0,00077 \pm 0,00165$	$1,328 \pm 0,083$
H_2-CO	283	373	$0,00229 \pm 0,00098$	$1,539 \pm 0,067$
H_2-D_2	288	373	$0,00213 \pm 0,00050$	$0,898 \pm 0,027$
N_2-CO_2	288	373	$-0,00228 \pm 0,00050$	$1,587 \pm 0,020$
$He-Xe$	288	373	$-0,00128 \pm 0,00240$	$1,500 \pm 0,017$
$He-Ne$	288	373	$0,00212 \pm 0,00099$	$0,876 \pm 0,042$
$He-Kr$	288	373	$0,00140 \pm 0,00063$	$1,307 \pm 0,034$
$Ne-Ar$	288	373	$-0,00372 \pm 0,00041$	$1,113 \pm 0,023$
$Ne-Kr$	288	373	$0,00161 \pm 0,00015$	$1,319 \pm 0,056$
$Ne-Xe$	288	373	$0,00248 \pm 0,00044$	$1,576 \pm 0,021$
$Ar-Kr$	288	373	$-0,00207 \pm 0,00016$	$1,800 \pm 0,079$
$Ar-Xe$	288	373	—	$1,756 \pm 0,025$

Методика расчета. Определив для требуемой пары газов величину a с помощью данных табл. 4.1 или из экспериментальных значений разделения рассматриваемой смеси в каком-либо интервале температур, можно рассчитать зна-

чение термодиффузионного разделения для интересующего состава смеси в любом другом интервале температур. Для этого по заданным значениям $c_1^{(0)}$, T_1 , T_2 , m_1 и m_2 вычисляются величины k , d_1 , d_2 , d_3 , затем решением уравнения (4.2) определяется неизвестная z и по формуле (4.1) рассчитывается искомое значение разделения Δs .

Усмановым и Бережным в работе [164] проведено обобщение большого количества экспериментальных данных о термодиффузионном разделении различных газовых смесей и предложен метод определения термодиффузионного разделения, основанный на принципе подобия (принципе соответственных состояний) процессов молекулярного переноса.

Согласно этим представлениям приведенная величина термодиффузионного разделения любой интересующей газовой смеси является функцией безразмерной разности энтропии:

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}} = \Phi\left(\frac{S_1 - S_2}{R}\right), \quad (4.4)$$

где $\Delta\lambda$ — разделение смеси, соответствующее изменению ее энтропии от значения S_1 до S_2 ; S_1 и S_2 — молярные значения энтропии смеси соответственно при температурах T_1 и T_2 в стационарном состоянии (после процесса разделения); $\Delta\lambda_{\Delta S}$ — величина масштабного разделения смеси, т. е. разделения, соответствующего изменению энтропии ΔS , отсчитанному от постоянного начального значения S_1 .

Методика обобщения экспериментальных данных в работе [164] заключалась в следующем. Был создан рабочий массив данных о термодиффузионном разделении $\Delta\lambda$ различных смесей. Значения энтропии смесей в соответствующих «горячих» (S_1) и «холодных» (S_2) частях приборов рассчитывались по известным значениям температур (T_1 и T_2) и концентраций компонентов смесей.

Вообще говоря, для определения величины масштабного разделения $\Delta\lambda_{\Delta S}$ необходимо было бы располагать для каждой смеси опытами, в которых энтропии S_1 и S_2

имели бы одну и ту же величину. Однако имеющиеся опытные данные не позволяли выбрать необходимое для целей обобщения постоянное начало отсчета S_1 для всех рассматриваемых смесей, поскольку при постановке экспериментов подобное требование не выдвигалось и, соответственно, не выполнялось. Вследствие этого значение энтропии S_1 при переходе от одной смеси к другой колебалось в определенном диапазоне.

Поэтому для имеющейся реальной ситуации необходимо было учитывать зависимость $\Delta\lambda_{\Delta S}$ от пределов изменения энтропии S_1 и S_2 , и величина масштабного разделения $\Delta\lambda_{\Delta S}$ определялась с помощью соотношения

$$\Delta\lambda_{\Delta S} = \frac{\Delta\lambda}{S_1 - S_2}.$$

С этой целью для каждой смеси строилась зависимость $\Delta\lambda_{\Delta S}$ от относительного изменения температуры $\delta T = \frac{T_1 - T_2}{T}$, где T — постоянная температура какой-либо из областей прибора: «горячей» или «холодной» — в зависимости от условий постановки опыта.

В большинстве случаев величина $\Delta\lambda_{\Delta S}$ не зависела от разности температур. Для некоторых смесей, преимущественно при низких температурах, зависимость между масштабным разделением и относительным изменением температуры имела прямолинейный характер. В последнем случае величина $\Delta\lambda_{\Delta S}$ определялась графическим путем.

В рамках зависимости (4.4) было проведено обобщение для более чем ста бинарных смесей одноатомных, двухатомных и многоатомных газов. Результаты обобщения экспериментальных данных показали, что опытные данные с погрешностью, не превышающей 3—4%, описываются уравнением прямой

$$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{\Delta S}} = 1,986 \frac{S_1 - S_2}{R}. \quad (4.5)$$

Дж. Кестин и др. в работе [39] при исследовании свойств переноса использовали принцип теории подобия

с позиций молекулярно-кинетической теории, которая базируется на знании потенциала межмолекулярного взаимодействия и допущении о том, что молекулы инертных газов взаимодействуют друг с другом по одному и тому же закону. Потенциалы взаимодействия для различных газов отличаются только численным значением силовых констант и могут быть сведены к некоторой универсальной двухпараметрической функции [166, 167]

$$\frac{u}{\varepsilon} = f\left(\frac{r}{\sigma}\right), \quad (4.6)$$

где потенциальные параметры — скалярные величины ε и σ — являются силовыми постоянными, характеризующими взаимодействие молекул конкретного газа; σ — кинетический диаметр молекулы (характеристическое расстояние); ε — глубина потенциальной ямы (характеристическая энергия). Последняя обычно выражается в виде отношения $\frac{\varepsilon}{k}$, имеющего размерность температуры, где k — постоянная Больцмана.

Однако, как показали исследования авторов [39, 168], в областях достаточно низких или высоких температур двухпараметрическая функция не в состоянии описать экспериментальные данные о свойствах инертных газов. Поэтому Найфари, Мэзон и Кестин [39, 168] разделили область приведенных температур T^* на три интервала: $T^* < 1,2$, $1,2 < T^* < 10$, $T^* > 10$ и ввели в качестве дополнительного параметра приведенный дисперсионный коэффициент $C_6^* = C_6 / \varepsilon \sigma^6$ для интервала малых значений T^* ($T^* < 1,2$), а также два дополнительных параметра $\rho^* = \rho / \sigma$, $V_0^* = V_0 / \varepsilon$ для интервала $T^* > 10$. Здесь ρ и V_0 являются масштабными факторами для степени отталкивания в выражении потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Таким образом, увеличив число силовых параметров до пяти, авторы [39, 168] построили единый потенциал

взаимодействия одноатомных газов, позволяющий при расчете свойств расширить температурный диапазон от 0 К до границы ионизации каждого газа:

$$\frac{u}{\varepsilon} = f(r/\sigma, C_6^*, \rho^*, V_0^*). \quad (4.7)$$

С помощью потенциальной функции (4.7), для которой были определены соответствующие параметры каждого из инертных газов, авторами [39] были рассчитаны по теории Чепмена—Энскога значения фактора термодиффузии α_T всех бинарных смесей, образуемых из He, Ne, Ar, Kr и Xe, в широком диапазоне температур: от 50 К до 3000 °С. Эти данные были затем обработаны в рамках теории подобия с помощью соотношения

$$\alpha_R = \alpha_T \left[\frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{x_1^2 Q_1 + x_2^2 Q_2 + x_1 x_2 Q_{12}} \right]^{-1} = (6C_{12}^* - 5)(1 + \kappa_2), \quad (4.8)$$

где C_{12}^* — комплекс приведенных интегралов столкновения для принятого закона силы взаимодействия, κ_2 — поправка на высшее приближение теории Чепмена—Энскога.

Выражение в квадратных скобках соответствует значению α_T , рассчитанному для модели твердых сфер.

Полученные в результате обработки теоретические значения α_T сравнивались с тщательно отобранными по точности экспериментальными данными и после ряда уточнений были представлены в [39] для смесей с концентрациями тяжелого компонента $x_2 = 0,25, 0,5, 0,75$ в виде табличных значений в двух областях температур: 50—300 К и 0—3000 °С.

В работе **В. Тейлора** [165] приведены экспериментальные данные о факторе термодиффузии десяти смесей инертных газов, которые были получены методом разделительных «качелей» в широком диапазоне температур (200—800 К) и концентраций компонентов смесей, а также результаты их обобщения.

Обработка температурной зависимости α_T для смесей с эквимолярной концентрацией компонентов проведена

в [165] методом наименьших квадратов с помощью полинома

$$\alpha_T = \sum_{i=-4}^{i=4} C_i T^i, \quad (4.9)$$

где T — средняя температура, определяемая по формуле Брауна [116]. Коэффициенты полинома

$$\alpha_T = A + B/T^{1/2} + C/T, \quad (4.10)$$

полученные в работе [165], приведены в табл. 4.2. Для смесей, составленных из тяжелых (Ar—Kr, Ar—Xe, Kr—Xe) и легких (He—Ne) газов, погрешность описания фактора термодиффузии полиномом (4.10) превысила 11%, а для остальных смесей эта погрешность составила 2—8%.

Таблица 4.2. Коэффициенты полинома (4.10), обобщающего температурную зависимость фактора термодиффузии эквимолярных смесей инертных газов по опытным данным [165] $\delta = (a_{T(\text{опыт})} - a_{T(\text{об})}) / a_{T(\text{об})}$

Смесь газов	A	B	C	δ , %
He—Ne	0,02377	10,188	−80,62	11,6
He—Ar	0,2480	5,963	−58,15	7,6
He—Kr	0,3674	2,579	−26,52	4,7
He—Xe	0,5710	−4,734	8,19	2,2
Ne—Ar	0,1782	1,476	−26,79	4,9
Ne—Kr	0,3858	−0,8159	−20,31	7,6
Ne—Xe	0,6118	−7,635	37,22	7,4
Ar—Kr	0,4854	−10,76	61,90	26,8
Ar—Xe	0,7215	−17,52	111,1	12,0
Kr—Xe	0,3097	−7,780	49,69	16,9

Полином (4.9) был использован также в [169] при обработке опытных данных о факторе термодиффузии эквимолярных смесей Ne—CO₂ и Ar—CO₂, результатом которой являются следующие температурные зависимости:

$$\alpha_{T(\text{Ne-CO}_2)} = 0,23085 - 23,779/T - 0,20576 \cdot 10^{-7} T^2,$$

$$\alpha_{T(\text{Ar-CO}_2)} = 0,84684 \cdot 10^{-2} + 3,2805/T - 0,12918 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от результатов обобщения составляет 1,9% для смеси Ne—CO₂ и 7,3% для смеси Ar—CO₂.

Для обобщения концентрационной зависимости α_T смесей инертных газов использовался постулат Ларанжейры [46], согласно которому величина $1/\alpha_T$ линейно зависит от состава смеси:

$$1/\alpha_T = mx + b. \quad (4.11)$$

Замечания. Два первых из описанных выше методов расчета термодиффузионных характеристик в качестве необходимого условия предполагают наличие одного или двух опытных значений фактора α_T или разделения $\Delta\lambda$. При этом может возникнуть неопределенность в оценке достоверности используемых при расчетах опытных данных, полученных разными авторами и имеющих расхождение. В целом эти методы позволяют расширить температурный диапазон данных для исследованных систем, но непригодны для прогнозирования свойств ранее не исследованных смесей.

Табличные данные о факторе термодиффузии смесей инертных газов, относящиеся к температуре Цельсия, начиная с 1000 °С приведены в [39] с шагом 500 град и, по замечанию авторов работы [39], непригодны для интерполяции данных. В таблицах 1—3 приложения 6 даны значения α_T , рассчитанные* для концентраций легкого компонента смесей инертных газов $x_2 = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$ по методике [39] в интервале температур 100—3000 К для смесей, содержащих Ne, и в интервале 100—1000 К для остальных смесей. Использованные при расчетах значения потенциальных параметров газов, рекомендованные в работе [39], приведены в табл. 4 и 5 приложения 6.

* Расчет термодиффузионного фактора смесей проведен по методике [39] к. ф.-м. н. В. И. Алейниковой.

4.2. Обобщение экспериментальных данных о факторе термодиффузии в рамках теории подобия

Согласно принципу соответственных состояний, температурная зависимость коэффициентов переноса ряда газов или газовых смесей в безразмерной форме описывается формулой вида [63]

$$Y^* = Y / Y^I = f(T^*), \quad (4.12)$$

где Y — значение коэффициента переноса, а Y^I — параметр приведения, имеющий размерность величины Y . Параметр Y^I обычно составляется на основе критических параметров или каких-либо других молекулярных параметров газовой среды. Приведенная температура T^* может быть выражена различным образом, например, $T^* = T / T_{\text{кр}}$ или $T^* = Tk / \varepsilon$, где k — постоянная Больцмана.

Следуя выражению (4.12) и согласно [20], фактор термодиффузии в приведенной форме может быть записан следующим образом:

$$\alpha_T^* = \frac{\alpha_T}{\alpha_{T(\text{тв.сф})}} = f(T^*), \quad (4.13)$$

где $\alpha_{T(\text{тв.сф})}$ — теоретическое значение, рассчитанное с помощью потенциальной модели твердых сфер, а T^* — приведенная температура.

На основе соотношения (4.13) в лаборатории теплофизики ИТМО НАН Беларуси было проведено обобщение [170—173] опытных данных о факторе термодиффузии, полученных различными методами при $p \leq 0,1$ МПа, для следующих групп бинарных газовых систем:

- 1) смесей одноатомных газов, молекулы которых являются сферически симметричными,
- 2) смесей, содержащих многоатомные неполярные газы, молекулы которых не сильно отличаются от сферической симметрии,

3) смесей газов, содержащих полярных компонента, дипольный момент которых не превышает 1 Д,

4) смесей гелия с фреонами.

Проведенное в рамках принципа соответственных состояний обобщение экспериментальных данных позволило получить расчетные соотношения для фактора термодиффузии каждого типа смесей, с помощью которых можно определять фактор термодиффузии этих смесей в неисследованных экспериментально областях температуры и концентрации. Эти соотношения пригодны также для прогнозирования значений фактора термодиффузии неисследованных ранее смесей, поскольку для расчетов не требуется обязательное наличие опытных данных для конкретной интересующей смеси.

4.2.1. Смеси инертных газов

При обобщении опытных данных в рамках теории подобия в формуле (4.13) в качестве α_T использовались экспериментальные значения фактора термодиффузии газовых сред.

Массив экспериментальных значений α_T бинарных смесей одноатомных газов, подготовленный для обобщения, содержал 250 точек, полученных различными методами. В этот массив данных не были включены результаты измерений, имеющие аномальные температурные зависимости. Расхождения опытных данных разных авторов при погрешности измерений, оцененной в 1–6 %, составляли в среднем от 1 до 10%.

В табл. 4,3 для инертных газов указаны значения потенциальных параметров, которые использовались для определения приведенных переменных $T^* = Tk / \varepsilon_{12}$ и $\alpha_T^* = \alpha_{T(\text{эксп})} / \alpha_{T(\text{тв. сф})}$. Значения ε / k для чистых газов, заимствованные из [20], получены из данных о коэффициенте динамической вязкости для потенциальной модели Леннарда-Джонса. Диаметры столкновения $\sigma_{(\text{тв. сф})}$ компонентов смесей, необходимые для расчета $\alpha_{T(\text{тв. сф})}$, были определены из данных [174] о коэффициенте вязкости, полученных при 273 К.

**Таблица 4.3. Потенциальные параметры для различных газов:
ε/k (модель Леннарда—Джонса) и σ_(тв. сф) (твердые сферы)**

Газ	Силовые постоянные ^{1*)}		Газ	Силовые постоянные ^{2*)}	
	ε / k, К	σ _(тв. сф) , нм		ε / k, К	σ _(тв. сф) , нм
He	10,22	0,218	H ₂	33,3 38,0	0,273
Ne	35,7 27,5	0,260	N ₂	91,5 79,8	0,375
Ar	124,0 116,0	0,364	O ₂	113,0	0,361
Kr	190,0	0,416	CH ₄	137,0 144,0	0,419
Xe	229,0	0,486	CO ₂	190,0 213,0	0,462

*) Для Ne, Ar, H₂, N₂, CH₄ и CO₂ верхние значения параметра ε / k соответствуют интервалу температур 80—300 К, а нижние — интервалу 300—1000 К.

Потенциальные параметры смесей определялись из данных для чистых газов с помощью комбинационных правил

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}, \quad \varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2}. \quad (4.14)$$

Обработка приведенных экспериментальных данных о факторе термодиффузии α_T^* в зависимости от T^* проводилась методом наименьших квадратов с помощью полинома

$$\ln(\alpha_T^*)^{-1} = \sum_{i=1}^n C_i (\ln T^*)^{i-1}. \quad (4.15)$$

Из формул (4.13), (4.15) для расчета обобщенных значений фактора термодиффузии смесей α_T следует выражение

$$\alpha_T = \alpha_{T(\text{тв. сф})} \left\{ \exp \left[\sum_{i=1}^n C_i (\ln T^*)^{i-1} \right] \right\}^{-1}. \quad (4.16)$$

Величина фактора термодиффузии смесей, отвечающая модели твердых сфер, определялась по соотношениям, приведенным в [20]. Рассчитанные значения $\alpha_{T(\text{тв. сф})}$ сме-

сей также обрабатывались методом наименьших квадратов. Зависимости обратной величины $\alpha_{T(\text{тв. сф})}$ от концентрации легкого компонента x_1 смесей были аппроксимированы линейной функцией

$$\alpha_{T(\text{тв.сф})}^{-1} = a + bx_1, \quad (4.17)$$

коэффициенты которой приведены в табл. 4.4.

Таблица 4.4. Коэффициенты зависимости $\alpha_{T(\text{тв.сф})}^{-1} = a + bx_1$ для смесей одноатомных газов

Смесь газов	a	b	Смесь газов	a	b
He—Ne	2,2306	−0,8683	Ar—Kr	3,3531	−0,8196
He—Ar	2,0967	−1,3370	Ar—Xe	2,5327	−1,0913
He—Kr	2,0432	−1,4619	Ne—Kr	2,3617	−1,3230
He—Xe	2,0287	−1,5754	Ne—Xe	2,1849	−1,4684
Ar—Ne	3,5308	−1,4795	Kr—Xe	4,8915	−1,1780

Температурная зависимость величины $(\alpha_T^*)^{-1}$ в логарифмических координатах наилучшим образом была аппроксимирована полиномом (4.15) четвертой степени. С учетом (4.17) соотношение, обобщающее экспериментальные значения фактора термодиффузии смесей инертных газов в зависимости от приведенной температуры, имеет вид

$$\alpha_T = (a + bx_1)^{-1} / \exp[2,87802 - 2,75969 \ln T^* + 1,19411(\ln T^*)^2 - 0,220411(\ln T^*)^3 + 0,0149076(\ln T^*)^4]. \quad (4.18)$$

На рис. 4.1 показаны отклонения экспериментальных данных разных авторов от обобщающей кривой (4.18) в интервале температур 50—900 К. Видно, что разброс опытных данных, являющийся примерно симметричным относительно кривой (4.18), уменьшается с ростом температуры.

В качестве примера на рис. 4.2 представлены температурные зависимости α_T эквимоллярных смесей инертных газов (в области 50—1000 К), рассчитанные по уравнению

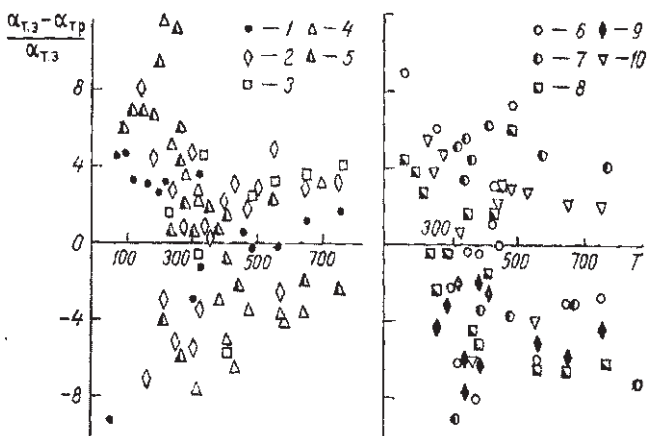


Рис. 4.1. Отклонение (в %) экспериментальных значений α_T , полученных различными авторами, от рассчитанных по уравнению (4.18) для смесей инертных газов: 1 — He—Ne; 2 — He—Ar; 3 — He—Kr; 4 — He—Xe; 5 — Ne—Ar; 6 — Ne—Kr; 7 — Ne—Xe; 8 — Ar—Kr; 9 — Ar—Xe; 10 — Kr—Xe

(4.18). Здесь же дано сравнение этих данных с экспериментальными данными различных авторов и обобщенными данными Дж. Кестина и др. [39]. Для смесей He—Ne, He—Ar, Ne—Ar результаты нашего обобщения согласуются с данными [39] в пределах 2—10% во всем рассматриваемом диапазоне температур, а для остальных смесей — при $T \geq 300\text{K}$.

С уменьшением температуры от 300 до 50K данные, рассчитанные по (4.18) отличается от результатов [39]. Для смесей легких газов (He и Ne) с тяжелыми (Kr и Xe) зависимость α_T от температуры имеет более крутой наклон, чем в случае данных [39]. Для смесей же тяжелых инертных газов (Ar—Kr, Ar—Xe, Kr—Xe) эта зависимость монотонно уменьшается, приближаясь к нулевому значению α_T при температуре ниже 50 K, в то время как данные [39] обнаруживают минимум при температуре около 200 K.

Следует отметить, что для большинства смесей инертных газов в литературе отсутствуют экспериментальные данные о факторе термодиффузии в области температур

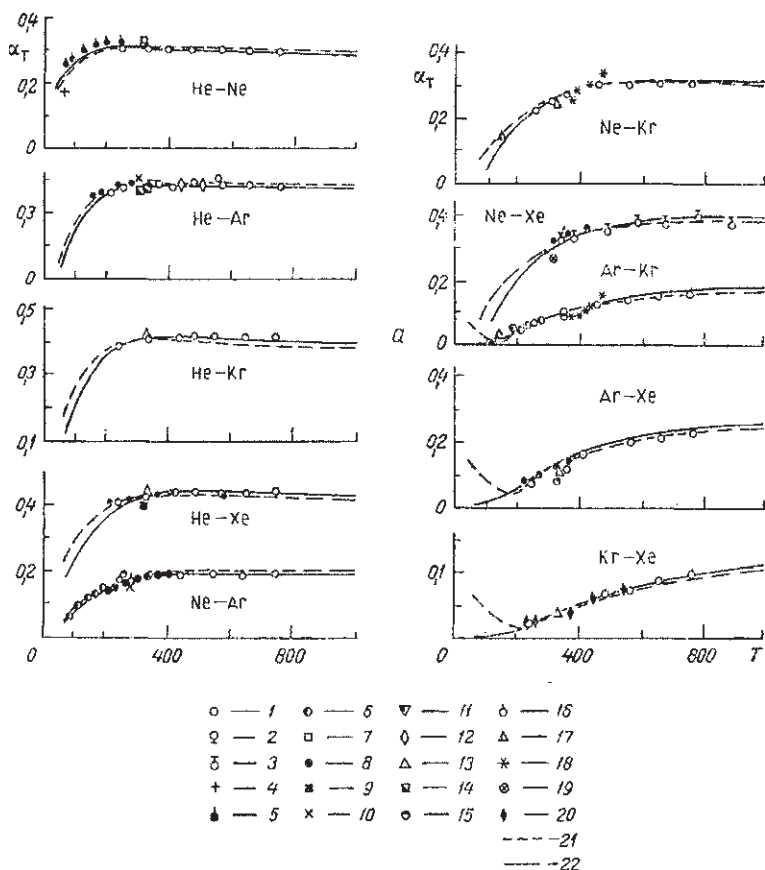


Рис. 4.2. Зависимость фактора термодиффузии α_T смесей инертных газов ($x_1 = x_2 = 0,5$) от температуры T , К. Экспериментальные данные: 1, 2 — [165], 3 — [175], 4 — [176], 5, 6 — [177], 7 — [178], 8 — [179], 9, 15 — [180], 10 — [152], 11 — [181], 12 — [50], 13 — [182], 14 — [134], 16 — [183], 17 — [135], 18 — [184], 19 — [185], 20 — [128]. Обобщающие кривые: 21 — [170], 22 — рассчитаны по уравнению (4.18)

ниже 150 К. Возможность наличия минимума у зависимости $\alpha_T(T)$ смесей тяжелых газов при низких температурах различные исследователи объясняют возникновением димеров в газовой среде при увеличении ее плотности, обусловленных тройными столкновениями молекул. Отсутствие подобного минимума в данных, рассчитанных

по (4.18) для смеси Аг—Кг, не является неожиданным, поскольку низкотемпературные экспериментальные значения α_T для этой смеси в обобщение не включались. В связи с этим применение расчетной формулы (4.18) для смесей инертных газов, не содержащих Не, должно быть ограничено температурой 200 К, ниже которой погрешности рассчитанных значений α_T будут, видимо, значительными.

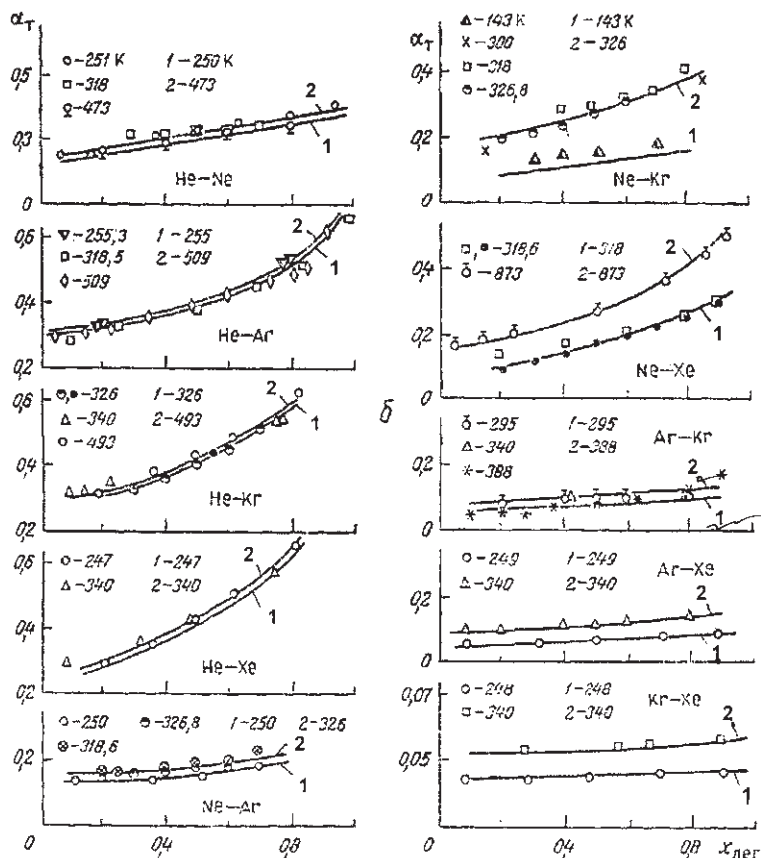


Рис. 4.3. Зависимость фактора термодиффузии α_T смесей инертных газов от концентрации. Обозначения экспериментальных данных 1 — 20 те же, что на рис. 4.2. Обобщающие кривые 1 и 2 рассчитаны по уравнению (4.18)

На рис. 4.3 приведены изотермические концентрационные зависимости фактора термодиффузии смесей инертных газов по данным нашего обобщения в сравнении с экспериментальными данными различных авторов.

В табл. 4.5 дано сравнение обобщенных значений (4.18) и литературных данных α_T для смесей со следовой концентрацией одного из компонентов, которые не были использованы при обобщении, а также для смесей изотопов инертных газов.

Таблица 4.5. Экспериментальные ($\alpha_{T(\text{эксп})}$) и обобщенные ($\alpha_{T(\text{об})}$) данные о факторе термодиффузии смесей инертных газов, а также смесей изотопов. $\delta = (\alpha_{T(\text{об})} - \alpha_{T(\text{эксп})}) / \alpha_{T(\text{об})}, \%$

Газовая смесь	T, К	$x_1^{*)}$	$\alpha_{T(\text{об})}$	$\alpha_{T(\text{эксп})}$	$\delta, \%$	Литература
Ne—Xe	311	0,987	0,580	0,601	−3,6	[186]
	311	0,01	0,204	0,225	−10,3	
	300	$x_2 \rightarrow 0$	0,59	0,57	3,4	[187]
	500	То же	0,73	0,65	11,0	
	700	То же	0,77	0,68	11,7	
Ar—Xe	300	$x_2 \rightarrow 0$	0,14	0,15	−6,4	[187]
	500	То же	0,26	0,26	0,0	
	700	То же	0,32	0,31	2,6	
^3He — ^4He	203	0,104	0,0716	0,0724	−1,1	[188]
		0,293	0,0720	0,0680	5,6	
		0,701	0,0733	0,0745	−1,6	
		0,893	0,0739	0,0719	2,7	
		136	0,500	0,0729	0,0696	4,5
	234	0,500	0,0708	0,0657	7,2	
	312	0,500	0,0696	0,0651	6,5	
	^{20}Ne — ^{22}Ne	214	0,101	0,0231	0,0225	2,6
215		0,500	0,0232	0,0220	5,1	
215		0,901	0,0234	0,0226	3,4	
274		0,502	0,0243	0,0229	5,8	
473		0,502	0,0247	0,0255	−3,1	
573		0,502	0,0244	0,0257	−5,3	
^{36}Ar — ^{40}Ar		216	0,103	0,0091	0,090	1,1
	216	0,500	0,0092	0,086	6,5	
	373	0,510	0,0188	0,0167	11,1	[191]
	473	0,504	0,0219	0,0211	3,7	
	573	0,527	0,0240	0,0238	0,8	
	673	0,527	0,0254	0,0258	−1,6	
	773	0,500	0,0269	0,0270	−0,4	
	873	0,510	0,0268	0,0282	−5,2	

Газовая смесь	T, K	$x_1^{*})$	$\alpha_{T(об)}$	$\alpha_{T(эсп)}$	$\delta, \%$	Литература
$^{78}Kr-^{86}Kr$	250	0,544	0,0052	0,0055	-5,8	[191]
	350	0,544	0,0094	0,0104	-10,6	
	450	0,544	0,0130	0,0133	-2,3	
	550	0,544	0,0160	0,0162	-1,3	
	650	0,544	0,0183	0,0179	2,2	
	750	0,545	0,0200	0,0207	-3,5	
	850	0,542	0,0214	0,0221	-3,3	
$^{124}Xe-^{136}Xe$	242	0,054	0,0026	0,0025	3,8	[195]
	348	0,134	0,0062	0,0062	0,0	
	448	0,188	0,0091	0,0087	4,4	
	640	0,273	0,0139	0,0126	9,3	
	747	0,333	0,0158	0,0154	2,5	
	850	0,348	0,0174	0,0161	7,5	

*) Концентрация легкого компонента

Значения $\alpha_{T(тв. сф)}$ при расчете смесей изотопов были определены, как и для смесей инертных газов, по соотношениям, рекомендуемым в [20]. В табл. 4.6 приведены коэффициенты полинома $\alpha_{T(тв. сф)}^{-1} = ax_1 + b$, где x_1 — концентрация легкого изотопа.

Таблица 4.6. Коэффициенты зависимости $\alpha_{T(тв. сф)}^{-1} = a + bx_1$
для смесей изотопов одноатомных газов

Смесь изотопов	a	b
$^3He-^4He$	-0,31133	7,81264
$^{20}Ne-^{22}Ne$	-0,20846	22,5202
$^{36}Ar-^{40}Ar$	-0,30005	20,4507
$^{78}Kr-^{86}Kr$	-0,30091	22,0422
$^{124}Xe-^{136}Xe$	-0,29854	23,2837

Наиболее существенная зависимость α_T от концентрации имеет место для смеси $^3He-^4He$. Для остальных смесей изотопов инертных газов можно в хорошем приближении использовать значение $\alpha_{T(тв. сф)}$ для концентрации 0.5.

Часто для определения $\alpha_{T(тв. сф)}$ для смесей тяжелых изотопов используют упрощенную формулу [5] $\alpha_{T(тв. сф)} = 0,89 (M_2 - M_1) / (M_2 + M_1)$, где индекс 1 относится к легкому

компоненту смеси. В ряде работ [190—192] величина $\alpha_{T(\text{тв. сф})}$ приравнивается просто к относительной разности молярных масс $(M_2 - M_1)/(M_2 + M_1)$. Однако использование этих упрощенных формул для $\alpha_{T(\text{тв. сф})}$ при расчете α_T смесей изотопов инертных газов по соотношению (4.18) приводит в первом случае к занижению фактора термодиффузии, а во втором случае — к завышению примерно на 2—5%.

Итак, согласно данным рис. 4.1—4.3 и табл. 4.5 можно заключить, что в пределах экспериментальной погрешности соотношение (4.18) пригодно для определения фактора термодиффузии смесей инертных газов, а также смесей изотопов инертных газов в неисследованных областях температур и концентраций компонентов. При этом не требуется знание опытных значений α_T .

4.2.2. Смеси многоатомных неполярных газов

Вторая группа бинарных систем, для которых было проведено обобщение экспериментальных значений фактора термодиффузии, содержала, кроме одноатомных газов, также H_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 , т. е. включала двухатомные и многоатомные неполярные газы, форма молекул которых не сильно отличается от сферической.

Предварительная обработка методом наименьших квадратов приведенных значений α_T^* в зависимости от T^* показала, что на единую обобщающую кривую укладываются данные лишь для тех смесей, у которых отношение эффективных диаметров столкновения разнородных молекул (σ_1/σ_2) , где индекс 1 относится к легкому компоненту смеси) меньше единицы. В связи с этим рабочий массив данных, содержащий 200 точек, был составлен из имеющихся сведений о факторе термодиффузии 14 газовых смесей, удовлетворяющих условию $\sigma_1/\sigma_2 < 1$: $\text{He}-\text{N}_2$, $\text{He}-\text{CO}_2$, H_2-Ar , H_2-N_2 , H_2-O_2 , H_2-CH_4 , H_2-CO_2 , N_2-Kr , N_2-Xe , $\text{Ne}-\text{CO}_2$, N_2-CO_2 , O_2-CO_2 , CH_4-CO_2 и $\text{Xe}-\text{CH}_4$.

В качестве параметров приведения для переменных α_T и T , как и в предыдущем случае, были использованы

$\alpha_{T(\text{тв. сф})}$ и ε_{12}/k . Потенциальные параметры компонент смесей указаны в табл. 4.3. Значения $\sigma_{(\text{тв. сф})}$ определены с помощью данных о коэффициенте вязкости газов при 273 К.

В табл. 4.7 приведены коэффициенты зависимости (4.17), полученные обработкой методом наименьших квадратов значений $\alpha_{T(\text{тв. сф})}$, рассчитанных для рассматриваемых здесь газовых смесей.

Таблица 4.7. Коэффициенты зависимости $\alpha_{T(\text{тв. сф})}^{-1} = a + bx_1$ для смесей, содержащих одноатомные и неполярные многоатомные газы

Смесь газов	a	b	Смесь газов	a	b
He—CO ₂	2,09346	-1,54697	H ₂ —O ₂	2,04766	-1,10773
He—N ₂	2,16051	-1,37085	H ₂ —CO ₂	2,03917	-1,36282
Ne—CO ₂	3,23252	-1,90101	H ₂ —N ₂	2,05718	-1,14260
Kr—N ₂	2,61592	-0,68741	H ₂ —CH ₄	2,13556	-1,13420
Xe—N ₂	2,27396	-1,01169	N ₂ —CO ₂	4,82204	-1,38781
Xe—CH ₄	2,09978	-0,88663	O ₂ —CO ₂	6,20213	-1,94402
H ₂ —Ar	2,03781	-1,12850	CH ₄ —CO ₂	2,73532	-0,67117
H ₂ —Xe	2,00554	-0,28284			

На рис. 4.4 показаны результаты обработки экспериментальной температурной зависимости фактора термодиффузии рассматриваемых смесей методом наименьших квадратов с помощью полинома (4.15), коэффициенты которого для двух вариантов аппроксимации приведены в табл. 4.8.

Таблица 4.8. Значения коэффициентов C_i полинома (4.15) для смесей, содержащих неполярные многоатомные газы

Вариант	C_1	C_2	C_3	C_4
I	2,38257	-1,52495	0,330919	—
II	2,38489	-1,53050	0,334716	-0,764609

Поскольку оба варианта сглаживающих кривых на рис. 4.4 практически равнозначны, то в качестве кривой, обобщающей экспериментальные данные о факторе тер-

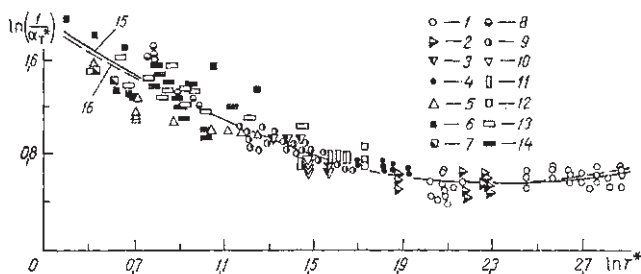


Рис. 4.4. Зависимость $(\alpha_T^*)^{-1}$ от приведенной температуры T^* в логарифмических координатах для смесей, содержащих многоатомные неполярные газы. Экспериментальные данные: 1 — He-N₂; 2 — He-CO₂; 3 — H₂-O₂; 4 — Ar-H₂; 5 — O₂-CO₂; 6 — Kr-N₂; 7 — Xe-N₂; 8 — Xe-CH₄; 9 — H₂-CO₂; 10 — Ne-CO₂; 11 — H₂-CH₄; 12 — H₂-N₂; 13 — CH₄-CO₂; 14 — N₂-CO₂; 15, 16 — результат обработки экспериментальных данных в виде полинома (4.15) второй (вариант 1 в табл. 4.6) и третьей (вариант 2 в табл. 4.6) степени

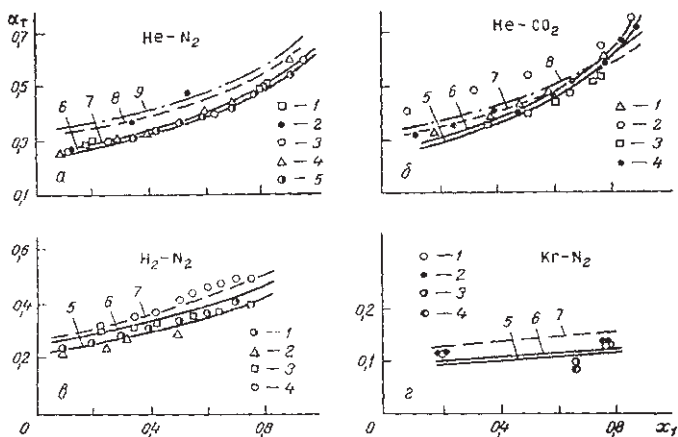


Рис. 4.5. Концентрационная зависимость фактора термодиффузии по экспериментальным данным, обобщенным значениям (4.19) и результатам расчета по теории Чепмена—Энскога с использованием потенциала Леннарда—Джонса (12—6) для смесей газов: а) He-N₂: 1—5 — эксперимент (1 — $T = 253,9$ К [181], 2 — 253,4 К [193], 3 — 339 К [194], 4 — 306 К [195], 5 — 596 К [194]; 6 и 7 — обобщенные значения соответственно для $T = 306$ и 520 К; 8 и 9 — теоретические данные для тех же температур; б) He-CO₂: 1—4 — эксперимент (1 — $T = 306$ К [195], 2 — 341 К [196], 3 — 437 К [197], 4 — 413,6 К [51]); 5 и 6 — обобщенные значения для $T = 306$ и 437 К; 7 и 8 — теоретические значения для тех же температур; в) H₂-N₂: 1—4 — эксперимент (1 — $T = 318,6$ К [198], 2 — 318 К [158], 3 и 4 — $T < 596$ К и $T > 596$ К соответственно [199]); 5 и 6 — обобщенные значения для $T = 318$ и 596 К, 7 — теоретические значения для $T = 318,6$ К; г) Kr-N₂: 1—4 — эксперимент (1, 2 — [181] для $T = 254,1$ и 270,7 К, 3 и 4 — интерполированные данные [128] для тех же температур); 5 и 6 — обобщенные значения для $T = 254$ и 270 К; 7 — теоретические значения для $T = 254$ К. x_1 — концентрация легкого компонента

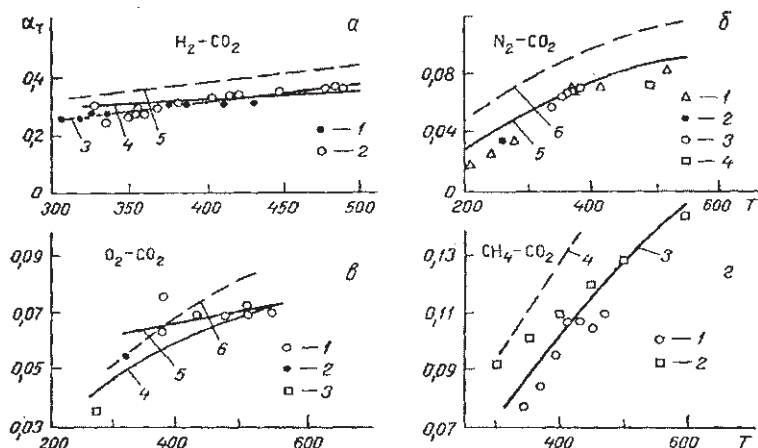


Рис. 4.6. Температурная зависимость фактора термодиффузии α_T по экспериментальным данным, обобщенным значениям и результатам расчета по теории Чепмена—Энскога с использованием потенциала Ленарда—Джонса (12—6) для смесей газов: а) $\text{H}_2\text{—CO}_2$ ($x_{\text{H}_2} = 0,543$); 1—2 — эксперимент: (1 — [200], 2 — [5]), 3 — обобщенные значения [201], 4 — обобщенные значения (4.19), 5 — теоретические данные; б) $\text{N}_2\text{—CO}_2$ ($x_{\text{N}_2} = 0,5$): 1—3 — эксперимент: (1 — [128] ($x_{\text{N}_2} = 0,497$), 2 — [195], 3 — [202]), 4 — обобщенные значения [201], 5 — обобщенные значения (4.19), 6 — теоретические значения; в) $\text{O}_2\text{—CO}_2$ ($x_{\text{O}_2} = 0,608$): 1—3 — эксперимент: (1 — [203], 2 — обработанные данные [204], 3 — интерполированные данные [205]), 4 — обобщенные значения (4.19), 5 — обобщенные данные [201], 6 — теоретические значения; г) $\text{CH}_4\text{—CO}_2$ ($x_{\text{CH}_4} = 0,5$): 1—2 — эксперимент: (1 — [206], 2 — [207]), 3 — обобщенные значения (4.19), 4 — теоретические данные. Т, К

модиффузии в зависимости от температуры для группы смесей, содержащих неполярный двухатомный или многоатомный компонент, может служить соотношение

$$\alpha_T = (a + bx_1)^{-1} / \exp[2,38257 - 1,52495 \ln T^* + 0,330919(\ln T^*)^2]. \quad (4.19)$$

На рис. 4.5 и 4.6 приведено сравнение экспериментальных и обобщенных значений α_T в зависимости от температуры и состава для нескольких смесей, содержащих многоатомные неполярные газы.

4.2.3. Смеси, содержащие полярный компонент

Обобщение фактора термодиффузии смесей газов, содержащих полярный компонент, проводилось аналогичным способом. Рассматривались смеси N_2O с He , H_2 , CO , N_2 и O_2 , а также CO с He , H_2 и CO_2 . Для полярных составляющих CO ($\mu = 0,13$ Д) и N_2O ($\mu = 0,18$ Д) в качестве параметра приведения для температуры использовались значения ε/k [20], найденные для потенциала (12—6—5) из данных о коэффициенте вязкости: $(\varepsilon/k)_{CO} = 88,0$ К, $(\varepsilon/k)_{N_2O} = 235,5$ К. Диаметры молекул в виде твердых сфер определялись также из данных о коэффициенте вязкости: $\sigma_{(тв. сф)CO} = 0,375$ нм, $\sigma_{(тв. сф)N_2O} = 0,466$ нм. Для неполярных молекул использовались силовые постоянные [20] для потенциала Леннарда—Джонса (12—6), указанные в табл. 4.3.

Обработка приведенных экспериментальных данных α_T^* в зависимости от T^* , выполненная методом наименьших квадратов, показала, что полином (4.15) с коэффициентами, указанными в табл. 4.8, в хорошем приближении описывает экспериментальную температурную зависимость. На рис. 4.7 в качестве обобщающей кривой представлена зависимость (4.15) с коэффициентами по первому варианту из табл. 4.8. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от этой обобщенной кривой составило 3,5% при максимальном отклонении порядка 10%. Это позволило расширить рамки действия формулы (4.19) в виде

$$\alpha_T = \alpha_{T(тв. сф)} / \exp[2,38257 - 1,52495 \ln T^* + 0,330919(\ln T^*)^2] \quad (4.20)$$

на газовые смеси, содержащие полярную составляющую с дипольным моментом $\mu \leq 1$ Д и удовлетворяющие, как и в случае смесей с многоатомными неполярными газами, условию $\sigma_1 / \sigma_2 < 1$, где индекс 1 относится к легкому компоненту.

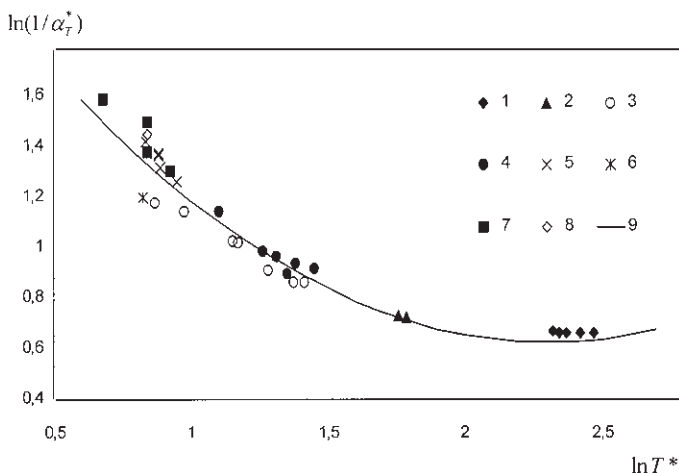


Рис. 4.7. Зависимость $(\alpha_T^*)^{-1}$ от приведенной температуры T^* в логарифмических координатах для бинарных смесей газов, содержащих полярный компонент. Экспериментальные данные: 1 — He—CO [159]; 2 — He—N₂O [208]; 3 — H₂—CO [209]; 4 — H₂—N₂O [210]; 5 — N₂—N₂O [204]; 6 — O₂—N₂O [204]; 7 — CO—CO₂ [204]; 8 — CO—N₂O [204]; 9 — обобщенная кривая, описываемая полиномом (4.15) с коэффициентами, указанными в табл. 4.8 (1 вариант)

Для определения числителя правой части формулы (4.20), соответствующего рассматриваемой группе газовых смесей, можно воспользоваться следующим приближением для концентрационной зависимости фактора термодиффузии для модели твердых сфер:

$$\alpha_{T(\text{тв. сф})}^{-1} = [(a_1 + a_2 / M) + (b_1 + b_2 / M)x_1], \quad (4.21)$$

где x_1 — молярная концентрация легкого компонента, M — относительная разность масс молекул m_1 и m_2 компонентов смеси:

$$M = (m_1 - m_2) / (m_1 + m_2).$$

Численные коэффициенты выражения (4.21) составляют: $a_1 = 1,1064$, $a_2 = 0,8081$, $b_1 = -0,9945$, $b_2 = -0,1144$.

Сопоставление значений фактора термодиффузии, рассчитанных по формуле (4.20) с использованием (4.21),

с экспериментальными данными для группы смесей многоатомных неполярных газов и рассматриваемой здесь группы смесей с полярным компонентом, показало, что погрешность данной аппроксимации α_T соизмерима с разбросом опытных данных.

Таким образом, соотношение, обобщающее экспериментальную температурную зависимость фактора термодиффузии смесей, содержащих полярный компонент с дипольным моментом $\mu \leq 1$ Д, для которых выполняется условие $\sigma_1 / \sigma_2 < 1$, где индекс 1 характеризует легкий компонент смеси, имеет вид

$$\alpha_T = \left\{ [1,1064 + 0,8081 / M - (0,9945 + 0,1144 / M)x_1] \exp [2,38257 - 1,52495 \ln T^* + 0,330919(\ln T^*)^2] \right\}^{-1}. \quad (4.22)$$

4.2.4. Смеси гелия с фреонами

Для обобщения фактора термодиффузии были использованы экспериментальные результаты по температурной зависимости α_T смесей He с парами R134a и R152a для трех концентраций ($x_1 = 0,25, 0,5, 0,75$) при $p < 0,1$ МПа, полученные в лаборатории теплофизики ИТМО НАН Беларуси [162], и данные Данлопа и др. [211] по концентрационной зависимости α_T смесей He с фреонами R134a, R152a, R143a, R125 и R116, измеренные при $T = 300$ К и $p = 0,032$ МПа.

Параметр приведения для α_T рассчитывался по формуле [217]

$$\alpha_{T(\text{тв. сф})} = \frac{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}{x_1 \sqrt{m_1} + x_2 \sqrt{m_2}}, \quad (4.23)$$

где m_i , x_i — масса молекулы и молярная концентрация i -го компонента ($i = 1, 2$; индекс 1 соответствует тяжелому компоненту).

Потенциальный параметр смеси ε_{12} / k определялся как среднее геометрическое (комбинационное правило (4.14))

значений ε/k для чистых компонентов. Для фреонов параметр ε/k рассчитывался по формуле [20] $\varepsilon/k = 0,77T_{кр}$.

В результате обработки массива приведенных значений α_T^* в зависимости от приведенной температуры T^* методом наименьших квадратов получены следующие коэффициенты для полинома

$$\alpha_T^* = \alpha_T / \alpha_{T(тв. сф)} = \sum_{i=1}^n C_i (T^*)^{i-1}, \quad (4.24)$$

аппроксимирующего температурную зависимость фактора термодиффузии в приведенных переменных: $C_1 = 1,567$, $C_2 = -0,2887$, $C_3 = 0,01574$.

Выражение, обобщающее фактор термодиффузии рассматриваемой группы бинарных смесей гелий—фреон, согласно (4.24), (4.23) имеет вид

$$\alpha_T = \frac{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}{x_1\sqrt{m_1} + x_2\sqrt{m_2}} (1,567 - 0,2887T^* + 0,01574(T^*)^2). \quad (4.25)$$

В качестве примера возможности прогнозирования фактора термодиффузии смесей с помощью формулы (4.25) в табл. 4.9 приведено сравнение рассчитанных значений α_T с экспериментальными данными [211, 212] для смесей, которые не были включены в обобщение.

Таблица 4.9. Сравнение рассчитанных по (4.25) и экспериментальных*) значений фактора термодиффузии смесей гелия с фреонами:

$$\delta = (\alpha_{T(расч)} - \alpha_{T(экс)})/\alpha_{T(экс)}$$

Смесь	T , К	x_1	$\alpha_{Tрасч}$	$\alpha_{Tэксп}$	δ , %	Литература
He—C ₂ H ₅ F	300	0,19	0,754	0,709	6,3	[211]
	300	0,79	0,377	0,375	0,5	[211]
He—CF ₂ Cl ₂	380	0,0716	1,210	1,140	6,1	[212]
	380	0,494	0,52	0,536	3,1	[212]
	380	0,9104	0,350	0,339	3,1	[212]

* Экспериментальные значения в таблице получены графической интерполяцией данных [211, 212], измеренных при давлении 0,1 МПа.

Данные таблицы показывают, что соотношение (4.25) с погрешностью порядка экспериментальной погрешности, которая для результатов [211, 212] составляет 3—12%, может быть использовано для получения значений фактора термодиффузии неисследованных смесей гелия с фреонами в области приведенных температур $T^* = 5—7$.

4.3. Определение коэффициента взаимной диффузии бинарных «квазилоренцевых» смесей по данным о факторе термодиффузии

Одним из способов оценки достоверности экспериментальных данных о факторе термодиффузии α_T газовых смесей является расчет с помощью этих данных значений коэффициента взаимной диффузии D_{12} и последующее их сравнение с экспериментальными значениями коэффициента D_{12} для рассматриваемых смесей.

4.3.1. Методика расчета коэффициента взаимной диффузии по результатам измерения фактора термодиффузии

Методика расчета коэффициента взаимной диффузии D_{12} , предложенная Мезоном и Смитом [213] для «квазилоренцевой» смеси, у которой $m_1 \gg m_2$ и $x_1 \rightarrow 0$, предполагает знание предельных значений фактора термодиффузии, т. е. $\alpha_1 = \alpha_{T_1}$ при $x_1 \rightarrow 1$ и $\alpha_2 = \alpha_{T_2}$ при $x_2 \rightarrow 1$.

Формула для расчета коэффициента D_{12} при $x_2 \rightarrow 1$ имеет вид [213]:

$$D_{12} = \frac{3}{2}(kT / pm_2)\eta_2(\alpha_1/\alpha_2)Y, \quad (4.26)$$

где m_2 и η_2 — соответственно масса и коэффициент вязкости легкого компонента, p — давление смеси, T — средняя температура отнесения экспериментальных данных о факторе термодиффузии, Y — функция интегралов столкновения.

Для приближения Кихары [213]

$$Y \approx \left[1 + k_2 - \frac{3}{196} (8E_{22}^* - 7)^2 - \zeta M \right],$$

где

$$\begin{aligned} \zeta &= 1 - \left[\left(\frac{8}{5} A_{12}^* - 1 \right) - \frac{1}{3} (a_1 / a_2) \right], \quad M = m_2 / m_1, \\ k_2 &\approx \frac{1}{42} (8E_{22}^* - 7)^2 + \frac{2}{21} (1 - M) (8E_{22}^* - 7) \\ &\quad \left[1 - \frac{3}{4} (5 - 4B_{12}^*) / (6C_{12}^* - 5) \right]. \end{aligned}$$

Поскольку согласно [46] для большинства бинарных смесей газов обратная величина фактора термодиффузии есть линейная функция состава, можно записать [213]:

$$\frac{1}{\alpha_T} = \frac{x_1}{\alpha_1} + \frac{x_2}{\alpha_2} + R_\alpha, \quad (4.27)$$

где x_1, x_2 — концентрации компонентов смеси; $R_\alpha \rightarrow 0$ при $x_1 = 1$ и при $x_2 = 1$.

На основании уравнения (4.27) можно получить следующие выражения для величин α_1 и α_2 :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{\alpha_T^{(1)} \alpha_T^{(2)} (x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)})}{\alpha_T^{(2)} x_2^{(2)} - \alpha_T^{(1)} x_2^{(1)}}, \\ \alpha_2 &= \frac{\alpha_T^{(1)} \alpha_T^{(2)} (x_1^{(1)} x_2^{(2)} - x_1^{(2)} x_2^{(1)})}{\alpha_T^{(1)} x_1^{(1)} - \alpha_T^{(2)} x_1^{(2)}}. \end{aligned}$$

откуда искомое отношение

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\alpha_T^{(1)} x_1^{(1)} - \alpha_T^{(2)} x_1^{(2)}}{\alpha_T^{(2)} x_2^{(2)} - \alpha_T^{(1)} x_2^{(1)}}, \quad (4.28)$$

где $\alpha_T^{(1)}$ и $\alpha_T^{(2)}$ — значения α_T соответственно при концентрациях компонентов $x_1^{(1)}$, $x_2^{(1)}$ и $x_1^{(2)}$, $x_2^{(2)}$.

Таким образом, из (4.26) и (4.28) следует, что для расчета коэффициента взаимной диффузии бинарной смеси при определенной температуре достаточно двух известных значений фактора термодиффузии α_T : $\alpha_T^{(1)}$ и $\alpha_T^{(2)}$ при двух наборах концентраций компонентов $x_1^{(1)}$, $x_2^{(1)}$ и $x_1^{(2)}$, $x_2^{(2)}$.

4.3.2. Сравнение результатов расчета коэффициента взаимной диффузии парогазовых смесей с экспериментальными данными

На рис. 4.8 показаны температурные зависимости коэффициентов взаимной диффузии D_{12} бинарных смесей Ar с парами C_2H_5OH , $C_4H_{10}O$, C_6H_{14} , C_7H_{16} . Молярная концентрация пара в смесях изменялась от 0,01 до 0,05. Средняя температура рассчитывалась по формуле Брауна [116] (2.22).

Представленные на рис. 4.8 значения D_{12} определены различными способами: рассчитаны по описанной выше методике с помощью экспериментальных значений α_T [215] и далее приведены к нормальному давлению; вычислены методом Чепмена—Энскога строгой молекулярно-кинетической теории; измерены в работе [158] для смесей Ar— C_6H_{14} , Ar— C_7H_{16} и в [214] для смеси Ar— C_2H_5OH и Ar— $C_4H_{10}O$.

Расчет величин D_{12} для смесей Ar— C_6H_{14} , Ar— C_7H_{16} , содержащих неполярные компоненты, проведен с помощью потенциала Леннарда—Джонса (12—6), а для смесей с полярными составляющими (C_2H_5OH и $C_4H_{10}O$ — по потенциалу (12—6—3). Потенциальные параметры неполярных компонентов были взяты из [20], а для паров спиртов они были рассчитаны на основе значений критических параметров состояния, заимствованных из [63], по соотношениям [216]

$$\varepsilon / k = 0,75 T_{кр}, \sigma = (0,013698 T_{кр} / p_{кр})^{1/3}, \delta = \mu^2 / (2, \varepsilon \sigma^3)$$

где $T_{кр}$ выражено в К, $p_{кр}$ — в атм, дипольный момент μ — в Д, ε / k — в К, σ — в нм.

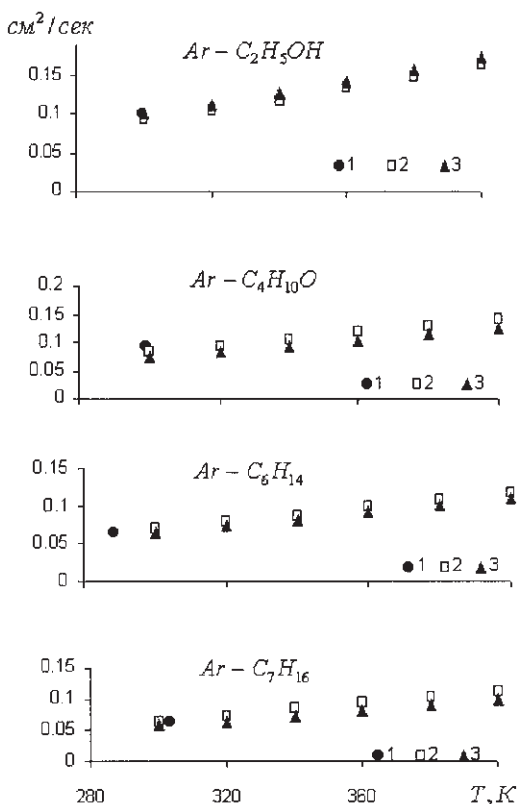


Рис. 4.8. Сравнение коэффициентов диффузии D_{12} , полученных из опытных значений α_T с экспериментальными данными D_{12} , а также рассчитанными по теории Чепмена—Энскога: 1 — эксперимент [214] для $Ar-C_2H_5OH$, $Ar-C_4H_{10}O$ и [158] для смесей $Ar-C_6H_{14}$, $Ar-C_7H_{16}$; 2 — значения D_{12} , полученные по экспериментальным данным α_T ; 3 — расчет D_{12} методом Чепмена—Энскога.

Из рис. 4.8 видно, что экспериментальные и теоретические данные о коэффициенте взаимной диффузии хорошо согласуются с результатами D_{12} , рассчитанными по опытным значениям α_T , что свидетельствует о корректности полученных экспериментальных данных о факторе термодиффузии парогазовых смесей.

Температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии парогазовых смесей

Массив данных о коэффициенте диффузии ряда технически важных парогазовых смесей, полученный на основе экспериментальных зависимостей фактора термодиффузии от температуры, был обработан методом наименьших квадратов в виде аппроксимирующего полинома

$$D_{12} = \sum_i \alpha_i T^{i-1}. \quad (4.29)$$

В табл. 4.10 указаны коэффициенты полинома (4.29), с помощью которых можно рассчитать значения D_{12} парогазовых смесей в диапазоне температур 300—400 К.

Таблица 4.10. Коэффициенты полинома $D_{12} = \sum_i \alpha_i T^{i-1}$

Смесь	α_0	$\alpha_1 \cdot 10^4$	$\alpha_2 \cdot 10^6$
Ar—C ₂ H ₅ OH	0,16939	−9,80258	2,40650
Ar—C ₃ H ₇ OH	0,04679	−2,18150	1,19327
Ar—C ₃ H ₈ O	0,01295	−0,23414	0,84568
Ar—C ₄ H ₁₀ O	0,01011	—	0,83064
Ar—C ₆ H ₁₄	0,04738	−2,27210	0,89601
Ar—C ₇ H ₁₆	−0,02429	—	0,18443
Ar—CCl ₄	−0,03917	−0,00101	2,23273
N ₂ —CH ₃ CH ₂ OH	−0,03917	2,73207	0,51787

Эти значения могут быть использованы для практических целей в качестве ориентировочных данных при отсутствии прямых измерений коэффициента диффузии рассмотренных смесей в указанном диапазоне температур.

РАСШИРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Одним из путей повышения информативности теплофизического эксперимента является расширение его функциональных возможностей с целью определения комплекса свойств исследуемых веществ.

Ниже рассмотрен ряд методов (теоретические модели и способы их технической реализации), предлагаемых для расширения функциональных возможностей следующей экспериментальной техники:

1) термодиффузионного устройства — посредством определения в одном эксперименте не только фактора термодиффузии α_T и коэффициента взаимной диффузии D_{12} , но и теплоты смешения H^E газов, а также теплоемкости C_v бинарных газовых смесей;

2) ударной трубы — путем определения в одном эксперименте кроме теплопроводности λ газовой смеси также коэффициента термодиффузии смеси D_1^T .

5.1. Метод определения теплоты смешения газов с помощью двухбаллонного термодиффузионного устройства

5.1.1. Вывод расчетной формулы для теплоты смешения газов

Способ измерения теплоты смешения газов базируется на связи теплоты смешения с термодиффузионным отношением неидеальной смеси.

Для получения этой зависимости запишем вириальное уравнение состояния слабо неидеальной газовой среды в виде [20]

$$\frac{p\tilde{V}}{RT} = 1 + B'p, \quad (5.1)$$

где $\tilde{V} = V/z$ — молярный объем (z — число молей исследуемой газовой среды), $B' = B/RT$.

Второй вириальный коэффициент смеси $B = B(T, x_1)$ зависит от состава смеси и от потенциальной энергии $\varphi(r)$ взаимодействия молекул компонентов смеси [20]:

$$B = B_{11}x_1^2 + 2B_{12}x_1x_2 + B_{22}x_2^2, \quad (5.2)$$

$$B = -\frac{2\pi N_A}{3kT} \int_0^\infty r^3 \frac{d\varphi}{dr} e^{-\varphi(r)/kT} dr, \quad (5.3)$$

где B_{11} , B_{22} — вириальные коэффициенты в уравнениях состояния смешиваемых чистых газов, $B_{12} = B_{21}$, N_A — число Авогадро, r — межмолекулярное расстояние.

С учетом того, что второй вириальный коэффициент связан с коэффициентом активности γ соотношением [218]

$$\ln \gamma = B'p,$$

уравнение состояния можно переписать в виде

$$p = nkT(1 + \ln \gamma), \quad (5.4)$$

где $k = R/\tilde{N}$, $n = \frac{n_1}{x_1}$.

Поскольку $\ln \gamma = \ln \gamma_1 = \ln \gamma_2$, запишем уравнение (5.4) в виде

$$px_1 = n_1kT(1 + \ln \gamma_1). \quad (5.5)$$

Рассмотрим стационарное состояние процесса термической диффузии в газовой смеси, которое характеризуется условием постоянства давления: $\nabla p = 0$. Возьмем операцию градиента от обеих частей уравнения (5.5), после чего оно примет вид

$$p\nabla x_1 + x_1\nabla p = kT(1 + \ln \gamma_1)\nabla n_1 + n_1k(1 + \ln \gamma_1)\nabla T + n_1kT\nabla \ln \gamma_1. \quad (5.6)$$

Так как коэффициент активности является функцией температуры, давления и концентрации, то

$$\nabla \ln \gamma_1 = \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial p} \nabla p + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \nabla x_1. \quad (5.7)$$

Подставляя (5.7) в (5.6), получим

$$\nabla x_1 = x_1 \nabla \ln n_1 + x_1 \nabla \ln T + x_1 \frac{nkT}{p} \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} \nabla T + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \nabla x_1 \right)$$

или

$$\frac{\nabla x_1}{\nabla \ln T} = x_1 \left(1 + \frac{\nabla \ln n_1}{\nabla \ln T} \right) - x_1 \frac{H_1}{RT} \frac{nkT}{p} + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \frac{\nabla x_1}{\nabla \ln T} \frac{nkT}{p}. \quad (5.8)$$

Согласно [218]

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} = -\frac{H_1}{RT^2} \beta, \quad \beta = nkT / p \quad (5.9)$$

— парциальная мольная энтальпия смешения;

$$x_1 \left(1 + \frac{\nabla \ln n_1}{\nabla \ln T} \right) = -\tilde{k}_{T_1} \quad (5.10)$$

— термодиффузионное отношение идеальной газовой смеси [52].

$$\beta \frac{\nabla x_1}{\nabla \ln T} \left(1 - \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) = -k_{T_1} \quad (5.11)$$

— термодиффузионное отношение неидеальной газовой смеси.

Уравнения состояния идеальной и неидеальной смеси соответственно имеют вид

$$x_1 p = n_1 k T,$$

$$x_1 p = n_1 k T (1 + \ln \gamma_1).$$

С учетом (5.9) и (5.11) уравнение (5.8) примет вид

$$k_{T_1} = \tilde{k}_{T_1} + \frac{H_1 x_1}{RT} \beta. \quad (5.12)$$

При выводе соотношения (5.12) предполагалось, что термодиффузионные отношения k_{T_1} и $\tilde{k}_{T_1}$ относятся к одной и той же величине давления p , причем во втором случае взаимодействие между молекулами «отключено» и мы имеем дело с идеальным газом.

Поскольку $\ln \gamma_1 = \ln \gamma_2 = \ln \gamma$, то

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} = -\frac{H_1}{RT^2}.$$

Избыточная энтальпия определяется по соотношению [52]

$$\frac{H^E}{RT} = \frac{H_1 x_1}{RT} + \frac{H_2 x_2}{RT} = \frac{H_1}{RT}, \quad (5.13)$$

так как $x_1 + x_2 = 1$, $H_1 = H_2$.

Перепишем (5.12) в виде

$$k_{T_1} = \tilde{k}_{T_1} + \frac{h^E}{RT}, \quad (5.14)$$

где $h^E = H_1 x_1$.

Тогда

$$\frac{H^E}{RT} = \frac{h^E}{x_1 RT}. \quad (5.15)$$

Избыточная энтальпия H^E в интервале давлений смешения вплоть до 1,5 МПа практически равна теплоте смешения [219]. Согласно (5.14) теплота смешения определяется по известным величинам термодиффузионного отношения в плотном ($p = nkT(1 + \ln \gamma)$) и разреженном

($p^* = nkT \neq p$) состояниях, так как в эксперименте не представляется возможным «отключить» взаимодействие молекул [220]:

$$\frac{H^E}{RT} = \frac{1}{x_1}(k_{T_1} - \tilde{k}_{T_1})\beta^{-1} = \frac{1}{x_1}(k_{T_p} - k_{T_{p^*}})\beta^{-1}. \quad (5.16)$$

Допущение о том, что $p^* \neq p$, не вносит существенной погрешности в определение теплоты смешения, так как термодиффузионное отношение в указанном диапазоне давлений слабо зависит от давления.

В уравнении (5.16) выразим термодиффузионное отношение через фактор термодиффузии ($k_T = \alpha_T x_1 x_2$), тогда выражение для теплоты смешения будет иметь вид

$$H^E = RTx_2 (\alpha_{T_p} - \alpha_{T_{p^*}})\beta^{-1}. \quad (5.17)$$

Данное соотношение представляет собой расчетную формулу для экспериментально определяемой теплоты смешения газов.

5.1.2. Техническая реализация метода

Модернизация измерительного устройства. На рис. 5.1 приведена схема двухбаллонного термодиффузионного аппарата, предназначенного для определения в одном эксперименте фактора термодиффузии, коэффициента взаимной диффузии и теплоты смешения газов.

Для того чтобы измерить теплоту смешения газов с помощью термодиффузионного устройства и сократить время проведения эксперимента при различных давлениях, в конструкцию аппарата введен дополнительный термостатируемый сосуд [221].

Устройство работает следующим образом. В исходном состоянии в термодиффузионном аппарате установлен вакуум, в катарометре 2 — температура T_1 (обычно комнатная), а в сосудах 6 и 8 — температура T_2 (например, в интервале 50—500 К). В дополнительном сосуде 8 температура может быть несколько выше, т. е. $T_2 + \Delta T$. Величина ΔT

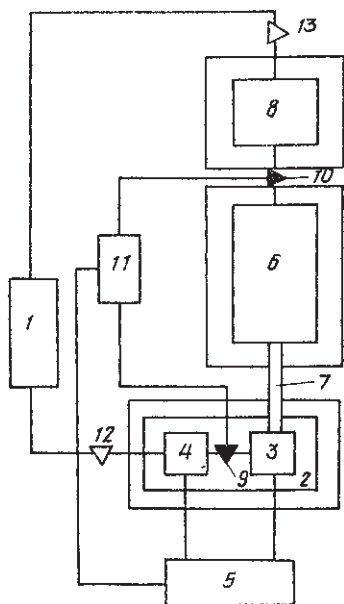


Рис. 5.1. Схема устройства для определения теплообменных характеристик газовых смесей (фактора термодиффузии, коэффициента диффузии и теплоты смешения газов): 1 — газосмесительная система; 2 — помещенный в термостат катарометр; 3 — измерительная камера катарометра; 4 — сравнительная камера катарометра; 5 — измерительный блок; 6 — термостатируемый сосуд; 7 — соединительная трубка; 8 — дополнительный термостатируемый сосуд; 9 и 10 — управляемые клапаны; 11 — блок управления, 12 и 13 — вентили

регистрации изменения концентрации и времени релаксации. Соединением блока управления с измерительным блоком достигается синхронность работы этих блоков и автоматизация процесса измерения.

выбирается равной падению температуры смеси газа при переходе его из сосуда 8 в сосуд 6 за счет дроссель-эффекта (например, при запуске аргона из сосуда V_2 , находящегося при $T = 100$ К и $p = 1,0$ МПа, в сосуд V_1 при $T = 100$ К, $p = 0,1$ МПа падение температуры газа в сосуде V_1 за счет дроссель-эффекта составляет около 2 град). В результате из времени релаксации исключается время подогрева газа в сосуде 6.

Методика проведения эксперимента. Из газосмесительной системы 1, в которой находится исследуемая газовая смесь, через вентили 12 и 13 газовую смесь подают в сосуды 4 и 6 до определенного давления, причем в сосуд 4 — до давления $2p$, где p — давление, при котором должен осуществляться эксперимент (например 0,1 МПа).

После прогревания газовой смеси с помощью блока 11 управления открывают одно- временно клапаны 9 и 10, заполняют сосуды 3 и 6 до давления p_1 , а также включают измерительный блок катарометра 2, предназначенный для

В соединительной трубке 7 под влиянием градиента температуры (перепад $\Delta T = T_2 - T_1$) начинается процесс термодиффузии. Так как в сосуды 3 и 6 поступает газовая смесь с уже установленной температурой, а заполнение этих сосудов происходит почти мгновенно, то влияние на процесс термодиффузии температурных изменений газовой смеси исключается. В результате этого с помощью измерительной системы катарометра регистрируют изменение состава газовой смеси и время релаксации термодиффузионного процесса.

Фактор термодиффузии α_{Tp_1} определяют по формуле (3.5), коэффициент взаимной диффузии — по соотношению (3.3).

Для определения теплоты смешения газов необходимо проведение экспериментов по термодиффузии при различных давлениях. Для этого сосуды 3 и 6 заполняют из сосудов 4 и 8 дополнительной порцией газовой смеси. Так как дополнительная порция газа имеет уже установленную температуру, то время, необходимое для нагревания, из эксперимента исключается, а подготовка измерений α_T при давлении p_2 сводится лишь к запуску дополнительной порции газовой смеси.

Зная фактор термодиффузии при давлениях смеси p_1 и p_2 , определяют теплоту смешения газов по формуле

$$H^E = RTx_2 (\alpha_{Tp_2} - \alpha_{Tp_1}), \quad (5.18)$$

где α_{Tp_1} , α_{Tp_2} — соответственно значения фактора термодиффузии при давлениях p_1 и p_2 ($p_2 > p_1$), T — средняя температура опыта.

Выбор параметров состояния газовой среды в эксперименте. Минимальное давление p_1 рекомендуется выбирать в пределах от 0,05 до 0,1 МПа, максимальное — не более 1,5 МПа.

Выбор минимальной границы давления (0,05—0,1 МПа) определяется условиями, при которых соблюдается принцип локального термодинамического равновесия [220]. При более низких давлениях, чем 0,05—0,005 МПа, средняя длина свободного пробега молекул смеси становится

соизмеримой с характерным размером измерительной ячейки термодиффузионного аппарата, который используется для определения фактора термодиффузии. В этом случае газовую смесь уже нельзя рассматривать как сплошную среду, поскольку соударение молекул смеси газов в основном происходит со стенками измерительной ячейки термодиффузионного аппарата, а не друг с другом. Это приводит к возрастанию градиента плотности, который влияет на величину фактора термодиффузии таким образом, что зависимость последнего от давления приобретает резко нелинейный характер. В результате погрешность определения теплоты смешения значительно увеличивается.

Сплошность газовой среды характеризуется величиной критерия Кнудсена $Kn = \bar{l} / d$, где $\bar{l}$ — средняя длина свободного пробега молекул, d — характерный размер измерительной ячейки двухбаллонного аппарата. Случай сплошной среды определяется условием $Kn < 0,01$. Величина критерия Кнудсена, например, для смеси гелий — аргон при температуре 289 К и давлении 0,001 МПа равна $Kn \approx 0,055$, а при давлении 0,005 МПа $Kn \approx 0,012$.

Максимальная граница давления 1,5 МПа выбирается исходя из того, что при давлениях $p \leq 1,5$ МПа энтальпия смешения равна теплоте смешения. При давлениях больше 1,5 МПа, определение теплоты смешения по формуле (5.18) приводит к увеличению погрешности, так как данное соотношение для определения теплоты смешения для этого случая должно содержать ряд дополнительных членов.

5.2. Метод определения теплоемкости газовых смесей с помощью термодиффузионного устройства

5.2.1. Исходные данные для разработки метода

Если в дополнительном термостатируемом сосуде 8 термодиффузионного устройства (рис. 5.1) установить малоинерционный датчик, позволяющий измерить кратковременное изменение температуры, вызванное расширением газовой смеси при запуске ее в вакуумированный термостатируемый сосуд, то с помощью данного устройства

возможно определение теплоемкости C_V исследуемой газовой смеси [222].

Рассмотрение физических принципов методов измерения теплоемкости газов и термодиффузионного разделения газовых смесей показало принципиальную возможность их совмещения в одной экспериментальной установке: в том и другом случаях для регистрации релаксационных процессов возможно использование электроизмерительных приборов и программное управление процессом измерения.

Реализация данных возможностей требует соответствующего конструктивного исполнения аппарата и обеспечения необходимых характеристик системы термостатирования и измерительной системы.

К требуемым техническим характеристикам установки можно отнести:

температурный диапазон термостатирования сосудов: верхнего — 320—600 К, нижнего — 290—340 К;

вакуумирование сосудов до $133 \cdot 10^{-2}$ Па;

обеспечение измерения релаксационных процессов, протекающих во временном интервале 10^{-2} — 10^3 с.

5.2.2. Теоретическая модель метода

Для случая адиабатического расширения произвольного газа в пустоту без совершения внешней работы изменение температуры газа при изменении объема определяется соотношением [223, 224]

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T(\partial p / \partial T)_V}{C_V}. \quad (5.19)$$

Интегрируя это выражение от начального объема V газа с температурой T до конечного объема V^1 с температурой T^1 , получаем

$$T^1 - T = \int_V^{V^1} \frac{p - T(\partial p / \partial T)_V}{C_V} dV, \quad (5.20)$$

где $T^1 < T$ и $V^1 > V$.

Используя уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, преобразуем подынтегральное выражение к виду

$$p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{a}{V^2}, \quad (5.21)$$

где a — постоянная Ван-дер-Ваальса.

Предполагая теплоемкость C_V смеси постоянной в интервале температуры от T до T^1 , получаем

$$T^1 - T = - \frac{1}{C_V} \int_V^{V^1} \frac{a}{V^2} dV = \frac{1}{C_V} \left(\frac{a}{V^1} - \frac{a}{V} \right). \quad (5.22)$$

Постоянную a можно выразить через критические параметры исследуемой смеси:

$$a = 27 p_{\kappa} b^2, \quad b = V_{\kappa} / 3,$$

тогда выражение (5.22) примет вид

$$T^1 - T = \Delta T = \frac{3 p_{\kappa} V_{\kappa}}{C_V} \left(\frac{1}{V^1} - \frac{1}{V} \right), \quad (5.23)$$

откуда получаем соотношение для определения теплоемкости смеси

$$C_V = \frac{3 p_{\kappa} V_{\kappa}^2}{T - T^1} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V^1} \right), \quad (5.24)$$

где $\Delta T = T - T_1$.

Значения критических параметров p_{κ} и V_{κ} бинарной газовой смеси можно определить по методу Кея [225]:

$$p_{\kappa} = x_1 p_{\kappa 1} + x_2 p_{\kappa 2}, \quad (5.25)$$

$$V_{\kappa} = x_1 V_{\kappa 1} + x_2 V_{\kappa 2}, \quad (5.26)$$

где x_1, x_2 — молярные концентрации компонентов бинарной смеси, которым соответствуют критические постоянные $p_{\kappa 1}, V_{\kappa 1}$ и $p_{\kappa 2}, V_{\kappa 2}$.

Значения p_k и V_k , определенные по (5.25) и (5.26), являются по своему смыслу «псевдокритическими» параметрами, но в большинстве случаев, как отмечено в [225], удовлетворительно согласуются с истинными критическими характеристиками смесей. Отклонение от аддитивных значений, например для V_k , согласно [69], не превышает 2—3% даже для случая, когда V_k компонентов газовой смеси различаются в 4 раза.

Л. Филипповым [69] предложена более точная аппроксимация концентрационной зависимости параметров p_k и V_k :

$$V_k = V_{k1}x_1^2 + V_{k2}x_2^2 + 2V_{12}x_1x_2, \quad (5.27)$$

$$p_k = p_{k1}x_1^2 + p_{k2}x_2^2 + 2p_{12}x_1x_2, \quad (5.28)$$

где

$$V_{12} = \left(\frac{V_{k1}^{1/3} + V_{k2}^{1/3}}{2} \right)^3; \quad (5.29)$$

$$p_{12} = \left(\frac{p_{k1}^{2/3} + p_{k2}^{2/3}}{2} \right)^{3/2}. \quad (5.30)$$

5.2.3. Модернизация термодиффузионного устройства для определения теплоемкости газовой смеси

На рис. 5.2 приведена схема измерительного устройства для определения в одном эксперименте последовательно комплекса свойств газовой смеси: теплоемкости C_V , фактора термодиффузии α_T и коэффициента взаимной диффузии D_{12} .

Датчик 9 температуры, расположенный в сосуде 8, соединен с измерительным блоком 5. Между термостатируемым сосудом 6 и соединительной трубкой 7 установлен клапан 11. Это дает возможность изолировать термостатируемые сосуды от соединительной трубки и камеры ка-

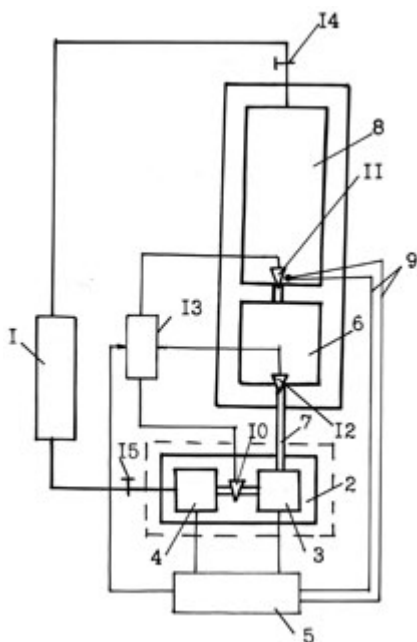


Рис. 5.2. Схема устройства для определения теплоемкости, фактора термодиффузии и коэффициента взаимной диффузии газовых смесей: 1 — газосмесительная система; 2 — помещенный в термостат катарометр; 3 — измерительная камера катарометра; 4 — сравнительная камера катарометра; 5 — измерительный блок; 6 — термостатируемый сосуд; 7 — соединительная трубка; 8 — дополнительный термостатируемый сосуд; 9 — датчик температуры; 10—12 — управляемые клапаны, 13 — блок управления; 14 и 15 — вентили

стие 4, перекрываемое электромагнитным клапаном 5. К отверстию 6 в нижней части камеры А подсоединена трубка 7, соединяющая верхний и нижний баллоны. Отверстие 6 перекрывается электромагнитным клапаном 8. Электромагниты 9 и 10 клапанов 5 и 8 установлены сна-

тарометра (на время измерения изменения температуры), определить изменение температуры ΔT и объем газовой смеси после расширения, необходимые для определения теплоемкости C_V .

Расположение малоинерционного датчика температуры 9 в непосредственной близости от выходного отверстия дополнительного термостатируемого сосуда 8 позволяет повысить точность измерения падения температуры в результате адиабатного расширения газовой смеси.

На рис. 5.3 и 5.4 показаны схемы устройства верхнего и нижнего баллонов.

Верхний баллон (рис. 5.3) представляет собой двухкамерный вакуумируемый сосуд 1 из нержавеющей стали, установленный в термостате 2. Камеры А и Б сосуда 1 разделены перегородкой 3, имеющей отверстие 4, перекрываемое электромагнитным клапаном 5.

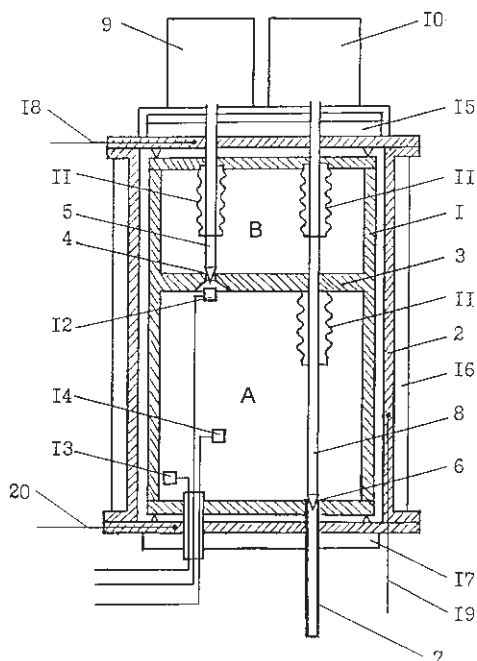


Рис. 5.3. Устройство верхнего баллона: 1 — верхний сосуд; 2 — термостат; 3 — перегородка между камерами А и В; 4 — отверстие в перегородке; 5 — клапан в камере В; 6 — отверстие верхнего конца соединительной трубки; 7 — соединительная трубка; 8 — клапан камеры А; 9 и 10 — электромагниты клапанов; 11 — сильфоны; 12 и 13 — термисторы; 14 — термопары; 15, 16 и 17 — нагревательные элементы; 18—20 — термопары

ружи верхнего баллона. Герметичность выводов клапанов к электромагнитам обеспечивается сильфонами 11.

В камере А установлены малоинерционные полупроводниковые терморезисторы (термисторы) 12 и 13 типа МТ (с близкими характеристиками $R(T)$), предназначенными для градуировки и контроля температуры в сосуде 1.

Нижний баллон (рис. 5.4) выполнен также из нержавеющей стали в виде массивного блока с двумя полостями — ячейками (измерительной и сравнительной), в которых установлены платиновые проволоочные сопротивления — терморезисторы 5 и 6 (диаметр спирали 0,3—0,1 мкм). Трубка 2, соединяющая измерительную ячейку с верхним

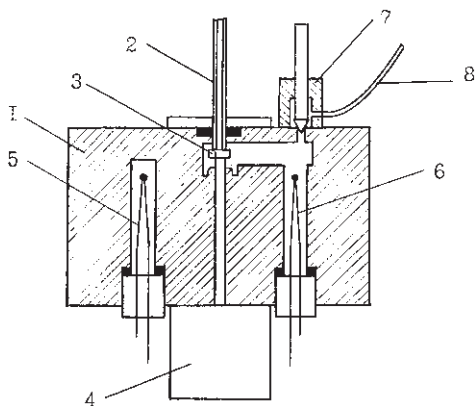


Рис. 5.4. Устройство нижнего баллона: 1 — нижний баллон; 2 — соединительная трубка; 3 — клапан; 4 — электромагнит; 5 и 6 — сравнительный и измерительный терморезисторы; 7 — впускной вентиль; 8 — отводящая трубка к системе вакуумирования и газо-смесительной системе

сосудом, перекрывается снизу электромагнитным клапаном 3. В верхней части баллона установлен также вентиль 7 с трубкой 8 для соединения измерительной ячейки с системами вакуумирования и подготовки газовых смесей.

5.2.4. Методика проведения эксперимента по определению комплекса свойств бинарной газовой смеси

В исходном состоянии в газосмесительной системе находится исследуемая газовая смесь, в остальной системе установлен вакуум. В катарометре 2 (рис. 5.2) устанавливается температура T_1 , в термостатируемых сосудах 6 и 8 — температура T_2 ($T_2 > T_1$).

Из газосмесительной системы через вентили 14 и 15 подают газовую смесь в сосуды 4 и 8 до определенного давления p . После прогревания газовой смеси открывают клапан 11 и включают измерительный блок 5. Газовая смесь, расширяясь, заполняет термостатирующий сосуд 6. В результате адиабатического расширения (т. е. без совершения внешней работы) происходит уменьшение температуры газовой смеси в сосуде 8 на величину

$$\Delta T = T_2 - T_2^1,$$

где T_2 , T_2^1 — температуры газовой смеси соответственно до и после расширения.

С помощью малоинерционного датчика температуры, например полупроводникового терморезистора, измеряют температуру T_2^1 .

Молярная теплоемкость смеси C_V определяется по соотношению

$$C_V = \frac{3p_k V_k^2}{\Delta T} \left(\frac{1}{V_{(A+B)}} - \frac{1}{V_{(B)}} \right), \quad (5.31)$$

где $V_{(B)}$ и $V_{(A+B)}$ — объемы (рис. 5.3), занимаемые газовой смесью до и после расширения, м^3 ; p_k — критическое давление газовой смеси, Па; V_k — критический объем газовой смеси, м^3 .

Продолжение эксперимента производится следующим образом: закрывают клапан 11 (рис. 5.2) и открывают клапаны 10 и 12, а также включают измерительный блок катарометра 2. В соединительной трубке 7 под влиянием градиента температуры начинается процесс термодиффузии. С помощью измерительной системы катарометра регистрируют изменение концентрации и время релаксации. По этим данным определяют фактор термодиффузии α_T по формуле (3.5) и коэффициент взаимной диффузии D_{12} по соотношению (3.3).

Следует отметить, что при расширении газовой смеси максимальное изменение (уменьшение) температуры происходит за доли секунды. Затем температура приближается к первоначальному значению. Введение в дополнительный термостатируемый сосуд 8 (рис. 5.2) датчика температуры 9 и клапана 12 между термостатируемым сосудом 6 и соединительной трубкой 7 позволяет восстановить заданную температуру после расширения газовой смеси в сосудах 6 и 8.

5.3. Метод определения коэффициента термодиффузии бинарных газовых смесей при высоких температурах с помощью ударной трубы

Во второй главе описаны методы определения диффузионных и термодиффузионных характеристик газовых смесей (коэффициента взаимной диффузии, разделения,

коэффициента разделения, фактора термодиффузии): уже ставшие классическими методы двухбаллонного аппарата, разделительных «качелей», термодиффузионной колонны, диффузионного термоэффекта и менее используемые спектроскопический и плазменный методы. Их технические возможности (за исключением плазменного метода) ограничены температурой 2000 К.

В лаборатории теплофизики ИТМО НАН Беларуси разработан способ определения коэффициента термодиффузии газовых смесей при высоких температурах с помощью ударной трубы [226, 227].

Ударная труба является наиболее удобным и широко применяемым устройством для получения в лабораторных условиях температур газовых сред от 1000 до 6000 К, исследования высокотемпературных физико-химических процессов в газах, а также свойств газов. В частности, нестационарный метод ударной трубы широко применяется для измерения коэффициента теплопроводности газов и их смесей при температурах 1000—6000 К.

5.3.1. Метод ударной трубы для определения коэффициента теплопроводности газов и газовых смесей

Методика эксперимента заключается в следующем [228]: камера низкого давления ударной трубы (правый отсек трубы на схеме рис. 5.5) наполняется исследуемым газом при давлении $p \leq 1,01$ МПа, а в камеру высокого давления (левый отсек трубы на схеме рис. 5.5) нагнетается рабочий газ до давления $p = 10\text{—}100$ МПа. Система выдерживается некоторое время для получения однородной начальной температуры T_1 в обеих камерах трубы.

В определенный момент мембрана между камерами трубы разрывается, и сильно сжатый рабочий газ устремляется в камеру низкого давления. По исследуемому газу распространяется ударная волна, на границе которой скачком увеличиваются давление, плотность, температура. После достижения торцевой стенки трубы ударная волна отражается от нее. В пространстве за отраженной ударной волной вне теплового пограничного слоя исследуемый газ

нагревается до некоторого значения температуры T_5 из интервала 1000—6000 К. Профили температуры исследуемого газа и торца трубы представлены на рис. 5.5.

Данный метод базируется на исследовании нестационарного процесса переноса тепла от нагретого исследуемого газа к торцевой стенке трубы. С точки зрения техники эксперимента задача является достаточно сложной, так как исследуется поведение высокотемпературной газовой среды в тонком (порядка 10^{-4} м) тепловом пограничном слое с большим градиентом температуры (10^6 — 10^7 К/м) в течение коротких промежутков времени (10^{-7} — 10^{-4} с).

С помощью датчиков, размещенных вдоль камеры низкого давления ударной трубы, и тонкопленочного датчика температуры, расположенного на торцевой стенке камеры низкого давления, определяют следующие параметры: скорость падающей ударной волны, температуру T_1 торцевой стенки и исследуемого газа в начальный момент времени и температуру $T_f(t)$ торца трубы после отражения от нее ударной волны. С течением времени температура торца увеличивается и приближается к постоянному значению $T_f(t \rightarrow \infty) = T_F$ (плато на осциллограмме), так что ее изменение относительно начального состояния системы оказывается равным $\Delta T_f(t \rightarrow \infty) = T_F - T_1$.

В результате серии экспериментов с ударной волной различной интенсивности получают зависимость изменения температуры торца ударной трубы от температуры газа T_5 вне теплового пограничного слоя

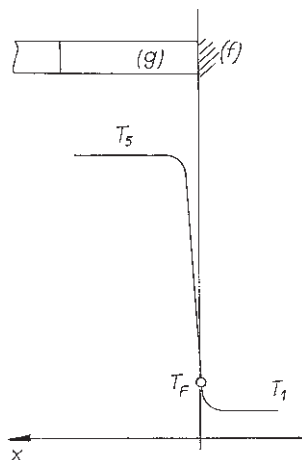


Рис. 5.5. Схема распределения температуры в торцевой стенке ударной трубы (справа) в тепловом пограничном слое исследуемого газа у торца трубы

$$T_f - T_0 = f(T_5),$$

где величина T_5 изменяется в диапазоне от 1000 до 6000 К.

Значения коэффициента теплопроводности исследуемого газа получают на основе обработки этой экспериментальной зависимости в рамках определенной теоретической модели, описывающей перенос тепла от нагретого газа к торцевой стенке трубы.

Математическая модель метода базируется на ряде допущений, позволяющих упростить рассматриваемый процесс:

1) задача считается одномерной (ось трубы расположена по оси x);

2) давление за отраженной ударной волной является постоянным;

3) газ покоится в пространстве за отраженной ударной волной;

4) рассматривается теплообмен полубесконечного объема газа с полубесконечным твердым телом;

5) принимается условие равенства температуры T_g газа у торца трубы его температуре T_f , при температурах меньше 6000 К для большинства исследуемых газовых сред не учитывается вклад излучения в процесс переноса тепла.

Рассматриваемый нестационарный процесс переноса тепла описывается системой уравнений

$$\rho_g c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_g (T_g) \frac{\partial T_g}{\partial x} \right], \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{\lambda_f}{\rho_f c_{pf}} \frac{\partial^2 T_f}{\partial x^2} \quad (5.33)$$

с краевыми условиями

$$T_f(x, 0) = T_g(x, 0) = T_1;$$

$$T_g(0, t) = T_f(0, t); \quad T_g(\infty, t) = T_5; \quad T_f(-\infty, t) = T_1,$$

$$T_g(0, t \rightarrow \infty) = T_f(0, t \rightarrow \infty) = T_F;$$

$$\lambda_g \frac{\partial T_g(0, t)}{\partial x} = \lambda_f \frac{\partial T_f(0, t)}{\partial x}; \quad \frac{\partial T_g(\infty, t)}{\partial x} = 0,$$

где индексами g и f обозначены соответственно параметры газа и стенки.

Из уравнений сохранения массы, импульса и энергии рассчитываются значения температуры исследуемого газа T_5 и давления p в пространстве за отраженной ударной волной вне теплового пограничного слоя. Плотность исследуемого газа вычисляется по уравнению состояния. Значения теплофизических свойств торцевой стенки и исследуемого газа при температуре T_F считаются известными.

Приближенное решение системы (5.32)—(5.33) относительно коэффициента теплопроводности исследуемого газа в зависимости от температуры имеет вид

$$\lambda_g(T_5) = \frac{\lambda_f(T_F) \rho_f(T_F) c_{pf}(T_F)}{\rho_g(T_5) c_{pg}(T_5)} \left[\frac{d(T_F - T_1)}{dT_5} \right]^2. \quad (5.34)$$

Поскольку описанный способ измерения коэффициента теплопроводности газов и газовых смесей представляет собой сложное и дорогостоящее экспериментальное исследование, большой интерес представляет расширение возможностей теплофизического эксперимента на ударной трубе.

5.3.2. Математическая модель метода определения коэффициента термодиффузии газовых смесей с помощью ударной трубы

Если в ударной трубе исследуется газовая смесь, то наряду с передачей тепла теплопроводностью под действием градиента температуры возникает также перенос массы вследствие эффекта термической диффузии.

Процессы термической диффузии и диффузионного термоэффекта в исследуемой газовой смеси описываются с помощью дифференциальных уравнений переноса энергии и массы

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = -\nabla \vec{J}'_q; \quad (5.35)$$

$$\frac{dc_1}{dt} = -\nabla \frac{\vec{J}_1}{\rho} \quad (5.36)$$

и феноменологических уравнений

$$\vec{J}'_g = -\lambda_\infty \nabla T - \rho \mu_{11} T c_1 D_1^T \nabla c_1 = -\lambda \nabla T; \quad (5.37)$$

$$\vec{J}_1 = -\rho c_1 c_2 D_1^T \nabla \ln T - \rho D_{12} \nabla c_1, \quad (5.38)$$

где $\lambda = \lambda_\infty + \lambda_{DT}^H$, λ_∞ — коэффициент теплопроводности смеси в стационарном состоянии, а величина λ_{DT}^H определяет вклад диффузионного термоэффекта в перенос тепла в газовой смеси в нестационарном состоянии:

$$\lambda(t) = \lambda_\infty + (\lambda_0 - \lambda_\infty) \exp(-t / \tau).$$

В практике теплофизического эксперимента, как правило, методика определения фактора термодиффузии базируется на феноменологическом уравнении для переноса массы в случае, когда рассматриваемая система находится в стационарном состоянии. В работе [229] методами термодинамики необратимых процессов показано, что выражение для потока массы в нестационарной системе эквивалентно выражению

$$\vec{J}_1 = -\rho D_{12} \alpha_T \exp(-t / \tau) \nabla \ln T, \quad (5.39)$$

где τ — характерное время системы.

Поскольку в случае метода ударной трубы время t равно десяткам микросекунд, а τ — порядка 1 с [6], можно принять, что

$$\vec{J}_1 = -\rho D_{12} \alpha_T \nabla \ln T; \quad (5.40)$$

$$-\rho D_{12} \alpha_T \nabla \ln T = -\rho D_1^T \nabla \ln T, \quad \alpha_T = D_1^T / D_{12}.$$

В работах [230—232] показано, что температурная зависимость коэффициента термодиффузии и теплопроводности газов и газовых смесей может быть аппроксимирована степенными функциями

$$\lambda = a(T/T_0)^l, \quad D_1^T = b(T/T_0)^r, \quad (5.41)$$

где показатели степени l и r — некоторые числовые постоянные.

С учетом выражений (5.40) и (5.41) систему уравнений (5.35)—(5.38) преобразуем к виду

$$\frac{\rho c_p}{\lambda} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{l}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (5.42)$$

$$\frac{T}{D_1^T} \left(\frac{\partial c_1}{\partial t} + V_x \frac{\partial c_1}{\partial x} \right) = \frac{r}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}. \quad (5.43)$$

На основе законов подобия в хорошем приближении можно допустить, что $l \approx r$ [230—232]. В этом случае, приравнявая левые части уравнений (5.42) и (5.43), получаем

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial \ln T} - \frac{D_1^T \rho c_p}{\lambda} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0. \quad (5.44)$$

Поскольку член во второй скобке не равен нулю, то справедливо соотношение

$$\frac{\partial c_1}{\partial \ln T} = \frac{D_1^T \rho c_p}{\lambda}, \quad (5.45)$$

интегрируя которое в пределах от T_F до T_5 получаем формулу для определения коэффициента термодиффузии D_1^T с помощью величин, измеряемых в процессе эксперимента на ударной трубе:

$$D_1^T(T_5) = \frac{\lambda}{\rho c_p} \cdot \frac{s}{\frac{T_5}{T_F} - 1}; \quad (5.46)$$

$$s = c_1(T_5) - c_1(T_F),$$

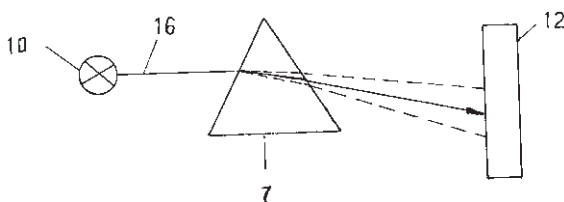


Рис. 5.7. Схема прохождения луча света через призму: 7, 10, 12 — обозначения те же, что на рис. 5.6; 16 — луч света.

и камеру 4 низкого давления. В камере 4 установлены датчики 5 поля температур и поля скоростей, соединенные с регистрирующим блоком 6, а также две трехгранные стеклянные призмы 7 и 8. Призма 7 находится в средней части камеры 4 низкого давления, а призма 8 — вблизи торцевой стенки 9 камеры низкого давления. В камере 4 установлены также источники света 10, 11 и фотоприемники 12, 13, соединенные с регистрирующими блоками 14 и 15.

Перед началом эксперимента однородная исследуемая смесь газов в камере 4 низкого давления имеет некоторый постоянный коэффициент преломления, отличающийся от коэффициента преломления стеклянной призмы. Схема прохождения светового луча через призму показана на рис. 5.7. Луч 16, выходящий из источника света 10 и падающий на поверхность призмы 7, преломляется и попадает на фотоприемник 12 по пути, обозначенному сплошной линией на рис. 5.7. Аналогично ведет себя и луч света от источника 11, проходящий через призму 8.

Методика эксперимента. После разрыва мембраны 2 (рис. 5.6) в камере 4 низкого давления создается ударная волна, распространение которой вдоль ударной трубы фиксируется датчиком 5 поля скоростей. Воздействие ударной волны на исследуемую смесь газов нагревает ее скачком в течение короткого времени, что регистрируется блоком 6. Одновременно вблизи торцевой стенки 9 после отражения ударной волны создается значительный градиент температуры (рис. 5.5). Под действием градиента температуры происходит разделение газовой смеси в камере 4, вследствие чего изменяется концентрация компонентов смеси по длине трубы. Изменение концентрации обуслов-

ливают изменение коэффициента преломления газовой смеси. При этом угол преломления светового луча 16 призмой 7 также изменяется, и луч достигает фотоприемника 12 по одному из путей, обозначенных пунктиром на рис. 5.7. Фотоприемник 12, чувствительный к изменению положения светового луча, подает сигнал на регистрирующий блок 14 (рис. 5.6). Аналогичный процесс происходит и с лучем света, проходящим через призму 8.

Таким образом, блоки 14 и 15 регистрируют величину изменения состава газовой смеси в средней части камеры 4 ударной трубы и вблизи торцевой стенки трубы 9. Разность концентраций первого компонента в этих частях камеры 4 дает величину разделения газовой смеси $s = c_1(T_5) - c_1(T_F)$, на основе которой определяется коэффициент термодиффузии по формуле (5.46).

В качестве датчиков концентрации компонентов газовой смеси может быть применен монохроматический луч лазера, включенный по схеме интерферометра. При этом в средней части камеры низкого давления и у торцевой стенки в противоположных сторонах боковой поверхности трубы предусматриваются окна для прохождения светового луча. В качестве регистрирующего блока в этом варианте может быть использована скоростная кинокамера.

МОДЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Описывая силовое взаимодействие между молекулами газовой среды, строгая кинетическая теория оперирует потенциальной энергией взаимодействия.

Сила взаимодействия F , например, между двумя сферическими неполярными молекулами является функцией межмолекулярного расстояния r . В этом случае потенциал межмолекулярного взаимодействия $\phi(r)$ связан с силой взаимодействия соотношениями [20]

$$F(r) = -\frac{d\phi}{dr}, \quad \phi(r) = \int_r^{\infty} F(r)dr.$$

Неполнота знаний о законах межмолекулярного взаимодействия приводит к необходимости использовать для различных моделей газа соответствующие эмпирические функции потенциальной энергии взаимодействия молекул.

В табл. П.1 представлены наиболее полезные и чаще всего применяемые *модельные потенциалы*. Вообще говоря, их можно разделить на четыре группы.

I. Наиболее простые и грубые **модели** взаимодействия, **учитывающие** лишь **короткодействующие силы отталкивания**. Такое приближение лучше оправдывается при очень высоких температурах, когда взаимное притяжение молекул становится несущественным.

Однопараметрическая модель твердых сфер рассматривает молекулы газа в виде твердых (жестких) непроницаемых сфер диаметром σ . Преимуществом этой модели является предельная наглядность и возможность получать точные результаты аналитически: например, вычислять интегралы столкновения (1.36). Недостатки модели (предельно крутой рост $\phi(r)$ на малых межмолекулярных расстояниях r и учет взаимодействия на больших расстоя-

ниях) приводят к недостоверной зависимости коэффициентов переноса от температуры.

Модель точечного центра отталкивания, допускающая сжимаемость молекул, содержит *два параметра*: расстояние между центрами молекул σ и показатель отталкивания Δ , характеризующий меру жесткости молекул. Поскольку значения Δ для большинства реальных газов находятся между 9 («мягкие» молекулы) и 15 («жесткие» молекулы), этот потенциал возрастает менее круто, чем в предыдущей модели. Лишь в предельном случае $\delta = \infty$ модель точечного центра отталкивания вырождается в модель твердых сфер.

При $\Delta = 4$ потенциал представляет собой важный частный случай так называемых *максвелловских молекул*, популярный в кинетической теории газов благодаря тому, что, как было замечено Дж. Максвеллом задолго до работ Д. Энскога и С. Чепмена, для данного случая можно построить кинетическую теорию коэффициентов переноса (вязкости, теплопроводности, диффузии) без определения функции распределения [23].

II. Взаимодействие сферически симметричных частиц (атомов инертных газов и, например, молекул N_2 , O_2 , Cl_2), у которых электроны изотропно распределены вокруг ядра, более реально описывается **модельными потенциалами, учитывающими как силы отталкивания, так и притяжения** [19, 20, 23].

К ним относится прежде всего *потенциал Леннарда—Джонса* ($m-n$), для которого выполняется условие $m > n$, обеспечивающее преобладание сил отталкивания на малых расстояниях и сил притяжения — на больших расстояниях. Параметр σ данного потенциала представляет собой расстояние, на котором потенциальная функция меняет знак: $r = \sigma$ есть такое расстояние между молекулами, при котором $\phi(r = \sigma) = 0$. Параметр ε соответствует минимальному значению потенциальной функции в точке $r = (m/n)^{\frac{1}{m-n}} \sigma$, т. е. определяет глубину так называемой потенциальной ямы.

Таблица П.1. Потенциальные модели межмолекулярного взаимодействия

Потенциал	Формула потенциальной функции	Параметры Потенциала	Литература ^{*,21)}	
			Параметры	$\Omega^{(l,s)*}$
Твердая сфера	$\varphi(r) = \begin{cases} \infty, & r < \sigma, \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$	σ	[20]	$\Omega^{(l,s)*} = 1$
Точечный центр отталкивания	$\varphi(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\delta, \quad 0 \leq r \leq \infty$	$\sigma, \delta = 9 + 15$	[20]	[20]
Потенциал (m-n) Леннарда—Джонса	$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \right], \quad 0 \leq r \leq \infty$	$\varepsilon, \sigma, m = 8 \div \infty, n = 6, 7, 8$	[20, 238]	$\begin{bmatrix} 20, \\ 233-238 \\ 239 \end{bmatrix}^*$
Потенциал (12-6) Леннарда-Джонса	$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad 0 \leq r \leq \infty$	σ, ε	[20]	$\begin{bmatrix} 20, \\ 233-238, \\ 239, 240 \end{bmatrix}^*$
Модифицированный потенциал Бакингема (exp-6)	$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{\varepsilon}{\left(1 - \frac{6}{a}\right)} \left[\frac{6}{a} \exp \left\{ a \left(1 - \frac{r}{r_{\max}} \right) \right\} - \left(\frac{\sigma}{r_{\max}} \right)^6 \right], & r > r_{\max}, \\ \infty, & r < r_{\max} \end{cases}$	$r_{\max}, \varepsilon, a = 12-16$	[20]	[20]

Продолжение табл. П 1

Потенциал	Формула потенциальной функции	Параметры Потенциала	Литература ^{*21)}	
			Параметры	$\Omega^{(i,s)*}$
Потенциал (m-6-8) Хэнли и Клея	$\varphi(r) = \varepsilon \left[\frac{6 + 2\gamma \left(\frac{r_m}{r} \right)^m}{m - 6} - \frac{m - \gamma \left(\frac{m-8}{m-6} \right) \left(\frac{r_m}{r} \right)^6}{m - 6} - \gamma \left(\frac{r_m}{r} \right)^8 \right],$ $m - \gamma(m - 8) \geq 0$	r_m, ε $m = 9 - 17,$ $\gamma = 0 - 5$	[52, 242]	[52, 242] [243]*
Потенциал Штокмайера	$\varphi(r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^m - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \right] - \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} g(\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2),$ $g(\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) = 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2),$ $0 \leq r \leq \infty$	$\sigma, \varepsilon,$ $\mu_1, \mu_2,$ $\theta_1, \theta_2,$ ϕ_1, ϕ_2	[244]	[244]
Потенциал (12-6-3)	$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \delta_0 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^3 \right], \quad 0 \leq r \leq \infty$	$\sigma, \varepsilon,$ $\delta_0 = (-2.5) \div$ $- (+2.5)$	[36, 245, 246]	[36, 245, 246]

* В литературных источниках, помеченных индексом*, содержатся функции, аппроксимирующие температурные зависимости приведенных интегралов столкновений.

Самое широкое распространение получил частный случай этой модели — *двухпараметрический потенциал Леннарда—Джонса* (12—6), позволяющий нередко обеспечить согласие теоретических данных о коэффициентах переноса газов с опытными данными. Иногда используются также варианты потенциала (m —6) и (12— n). Например, в [238] утверждается, что поскольку истинный потенциал взаимодействия молекул одноатомных газов является более глубоким в точке минимума и круче изменяется на больших расстояниях, потенциал (12—7) $\varphi(r) = 5,104\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^7]$ позволяет согласованным образом (т. е. при одних и тех же значениях параметров ϵ и σ для каждого газа) описать различные свойства газов из сферически симметричных молекул в широком диапазоне температур.

С целью усовершенствования потенциала (12—6), имеющего недостаточную крутизну в области отталкивания, которая близка к экспоненте, был разработан ряд других моделей [19, 20, 23]. Из них достаточно успешными для расчета коэффициентов переноса являются потенциалы, содержащие более двух силовых параметров: *модифицированный потенциал Бакингема* ($\exp$ —6), *потенциал Кихары*, *потенциал Морзе* (для гелия), *потенциал Хэнли и Клея* (m — 6—8) и др.

Например, в модели $\exp$ —6 параметр a представляет собой крутизну экспоненциального отталкивания; в качестве параметра $r_{\text{макс}}$ принимается значение r , при котором $\varphi(r)$ имеет фиктивный максимум, определяемый как корень уравнения $(r/r_{\text{макс}})^7 \exp(-ar/r_{\text{макс}}) - \exp(-a) = 0$.

Три параметра (ϵ , $r_{\text{макс}}$, a) позволяют варьировать как ширину, так и глубину потенциальной ямы. Однако, как правило, в модели ($\exp$ —6) и в других моделях дополнительные параметры фиксируют, что превращает эти потенциалы фактически в двухпараметрические.

III. Газы, обладающие дипольным моментом, имеют сферически несимметричный потенциал взаимодействия (H_2O , NH_3 и др.). Часто используемый для описания вза-

имодействия полярных газов *потенциал Штокмайера* представляет собой сумму потенциальной энергии, описываемой потенциалом Леннарда—Джонса, и **дополнительного члена, описывающего взаимодействие двух полярных молекул с дипольными моментами μ_1 и μ_2** . Этот дополнительный потенциал, пропорциональный r^{-3} , зависит от углов $(\theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2)$, определяющих ориентацию каждой молекулы.

Поскольку для столкновений с большой энергией более важны силы отталкивания, чем силы притяжения, в этом случае в весьма хорошем приближении можно заменить составляющую потенциала Штокмайера, зависящую от углов, членом, соответствующим взаимодействию двух идеальных диполей [20], расположенных вдоль одной линии. Это предположение позволяет перейти к приближенному потенциалу, не зависящему от углов, который называют *потенциалом (12—6—3)*. Входящий в него параметр $\delta_0 = \frac{\mu_1 \mu_2}{2\epsilon \sigma^3}$ определяет меру степени отклонения поведения данных полярных компонентов от неполярных.

IV. Смеси, состоящие из полярного и неполярного компонентов, имеют следующую особенность: в них происходит поляризация неполярных молекул под действием полярных. Взаимодействие таких систем может быть описано с помощью модифицированного потенциала Леннарда—Джонса (12—6) [20]. Силовые параметры взаимодействия полярной (индекс p) и неполярной (индекс n) молекул σ'_{p-n} , ϵ'_{p-n} , δ_{0p-n} определяются по комбинационным правилам, приведенным в Приложении 2.

Интегралы столкновений в этом случае могут быть вычислены по таблицам для потенциала (12—6) Леннарда—Джонса.

КОМБИНАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

В табл. П. 1 указаны литературные источники, содержащие значения параметров потенциальных функций для различных газов. Параметр σ измеряется в нм, а приведенный параметр ε/k — в К.

Потенциальные параметры, характеризующие взаимодействие молекул компонентов бинарных газовых смесей, определяются с помощью следующих соотношений (комбинационных правил).

1) В рамках модели твердых сфер расстояние σ_{ij} между центрами двух молекул с диаметрами σ_i и σ_j при их столкновении определяется как арифметическое среднее:

$$(\sigma_{ij})_{\text{тв.сф}} = \frac{1}{2} [(\sigma_i)_{\text{тв.сф}} + (\sigma_j)_{\text{тв.сф}}]. \quad (\text{П } 2.1)$$

2) Для модельных потенциалов (12—6) и (exp—6) параметры σ_{ij} и ε_{ij} связаны теоретически обоснованным соотношением [20]

$$\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 = \sigma_i^3 \sigma_j^3 (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2}, \quad (\text{П } 2.2)$$

которое следует из интерпретации дисперсионных сил через поляризуемость отдельных молекул.

В качестве второго соотношения для этих потенциалов обычно используют аналог комбинационной формулы (П 2.1) для твердых сфер:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (\text{П } 2.3)$$

которая является в данном случае некоторым приближением.

При условии $\sigma_i \approx \sigma_j$ равенство (П 2.2) преобразуется в среднее геометрическое для параметра ε_{ij} :

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (\text{П } 2.4)$$

Простые комбинационные правила (П 2.3) и (П 2.4) получили широкое распространение при расчете коэффициентов переноса газовых смесей.

3) Для описания взаимодействия полярных молекул используется потенциал (12—6—3).

Обычно параметры σ_{ij} и ε_{ij} этого потенциала определяются по формулам (П 2.3) и (П 2.4), в которых σ_i, σ_j и $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ — параметры потенциала (12—6—3) для компонентов смеси, которые не равны соответствующим величинам потенциала (12—6).

Третий параметр этого потенциала для полярного компонента имеет вид:

$$\delta_{0i} = \sqrt{2}t_i^*, \quad t_i^* = \frac{\mu_i^2}{2\varepsilon_i\sigma_i^3},$$

а для разнородных молекул

$$\delta_{0ij} = \sqrt{2}t_{ij}^*, \quad t_{ij}^* = \frac{\mu_i\mu_j}{2\sqrt{2}\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^3},$$

где μ — дипольный момент, измеряемый в Д ($1\text{Д} = 3,1623 \cdot 10^{-25} \text{ Н}^{1/2} \cdot \text{м}^2$).

4) Для описания взаимодействия молекул смеси, состоящей из полярного и неполярного компонентов, также может быть использован потенциал Леннарда—Джонса (12—6). При этом силовые постоянные, характеризующие взаимодействие молекул разного сорта, могут быть найдены по следующим комбинационным правилам [20]:

$$\sigma'_{p-n} = \frac{1}{2}(\sigma'_p + \sigma'_n)\xi^{-\frac{1}{6}}, \quad (\text{П } 2.5)$$

$$\varepsilon'_{p-n} = \sqrt{\varepsilon'_p \varepsilon'_n} \xi^2, \quad (\text{П } 2.6)$$

где индекс p характеризует полярный компонент, а индекс n — неполярный.

Входящий в эти соотношения параметр ξ представляет собой следующий комплекс свойств молекул:

$$\xi = \left[1 + \frac{1}{4} a_n^* \mu_p^{*2} \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n}} \right] = \left[1 + \frac{1}{2} \sqrt{2} a_n^* t_p^* \sqrt{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_n}} \right], \quad (\text{П } 2.7)$$

где $\sigma'_n, \varepsilon'_n$ — параметры потенциала (12—б) для неполярных молекул; $\sigma'_p, \varepsilon'_p$ — параметры потенциала Штокмайера для полярных молекул; $a_n^* = a_n / \sigma_n^3$ — приведенная поляризуемость неполярной молекулы; $\mu_p^* = \mu_p \sqrt{\varepsilon_p \sigma_p^3}$ — приведенный дипольный момент полярной молекулы; a_n — поляризуемость неполярной молекулы; $t_p^* = \mu_p^{*2} / \sqrt{8}$.

О ВЫБОРЕ СРЕДНЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ α_T

В эксперименте по термической диффузии по измеренным значениям разделения при температурах сосудов T_1 и T_2 определяется среднее значение фактора термодиффузии α_T , соответствующее характеристической (средней) температуре T , лежащей в интервале T_1 и T_2 . Но различным условиям эксперимента (т. е. различным значениям T_1 и T_2) может соответствовать одна и та же средняя температура. При этом возникает вопрос о правомерности отношения получаемых результатов измерений к средней температуре, тем более что эти средние температуры могут быть определены различными способами.

Из всех существующих способов усреднения температуры, к которой относят опытные данные по фактору термодиффузии, наибольшее распространение получила формула Брауна, определяющая среднелогарифмическую ($T_{\text{л}}$) температуру:

$$T_{\text{л}} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Взяв за основу данное определение средней температуры, рассмотрим условия ее применения при анализе результатов исследования фактора термодиффузии α_T . Затем исследуем возможность сравнения данных по α_T , отнесенных к средним температурам, определяемым различными способами.

Рассмотрим зависимость величины фактора термодиффузии α_T от изменения температур T_1 и T_2 при сохранении средней температуры $T_{\text{л}}$. В работе [194] показано, что увеличение температуры T_1 (холодного сосуда), при одном и том же значении среднелогарифмической температуры вызывает рост фактора термодиффузии α_T для смеси He—N₂.

Иллюстрацией этого могут служить конкретные данные из [194] для близких значений $T_{\text{л}}$, приведенные в первых двух строчках таблицы.

Кроме того, в таблице приведены экспериментальные значения α_T других газовых смесей, полученных другими авторами и относящихся примерно к одинаковым средним температурам, но при различных значениях T_1 и T_2 .

Таблица П 3. Значения α_T смесей газов, полученные при одинаковых (или близких) средних температурах $T_{\text{д}}$, но при различных T_1 и T_2

Смесь	T_1 , К	T_2 , К	$T_{\text{ср}}$, К	$x_{\text{лег}}$, %	α_T	δ^* , %	Литература
He—N ₂	365,0	596,2	461,8	63,6	0,416	5,5	194
	294,0	795,4	464,2	63,6	0,393		
H ₂ —CO ₂	300,0	353,0	325,1	54,3	0,315	8,9	200
	293,0	362,0	325,1	54,3	0,287	6,0	158
	293,0	431,0	353,2	54,3	0,301		158
	300,0	415,0	351,3	54,3	0,283		200
	233,0	293,0	260,7	51,2	0,165	1,8	125
Ne—Ar	234,0	293,0	261,3	51,2	0,162		
Ar—Kr	293,0	470,0	367,7	53,5	0,115	7,0	125
	293,0	464,0	365,5	53,5	0,107		

$$* \delta = (\alpha_{T1} - \alpha_{T2}) / \alpha_{T1}, \alpha_{T1} > \alpha_{T2}$$

Как видно из таблицы, расхождения в значениях α_T при одинаковых (или близких) среднелогарифмических температурах, но различных T_1 и T_2 (смеси He—N₂ и H₂—CO₂) и различных T_1 или T_2 (смеси Ne—Ar и Ar—Kr) примерно 2—9%. Для снижения этих расхождений в [194] рекомендовано при сравнении учитывать значения T_1 и T_2 .

Расхождение результатов различных авторов можно объяснить не только различием условий экспериментов, но и действием некоторых факторов даже в условиях одного эксперимента. Например, точность измерения одного и десятипроцентного изменения состава газа в процессе термической диффузии различна и зависит от вида и состава исследуемой газовой смеси. То есть точность определения α_T даже в условиях одного эксперимента не является постоянной величиной. Следовательно, корректное

представление (или сравнение) результатов исследований требует указания не только значений T_1 и T_2 , но и погрешности определения для каждого конкретного значения α_T . Так, по оценке различных авторов, погрешность результатов определения α_T , например, для газовых смесей (исключая смеси изотопов) при давлении, близком к нормальному, находится обычно в пределах $\pm(1-10)\%$.

Таким образом, из изложенного видно, что расхождение значений α_T , отнесенных к одинаковым средним температурам (с различными T_1 и T_2), и экспериментальная погрешность определения α_T находятся в одних пределах. Отсюда следует, что среднелогарифмическая температура $T_{\text{л}}$ может быть взята за основу сравнения данных по α_T независимо от выбора T_1 и T_2 в пределах погрешности эксперимента.

При небольших изменениях T_1 и T_2 ($T_1 = 230-294$ К; $T_2 = 321-423$ К) и малых перепадах температур ($\Delta T \leq 120$ К) различие между средними температурами не превышает 0,6%. С увеличением ΔT различие возрастает и зависит от T_1 и T_2 .

Проанализируем это на примере среднелогарифмической $T_{\text{л}}$ и среднегеометрической $T_{\text{г}} = (T_1 T_2)^{1/2}$ температур (рис. 1 П 3). При фиксированных значениях температуры T_1 и изменении T_2 отклонение среднегеометрической температуры от среднелогарифмической, т. е.

$$((T_{\text{г}} - T_{\text{л}}) / T_{\text{л}}) \% = \delta T$$

в зависимости от ΔT уменьшается с ростом фиксированных значений T_1 .

На рис. 2 П 3 приведена зависимость δT от ΔT для различных среднелогарифмических температур $T_{\text{л}}$. Как видно из рис. 2 П 3, ошибка, связанная с

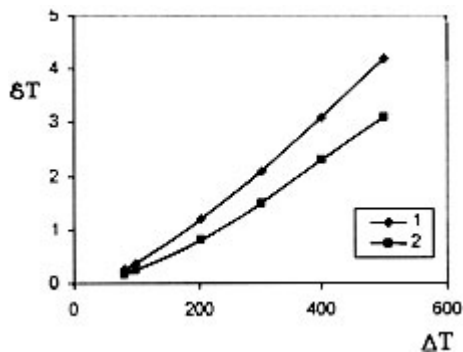


Рис. 1 П 3. Зависимость $\delta T = ((T_{\text{г}} - T_{\text{л}}) / T_{\text{л}}) \%$ от ΔT при $T_1 = \text{const}$ и изменении T_2 : 1 — $T_1 = 294$ К; 2 — $T_1 = 365$ К

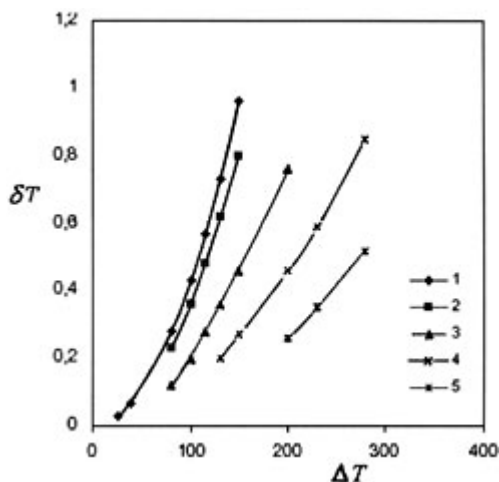


Рис. 2 П 3. Зависимость $\delta T = ((T_r - T_l) / T_l) \%$ от ΔT для различных температур T_l : 1 — 307 К; 2 — 331 К; 3 — 451 К; 4 — 600 К; 5 — 751 К

отнесением α_T к различным средним температурам (T_l или T_r) более ощутима в области низких температур и увеличивается с ростом ΔT . Однако с ростом температуры различие в средних температурах T_l и T_r уменьшается. Например для $T_l = 751$ К при $\Delta T = 360$ К значение δT составляет всего 0,5%.

Таким образом из рис. 2 П 3 следует, что при сравнении данных в области низких температур, где наблюдается наибольшая зависимость α_T от температуры, необходимо пользоваться какой-то одной средней температурой либо учитывать погрешность, связанную с различием определения средних температур.

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Расчетные формулы (3.5) и (3.3) позволяет вычислить фактор термодиффузии α_T и коэффициент взаимной диффузии D_{12} с некоторой погрешностью. Эта погрешность зависит от погрешности непосредственно измеряемых в экспериментах величин и погрешности определения «постоянных» прибора. Поэтому оценить общую погрешность определения α_T и D_{12} можно, рассмотрев конкретную конструкцию прибора, реализующую данный метод.

Приведем пример расчета погрешности определения (методом двухбаллонного аппарата) фактора термодиффузии α_T и коэффициента взаимной диффузии D_{12} смеси He—Ar ($x_1 = 0,5$) для следующих условий:

$T_1 = 291,4$ К; $T_2 = 354$ К; $p = 0,1$ Мпа; число наблюдений $n = 5$. Геометрические размеры аппарата: объемы сосудов (баллонов):

$V_1 = 2,353$ см³, $V_2 = 329,8$ см³; длина и площадь поперечного сечения соединительной трубки равны: $L = 14$ см; $A = 0,113$ см².

Число наблюдений, n	α_{T_i}	$ \alpha_{T_i} - \bar{\alpha}_T \cdot 10^{-2}$	D_{12}	$ D_{12i} - \bar{D}_{12} \cdot 10^{-2}$
1	0,3811	0,8	0,8128	0,364
2	0,3560	1,71	0,8363	2,71
3	0,3669	0,62	0,7960	1,32
4	0,3844	1,13	0,7733	3,59
5	0,3770	0,39	0,8274	1,82

Предполагая, что случайная величина фактора термодиффузии подчиняется закону нормального распределения, определялась выборочная средняя по формуле

$$\bar{\alpha}_T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \alpha_{T_i} = 0,3731, \quad (1)$$

где n — число результатов измерений; α_{Ti} — i -й результат измерения.

Среднее квадратичное отклонение результата измерения оценивалось по формуле:

$$S(\bar{\alpha}_T) = \sqrt{\frac{\sum (\alpha_{Ti} - \bar{\alpha}_T)^2}{n(n-1)}} = 0,519 \cdot 10^{-2}. \quad (2)$$

Доверительные границы ε (без учета знака) случайной погрешности результата измерения находились следующим образом:

$$\varepsilon = \kappa \cdot S(\bar{\alpha}_T) = 0,57 \cdot 10^{-2}, \quad (3)$$

где κ — коэффициент Стьюдента, который в зависимости от принятой доверительной вероятности p и числа результатов наблюдений n определялся по таблице ГОСТ 8.207—76.

Для нашего случая при принятой доверительной вероятности $p = 0,95$ и $n = 5$, $\kappa = 1,1$.

При определении относительной систематической погрешности средств измерения α_T исходными являются расчетные уравнения (3.3) и (3.5). Погрешности средств измерения рассматривались как случайные величины. Распределение случайных величин принималось за равномерное. Частные погрешности средств измерения не зависят одна от другой. Поэтому погрешность измерения $\Delta\alpha_T$ является результатом (функцией) действия частных погрешностей

$$\delta\alpha_T = \frac{d\alpha_T}{\alpha_T} = \frac{dS}{S} + \frac{dx_1}{x_1} + \frac{dx_2}{x_2} + \left(\frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} \right) \cdot \left(\ln \frac{T_2}{T_1} \right)^{-1}. \quad (4)$$

Используя метод квадратичного сложения, получим:

$$\delta\alpha_T = k \left\{ \left(\frac{dS}{S} \right)^2 + \left(\frac{dx_1}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{dx_2}{x_2} \right)^2 + \left(\frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} \right)^2 \left(\ln \frac{T_2}{T_1} \right)^{-2} \right\}^{1/2}.$$

Так как

$$S = \Delta x \left(1 + \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} + \Delta \right) \text{ и } \Delta x = \frac{U}{b + 2cx},$$

где U — значение разбаланса моста, b, c — коэффициенты полинома, полученные при обработке градуировочной кривой зависимости U от концентрации для рабочего элемента, можно записать:

$$\frac{dS}{S} = \frac{dU}{U} + \frac{2cdx}{b + 2cx} + \frac{dZ}{Z};$$

$$Z = 1 + \frac{V_1 T_2}{V_2 T_1} + \Delta.$$

Величиной $d\Delta$ можно пренебречь, так как значение Δ меньше значения Z примерно на три порядка ($\Delta + 0,0003$), в связи с чем вклад $d\Delta$ в dZ незначителен. Погрешность определения концентрации исходной смеси δx_1 и δx_2 связана с погрешностью образцового манометра и вакуумметра, с помощью которых составлялась смесь по методу парциального давления. Относительная погрешность вакуумметра и образцового манометра, определяемая их классом точности, составляет $\pm 0,4\%$ от верхнего предела измерения. Таким образом, для концентрации $x_1 = x_2 = 0,5$ имеем:

$$\frac{2cdx}{b + 2cx} = \frac{2 \cdot 0,02376 \cdot 0,004}{0,05298 - 2 \cdot 0,02376 \cdot 0,5} = 0,6505 \cdot 10^{-2}.$$

Систематическая погрешность измерения э. д. с. U разбаланса моста, определяемая классом точности вольтметра Ф 30, на пределе 10 мВ определялась по формуле

$$\delta U = \pm \left[0,1 + 0,05 \left(\frac{U_{np}}{U} - 1 \right) \right] \% \text{ и на пределе 100 мВ — по}$$

формуле $\delta U = \pm \left[0,06 + 0,02 \left(\frac{U_{np}}{U} - 1 \right) \right] \%$. Для рассматри-

ваемого случая ($U \approx 0,5$ мВ) относительная погрешность имеет величину $\delta U = 1,05\%$. Измерение температур T_1 и T_2 осуществлялось термопарами и ртутными термометрами с погрешностью $\pm 0,05$ К.

Погрешность определения постоянных прибора V_1 и V_2 , входящих в формулу (2.1) для определения общего разделения S , получена частично по допускам изготовления полостей сосудов и частично — с помощью измерения размеров микрометром или микроскопом. Полученные значения погрешности имеют величину: $dV_1 = \pm 0,05$ см³ и $dV_2 = \pm 0,5$ см³.

Подставляя приведенные значения погрешностей измерений в соответствующие выражения, получим:

$$\frac{dZ}{Z} = \left[\frac{354 \cdot 0,05}{329,8 \cdot 291,4} + \frac{2,353 \cdot 0,05}{329,8 \cdot 291,4} + \frac{2,353 \cdot 354 \cdot 0,5}{329,8^2 \cdot 291,4} + \frac{2,353 \cdot 354 \cdot 0,05}{329,8 \cdot 291,4^2} \right] \left[1 + \frac{2,353 \cdot 354}{329,8 \cdot 291,4} \right]^{-1} = 0,198 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{dS}{S} = 1,05 \cdot 10^{-2} + 0,651 \cdot 10^{-2} + 0,0198 \cdot 10^{-2} = 1,72 \cdot 10^{-2};$$

$$\delta\alpha_T = \frac{d\alpha_T}{\alpha_T} = 1,1 \left[\frac{(1,72 \cdot 10^{-2})^2 + \left(\frac{0,4}{0,5} \cdot 10^{-2}\right)^2}{\left(\frac{0,4}{0,5} \cdot 10^{-2}\right)^2 + \left(\frac{\frac{0,05}{291,4} + \frac{0,05}{354}}{0,1946}\right)^2} \right]^{1/2} = 2,27 \cdot 10^{-2};$$

$$d\alpha_T = \bar{\alpha}_T \cdot \delta\alpha_T = 0,3731 \cdot 2,27 \cdot 10^{-2} = 0,85 \cdot 10^{-2}.$$

Граница погрешности результата измерения определялась следующим образом. В случае если

$$d\alpha_T / S(\bar{\alpha}_T) \leq 0,8, \quad (5)$$

то систематическая погрешность по сравнению со случайной пренебрегалась и считалось, что граница погрешности результата $\Delta = \varepsilon$.

Если

$$d\alpha_T / S(\bar{\alpha}_T) \geq 8, \quad (6)$$

то случайная погрешность по сравнению с относительной систематической погрешностью средств измерения пренебрегалась и считалось, что граница погрешности результата $\Delta = d\alpha_T$.

В случае, если неравенства (5) и (6) не выполнялись, граница погрешности результата измерения находилась путем построения комбинации распределения систематической погрешности средств измерения, рассматривая их как случайные величины.

В этом случае

$$\Delta = \tilde{k} \cdot S_\Sigma, \quad (7)$$

где $\tilde{k}$ — коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической погрешностей; S_Σ — оценка суммарного среднего квадратичного отклонения результата измерения.

В рассматриваемом случае

$$\frac{d\alpha_T}{S(\bar{\alpha}_T)} = \frac{0,85 \cdot 10^{-2}}{0,519 \cdot 10^{-2}} = 1,64.$$

Следовательно, граница погрешности результата измерения равна

$$S_\Sigma = \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{d\alpha_T}{\kappa} \right)^2 + S^2(\bar{\alpha}_T)} = \\ \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{0,85 \cdot 10^{-2}}{1,1} \right)^2 + (0,519 \cdot 10^{-2})^2} = 0,68 \cdot 10^{-2};$$

$$\tilde{k} = (\varepsilon + d\alpha_T) / \left[S(\bar{\alpha}_T) + \sqrt{\frac{1}{3} \left(\frac{d\alpha_T}{k} \right)^2} \right] = 1,47;$$

$$\Delta = 1,47 \cdot 0,68 \cdot 10^{-2} = 0,01; \quad \alpha_T = 0,3731 \pm 0,01.$$

По описанной выше схеме проводился расчет погрешности измерения и коэффициента взаимной диффузии (КВД) D_{12} .

$$\bar{D}_{12} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n D_{12i} = 0,809 \text{ см}^2 / \text{с}, \quad (8)$$

$$S(\bar{D}_{12}) = \sqrt{\frac{\sum (D_{12i} - \bar{D}_{12})^2}{n(n-1)}} = 0,0113 \text{ см}^2 / \text{с}; \quad (9)$$

$$\varepsilon = \kappa S(\bar{D}_{12}) = 0,0124 \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (10)$$

При принятой доверительной вероятности $P = 0,95$ и количестве наблюдений $n = 5$ коэффициент Стьюдента $t = 1,1$.

Относительная погрешность измерения КВД методом двух баллонного аппарата рассчитывалась на основе уравнения (3.3). Перепишем его в виде:

$$D = \kappa \frac{L}{\tau A} \left[\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V_2} \right]^{-1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (11)$$

Введем обозначения:

$$T_1 / V_1 + T_2 / V_2 = B; \quad \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{T_2}{T_1} = T_C.$$

Тогда

$$D = \frac{\kappa L}{\tau A} B^{-1} T_C;$$

$$\frac{dD}{D} = k \left[\left(\frac{d\kappa_0}{\kappa_0} \right)^2 + \left(\frac{dL}{L} \right)^2 + \left(\frac{dA}{A} \right)^2 + \left(\frac{d\tau}{\tau} \right)^2 + \left(\frac{dB}{B} \right)^2 + \left(\frac{dT_C}{T_C} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (12)$$

Погрешность определения постоянных прибора V_1 и V_2 , приведенная выше, составляет 0,05 и 0,5 см³. Длина трубки определялась штангенциркулем с погрешностью $dL = \pm 0,01$ см, внутренний диаметр трубки измерялся микроскопом с точностью $\pm 0,001$ см. Погрешность определения площади поперечного сечения трубки составляла $\frac{dA}{A} = 5,26 \cdot 10^{-3}$. Для поправки κ_0 принята погрешность определения, равная $\pm 0,4$ %.

Погрешность измерения времени релаксации вычисляли согласно формуле (2.32).

Параметр $\tau = \frac{1}{b}$ в (2.32), являющейся временной характеристикой процесса разделения смеси, принято [4, 15, 16, 17] определять из условия $e^{-bt} = e^{-1}$, т. е. величина τ соответствует (по принятому условию) такому значению времени t , при котором разделение S характеризуется равенством

$$S = S_\infty \left(1 - \frac{1}{e} \right) \equiv S_\tau.$$

В связи с этим систематическую погрешность определения τ можно найти по временной зависимости разделения S , т. е. из выражения:

$$S_\tau = \frac{\partial S}{\partial t} \Big|_{t=\tau} \cdot \tau,$$

откуда в соответствии с (2.32) получаем:

$$\tau = - \frac{S_\tau}{v S_\infty} e^{bt} \Big|_{t=\tau}.$$

Отсюда относительная погрешность

$$\frac{d\tau}{\tau} = \frac{dS_{\tau}}{S_{\tau}} + \frac{dS_{\infty}}{S_{\infty}} + v \cdot dt \bigg|_{t=\tau=\frac{1}{b}} = 2,6 \frac{dS_{\infty}}{S_{\infty}} + \frac{dt}{\tau}.$$

Время в эксперименте измерялось с точностью 1 с

$$\frac{d\tau}{\tau} = 2,6 \cdot 1,72 \cdot 10^{-2} + \frac{1}{570} = 4,7 \cdot 10^{-2};$$

$$\begin{aligned} \frac{dB}{B} &= \left[\frac{dT_1}{T_1} + \frac{T_1 dV_1}{V_1^2} + \frac{dT_2}{T_2} + \frac{T_2 dV_2}{V_2^2} \right] \left[\frac{T_1}{V_1} + \frac{T_2}{V_2} \right]^{-1} = \\ &= \left[\frac{0,05}{2,353} + \frac{291,4 \cdot 0,05}{2,353^2} + \frac{0,05}{329,8} + \frac{354 \cdot 0,5}{329,8^2} \right] \times \\ &\quad \left[\frac{291,4}{2,353} + \frac{354}{329,8} \right]^{-1} = 0,0212; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_C}{T_C} &= \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} + \frac{dT_1 + dT_2}{T_2 - T_1} + \left(\frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} \right) \left(\ln \frac{T_2}{T_1} \right)^{-1} + \frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}} = \\ &= \frac{0,05}{291,4} + \frac{0,05}{354} + \frac{2 \cdot 0,05}{62,6} + 0,1964^{-1} \left(\frac{0,05}{291,4} + \frac{0,05}{354} \right) + \\ &\quad 0,0085 = 0,012. \end{aligned}$$

$\frac{d\tilde{T}}{\tilde{T}}$ — погрешность, связанная с отнесением D_{12} к среднелогарифмической температуре, составляет $\sim 0,85\%$.

$$\begin{aligned} \delta D_{12} = \frac{dD_{12}}{D_{12}} &= 1,1 \left[(0,004)^2 + \left(\frac{0,01}{14} \right)^2 + (0,00526)^2 + \right. \\ &\quad \left. (4,7 \cdot 10^{-2})^2 + (0,0212)^2 + (0,012)^2 \right]^{1/2} = 0,059; \end{aligned}$$

$$dD_{12} = \bar{D}_{12} \delta D_{12} = 0,809 \cdot 0,059 = 0,048 \text{ см}^2/\text{с}$$

Проверялись условия отношения систематической и случайной погрешностей:

$$\frac{dD_{12}}{S(\bar{D}_{12})} = \frac{0,048}{0,0113} = 4,25.$$

Так как условия (5) и (6) не выполняются, граница погрешности результата измерения определялась по соотношению (7):

$$\Delta = \tilde{k} S_{\Sigma};$$

$$S_{\Sigma} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{dD_{12}}{\kappa} \right)^2 + S^2(\bar{D}_{12}) \right]^{1/2} =$$

$$\left[\frac{1}{3} \cdot \left(\frac{0,048}{1,1} \right)^2 + 0,0113^2 \right]^{1/2} = 0,028;$$

$$\tilde{k} = \frac{\varepsilon + dD_{12}}{S(\bar{D}_{12}) + \frac{dD_{12}}{\kappa} \sqrt{\frac{1}{3}}} = \frac{0,0124 + 0,059}{0,0113 + 0,0251} = 1,96.$$

Таким образом, граница погрешности измерения КВД составляет:

$$\Delta = 1,96 \cdot 0,028 = 0,055 \text{ см}^2/\text{с}$$

и

$$D_{12} = 0,809 \pm 0,055 \text{ см}^2/\text{с}.$$

**РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО
ИССЛЕДОВАНИЯ ФАКТОРА
ТЕРМОДИФФУЗИИ α_T БИНАРНЫХ
ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

*Таблица 1 П 5. Термодиффузионное разделение S смеси He—Ne
($x_{\text{He}} = 0,0102, 0,0211, 0,0311$)
в зависимости от температуры. P = 0,1 МПа*

Смесь	x_{He}	T_1, K	T_2, K	$T_{\text{ср}}, K$	S, %	Литература
He—Ne	0,0102	295,0	250,0	271,3	0,045	[232, 247]
			220,0	253,8	0,0775	
			190,0	234,8	0,110	
			160,0	213,9	0,1513	
			130,0	190,5	0,1950	
			100,0	163,7	0,2380	
			80,0	143,2	0,2688	
			250,0	271,3	0,0912	
	0,0211	295,0	220,0	253,8	0,1537	
			190,0	234,8	0,2187	
			160,0	213,9	0,2950	
			130,0	190,5	0,3886	
			100,0	163,7	0,4887	
			80,0	143,2	0,5637	
			250,0	271,3	0,1275	
			220,0	253,8	0,2250	
			190,0	234,8	0,3275	
			160,0	213,9	0,4425	
			130,0	190,5	0,5925	
			100,0	163,7	0,7675	
			80,0	143,2	0,8987	
	0,0311	295,0	250,0	271,3	0,1275	
			220,0	253,8	0,2250	
			190,0	234,8	0,3275	
			160,0	213,9	0,4425	
			130,0	190,5	0,5925	
			100,0	163,7	0,7675	
			80,0	143,2	0,8987	

Таблица 2 П 5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T бинарных смесей инертных газов при низких температурах (P = 0,1 МПа) [232, 247]

Смесь	x_1 (легкий)	T_1	T_2	T_{cp}	α_T
He—Ar	0,51	295,0	251,0	271,8	0,389
			217,0	252,0	0,390
			182,0	229,5	0,389
			152,0	207,9	0,379
			127,0	187,9	0,364
			90,0	153,8	0,350
			85,0	143,2	0,345
Ar—Kr	0,75	295,0	250,0	271,3	0,062
			210,0	247,7	0,059
			170,0	221,1	0,049
			150,0	206,4	0,044
			130,0	190,5	0,040
			110,0	173,5	0,036
			106,0	169,3	0,035
	0,6	295,0	250,0	271,3	0,062
			210,0	247,7	0,057
			170,0	221,1	0,046
			150,0	206,4	0,043
			130,0	190,5	0,039
			110,0	173,0	0,036
			105,0	168,4	0,035
	0,5	295,0	102,0	165,6	0,044
			250,0	271,3	0,058
			210,0	247,7	0,051
			170,0	221,1	0,042
			150,0	206,4	0,038
			130,0	190,5	0,035
			110,0	173,0	0,032
	0,4	295,0	103,0	166,5	0,033
			100,0	163,7	0,045
			250,0	271,3	0,058
			210,0	247,7	0,051
			170,0	221,1	0,042
			150,0	206,4	0,038
			130,0	190,5	0,035
			110,0	173,0	0,032

Продолжение табл. 2 П 5

Смесь	x_1 (легкий)	T_1	T_2	$T_{\text{ср}}$	α_T
	0,25	295,0	104,0	167,5	0,048
			250,0	271,3	0,056
			210,0	247,7	0,049
			170,0	221,1	0,041
			150,0	206,4	0,039
			130,0	190,5	0,034
			110,0	173,0	0,031
			106,0	169,3	0,049
Ar—Xe	0,75	295,0	250,0	271,3	0,060
			210,0	247,7	0,059
			190,0	234,9	0,057
			170,0	221,1	0,052
			150,0	206,4	0,047
			140,0	198,6	0,046
			132,0	192,1	0,057
			250,0	271,3	0,055
	0,565	295,0	210,0	247,7	0,054
			190,0	234,9	0,053
			170,0	221,1	0,049
			150,0	206,4	0,045
			145,0	202,5	0,043
			250,0	271,3	0,049
			210,0	247,7	0,047
			190,0	234,9	0,045
	0,4	295,0	170,0	221,1	0,042
			150,0	206,4	0,039
			143,0	201,0	0,044
			250,0	271,3	0,045
			210,0	247,7	0,042
			190,0	234,9	0,039
			170,0	221,1	0,038
			150,0	206,4	0,036
	0,25	295,0	144,0	201,0	0,043
			142,0	199,4	0,054
Kr—Xe	0,6	295,0	250,0	271,3	0,028
			210,0	247,7	0,022
			170,0	221,1	0,015

Смесь	x_1 (легкий)	T_1	T_2	T_{cp}	α_T
	0,48	295,0	150,0	206,4	0,012
			140,0	198,6	0,012
			250,0	271,3	0,019
			210,0	247,7	0,015
			170,0	221,1	0,011
	0,35	295,0	150,0	206,4	0,010
			140,0	198,6	0,009
			250,0	271,3	0,014
			210,0	247,7	0,011
			170,0	221,1	0,008
			150,0	206,4	0,006
			140,0	198,6	0,006

Измерения выполнены на двух установках, реализующих двухколбовый метод [202, 208, 232, 247, 248]. Анализ изменения состава газа осуществлялся по методу катарометра. Исходные газы, согласно паспортным данным, имели чистоту: He — 99,985% He, Ar — 99,987% Ar, Ne — 99,989% Ne, Xe — 99,99% Xe, Kr — 99,99% Kr.

Значения разделения для каждой концентрации и температуры определялось как среднее трех отдельных измерений. Отклонение каждого измеренного значения от среднего значения не превышало 1—1,5%. Вероятная погрешность определения α_T составляла:

3% для смеси He—Ar, 10% для He—Ne, 5% для Ar—Kr, 3% для Ar—Xe, 12% для Kr—Xe.

Таблица 3 П 5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T смесей Ar—Kr и N₂—Kr в зависимости от состава и температуры при P = 0,05 МПа

Смесь	X_1	T_1, K	T_2, K	T_{cp}, K	α_T	Литература
Ar—Kr	0,2	293,8	373,0	330,3	0,111	[247]
	0,25				0,084	
	0,502		313,0	303,2	0,022	
			338,0	315,0	0,035	
			373,0	330,3	0,057	
	0,7	293,8	373,0	330,3	0,054	
	0,9				0,020	

Смесь	X_1	T_1, K	T_2, K	$T_{ср}, K$	α_T	Литература
N ₂ —Kr	0,18	293,8	373,0	330,3	0,074	
	0,4				0,054	
	0,5	293,8	323,0	308,0	0,036	
			343,0	317,0	0,046	
			363,0	323,0	0,047	
			373,0	330,3	0,045	
	0,6	293,8	373,0	330,3	0,028	

Характеристики чистых газов: Ar — 99,987% Ar, Kг — 99,99% Kг, N₂ — 99,8% N₂.

Погрешность определения α_T составляет для смеси Ar—Kг $\pm 5,0\%$, для N₂—Kг $\pm 6,5\%$.

Таблица 4 П 5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T смесей N₂—Ar, N₂—N₂O и Ar—CO₂ [202]

Смесь	x_1 (легкий)	T_1, K	T_2, K	$T_{ср}, K$	α_T	Эксп. погр., %
N ₂ —Ar	0,15	294,0	363,0	326,0	0,108	± 4,0
	0,2				0,095	
	0,3				0,082	
	0,4				0,126	
	0,5		328	310,4	0,096	
			363	326,0	0,097	
			388	336,7	0,125	
			410	345,6	0,131	
			0,6	363,0	326,0	
	0,7				0,133	
0,8			0,145			
N ₂ —CO ₂	0,2	294,0	363,0	326,0	0,045	± 4,0
	0,3				0,052	
	0,4				0,058	
	0,5		323,0	308,0	0,054	
		345,0	318,1	0,064		
		363,0	326,0	0,062		
		385,5	335,6	0,064		
		410,0	345,6	0,065		
		0,6			0,058	
	0,8			0,055		

Продолжение табл. 4 П 5

Смесь	x_1 (легкий)	T_1, K	T_2, K	T_{cp}, K	α_T	Эксп. погр., %
Ar—CO ₂	0,2	291,0	363,0	324,4	0,006	± 6,0
	0,3				0,013	
	0,4				0,019	
	0,5	291,0	328,0	308,8	0,024	
			345,0	316,5	0,020	
			363,0	324,4	0,022	
			373,0	328,6	0,019	
	0,6		363,0	324,4	0,022	
	0,7				0,020	
	0,8				0,016	

Исходные газы, согласно паспортным данным, имели чистоту: Ar — 99,987% Ar, CO₂ — 99,8% CO₂, N₂O — 99,7% N₂O, N₂ — 99,8% N₂.

Таблица 5 П 5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T смесей He—N₂O и He—NH₃ [208, 247]

Смесь	x_1 (легкий)	T_1, K	T_2, K	$T_{ср}, K$	α_T	Эксп. погр., %
He—N ₂ O	0,1	293,6	365,6	327,0	0,162	± 4,3
	0,15				0,205	
	0,21				0,285	
	0,3				0,299	
	0,41				0,373	
	0,5		347,2	318,9	0,371	
			359,2	324,2	0,433	
			365,8	327,0	0,375	
			395,2	339,8	0,470	
			413,2	346,6	0,489	
			430,1	353,2	0,518	
	0,6		365,6	327,0	0,425	
	0,7				0,453	
	0,75				0,554	
	0,8				0,579	
	0,85				0,625	
	He—NH ₃		0,3	293,6	373	
0,4					0,278	
0,5		345	317,9		0,280	
		373	330,1		0,299	
		393	338,5		0,343	
		413	346,5		0,353	
0,6					0,331	
0,7					0,328	
0,8					0,335	

Таблица 6 П 5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии α_T смесей $\text{CO}_2\text{—NH}_3$, $\text{Kr—N}_2\text{O}$ и He—H_2 [247, 248]

Смесь	x_1 (легкий)	T_1, K	T_2, K	$T_{\text{ср}}, K$	α_T	Эксп. погр.
$\text{CO}_2\text{—NH}_3$	0,2	293,5	373	330	0,0540	$\pm 4,4$
	0,3				0,0429	
	0,4				0,0784	
	0,5				0,0963	
	0,6				0,0875	
	0,8				0,0868	
$\text{Kr—N}_2\text{O}$	0,1	293,6	373	330,1	0,052	$\pm 5,0$
	0,2				0,057	
	0,3				0,289	
	0,5				0,015	
			323,0	307,8	0,015	
			348,0	319,3	0,016	
			373,0	330,1	0,017	
			393,0	338,5	0,019	
			415,0	347,3	0,020	
			423,0	350,5	0,021	
			457,0	363,3	0,022	
	0,7		373,0	330,1	0,018	
	0,75				0,013	
He—H_2	0,1	294,3	373,0	330,6	0,148	$\pm 5,0$
	0,2				0,126	
	0,3				0,175	
	0,4				0,188	
	0,5				0,192	
	0,6				0,163	
	0,72				0,148	
	0,8				0,125	
	0,87				0,139	

Таблица 7 II 5. Экспериментальные значения фактора термодиффузии парогазовых смесей [215] ($P = 0,15-0,5 \cdot 10^5$ Па

Смесь	$x_{\text{пара}}$	$P, 10^5$ Па	T_1, K	T_2, K	$T_{\text{ср}}, K$	α_T
Ar—C ₂ H ₅ OH	0,01	0,15	265,0	295,0	279,5	0,089
			273,0	295,0	283,7	0,091
			294,4	323,0	308,3	0,109
				363,0	326,3	0,111
		0,3	294,7	373,0	330,8	0,113
				388,0	337,1	0,114
				398,0	341,2	0,118
				413,0	347,4	0,116
		0,15	265,0	295,0	279,5	0,084
			273,0	295,0	283,7	0,085
			294,4	323,0	308,3	0,092
				343,5	317,5	0,095
	0,03	0,3	294,7	363,0	326,3	0,098
				373,0	330,8	0,099
				388,0	337,1	0,101
				398,0	341,2	0,101
		0,15	273,0	413,0	347,2	0,103
			294,4	295,0	283,7	0,071
				323,0	308,3	0,075
				343,5	317,5	0,079
		0,2	294,7	363,0	326,3	0,082
				373,0	330,8	0,083
				388,0	337,1	0,086
				398,0	341,2	0,087
				413,0	347,2	0,090
Ar—C ₃ H ₇ OH	0,01	0,15	265,0	295,0	279,5	0,095
			273,0	295,0	283,7	0,099
			294,4	343,5	317,5	0,133
				363,0	326,3	0,140
		0,3	294,7	373,0	330,8	0,146
				388,0	337,1	0,149
				398,0	342,2	0,151
				413,0	347,2	0,155
		0,15	265,0	295,0	279,5	0,091
			273,0	295,0	283,7	0,095
			294,4	323,0	308,3	0,114

Продолжение табл. 7 П 5

Смесь	$x_{\text{пара}}$	P, 105 Па	T ₁ , К	T ₂ , К	T _{ср} , К	α_T
	0,05	0,3	294,7	343,5	317,5	0,122
				363,0	326,3	0,127
				373,0	330,8	0,136
				388,0	337,1	0,144
				398,0	341,2	0,146
				413,0	347,2	0,152
		0,15	265,0	295,0	279,5	0,088
				273,0	283,7	0,091
				294,4	308,3	0,108
				343,5	317,5	0,114
				363,0	326,3	0,120
				373,0	330,8	0,129
		0,2	294,7	388,0	337,1	0,135
				398,0	341,2	0,141
				413,0	347,2	0,143
N ₂ —C ₃ H ₇ OH	0,01	0,15	265,0	295,0	279,5	0,107
				273,0	283,7	0,115
				294,4	308,3	0,158
				343,0	317,5	0,192
				363,0	326,3	0,201
				373,0	330,8	0,193
		0,3	294,7	388,0	337,1	0,220
				398,0	341,2	0,224
				413,0	347,2	0,240
		0,15	265,0	295,0	279,5	0,095
				273,0	283,7	0,102
				294,4	308,3	0,128
				343,5	317,5	0,137
				363,0	326,3	0,161
		0,3	294,7	373,0	330,8	0,161
				388,0	337,1	0,171
				398,0	341,2	0,189
				413,0	347,2	0,204
		0,15	265,0	295,0	279,5	0,088
				273,0	283,7	0,092
				294,4	308,3	0,109
				343,5	317,5	0,121
				363,0	326,3	0,136

Продолжение табл. 7 П 5

Смесь	$x_{\text{пара}}$	P, 105 Па	T ₁ , К	T ₂ , К	T _{ср} , К	α_T
Ar—C ₃ H ₈ O		0,2	294,7	373,0	330,8	0,140
				388,0	337,1	0,153
				398,0	341,2	0,181
				413,0	347,2	0,196
	0,01	0,15		265,0	279,5	0,097
				273,0	283,7	0,099
				294,4	308,3	0,124
				343,5	317,5	0,140
		0,3	294,7	373,0	330,8	0,141
				388,0	337,1	0,149
				398,0	341,2	0,151
				413,0	347,2	0,152
		0,15		265,0	279,5	0,094
				273,0	283,7	0,095
				294,4	308,3	0,107
				343,5	317,5	0,115
		0,3	294,7	373,0	330,8	0,130
				388,0	337,1	0,141
				398,0	341,2	0,142
				413,0	347,2	0,145
	0,03	0,15		265,0	279,5	0,090
				273,0	283,7	0,091
				294,4	308,3	0,094
				343,5	317,5	0,101
		0,3	294,7	363,0	326,3	0,110
				373,0	330,8	0,130
				388,0	337,1	0,131
				398,0	341,2	0,140
				413,0	347,2	0,143
		0,15		265,0	279,5	0,104
				273,0	283,7	0,107
				294,4	308,3	0,136
				343,0	317,5	0,154
		0,3	294,7	363,0	326,3	0,175
				373,0	330,8	0,177
				388,0	337,1	0,179
				398,0	341,2	0,180
				413,0	347,2	0,185
Ar—C ₆ H ₁₄	0,01	0,15		265,0	279,5	0,104
				273,0	283,7	0,107
				294,4	308,3	0,136
				343,0	317,5	0,154
		0,3	294,7	363,0	326,3	0,175
				373,0	330,8	0,177
				388,0	337,1	0,179
				398,0	341,2	0,180
				413,0	347,2	0,185
		0,15		265,0	279,5	0,104
				273,0	283,7	0,107
				294,4	308,3	0,136
				343,0	317,5	0,154

Продолжение табл. 7 П 5

Смесь	$x_{\text{пара}}$	P, 105 Па	T ₁ , К	T ₂ , К	T _{ср} , К	α_T
	0,03	0,15	265,0	295,0	279,5	0,091
			273,0	295,0	283,7	0,096
			294,4	323,0	308,3	0,124
				343,5	317,5	0,135
				363,0	326,3	0,145
	0,3	294,7		373,0	330,8	0,151
				388,0	337,1	0,159
				398,0	341,2	0,168
				413,0	347,2	0,175
	0,05	0,15	265,0	295,0	279,5	0,089
			273,0	295,0	283,7	0,090
			294,4	323,0	308,3	0,110
				343,5	317,5	0,116
				363,0	326,3	0,125
	0,2	294,7		373,0	330,8	0,143
				388,0	337,1	0,148
				398,0	341,2	0,155
				413,0	347,2	0,158
Ar—C ₇ H ₁₆	0,01	0,15	265,0	295,0	279,5	0,102
			273,0	295,0	283,7	0,112
			294,4	338,0	315,2	0,181
				358,0	324,1	0,207
	0,3	294,7		373,0	330,8	0,212
				388,0	337,1	0,220
				398,0	341,2	0,220
				413,0	347,2	0,232
	0,03	0,15	265,0	295,0	279,5	0,094
			273,0	295,0	283,7	0,100
			294,4	338,0	315,2	0,161
				358,0	324,1	0,190
	0,2	294,7		373,0	330,8	0,191
				388,0	337,1	0,201
				398,0	341,2	0,208
				413,0	347,2	0,213
	0,05	0,15	265,0	295,0	279,5	0,089
			273,0	295,0	283,7	0,093
			294,4	338,0	315,2	0,129
				358,0	324,1	0,146
	0,2	294,7		373,0	330,8	0,166
				388,0	337,1	0,179
				398,0	341,2	0,190

Продолжение табл. 7 П 5

Смесь	$x_{\text{пара}}$	P, 105 Па	T ₁ , К	T ₂ , К	T _{ср} , К	α_T
				413,0	347,2	0,201
Ar—CCl ₄	0,01	0,15	265,0	295,0	279,5	0,156
			273,0	295,0	283,7	0,162
			294,4	323,0	308,3	0,194
				343,0	317,5	0,206
		0,3	294,7	363,0	326,3	0,217
				373,0	330,8	0,220
				388,0	337,1	0,226
				398,0	341,2	0,230
	0,03	0,15		413,0	347,2	0,239
			265,0	295,0	279,5	0,148
			273,0	295,0	283,7	0,153
			294,4	323,0	308,3	0,177
		0,3		343,5	317,5	0,187
				363,0	326,3	0,196
			294,7	373,0	330,8	0,199
				388,0	337,1	0,215
	0,05	0,15		398,0	341,2	0,217
				413,0	347,2	0,220
			265,0	295,0	279,5	0,138
			273,0	295,0	283,7	0,141
		0,2	294,4	323,0	308,3	0,161
				343,5	317,5	0,169
				363,0	326,3	0,176
			294,7	373,0	330,8	0,186
Ar—C ₄ H ₁₀ O	0,01	0,5	294,7	398,0	341,2	0,204
				413,0	347,2	0,213
	0,03	0,3		373,0	330,8	0,151
				388,0	337,1	0,159
	0,05	0,2		398,0	341,2	0,161
				413,0	347,2	0,169
	0,01	0,5	294,7	373,0	330,8	0,145
				388,0	337,1	0,151
	0,03	0,3		398,0	341,2	0,156
				413,0	347,2	0,163
	0,05	0,2	294,7	373,0	330,8	0,139
				388,0	337,1	0,142
	0,01	0,5		398,0	341,2	0,150
				413,0	347,2	0,154

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Таблица 1 П 6. Температурная зависимость фактора термодиффузии α_T бинарных смесей инертных газов. Расчет по методу Kestin et al. [39]

Смесь	He—Ne	He—Ar	He—Kr	He—Xe
T, K	α_T			
$x_{He} = 0,2$				
100	0,2353	0,2109	−0,2148	−0,2247
200	0,2659	0,2840	0,2925	0,3011
300	0,2635	0,3034	0,3152	0,3183
400	0,2611	0,2934	0,3087	0,3139
500	0,2574	0,2925	0,3019	0,3110
600	0,2538	0,2901	0,2974	0,3081
700	0,2506	0,2873	0,2943	0,3053
800	0,2477	0,2845	0,2917	0,3027
900	0,2452	0,2819	0,2895	0,3003
1000	0,2429	9,2795	0,2876	0,2982
1100	0,2408	0,2772	0,2857	0,2961
1200	0,2388	0,2751	0,2840	0,2942
1300	0,2370	0,2732	0,2823	0,2924
1400	0,2354	0,2714	0,2808	0,2907
1500	0,2338	0,2697	0,2793	0,2891
1600	0,2323	0,2681	0,2778	0,2875
1700	0,2309	0,2665	0,2765	0,2861
1800	0,2295	0,2651	0,2751	0,2847
1900	0,2282	0,2637	0,2739	0,2833
2000	0,2270	0,3624	0,2726	0,2820
2100	0,2258	0,2611	0,2714	0,2808
2200	0,2247	0,2599	0,2703	0,2796
2300	0,2236	0,2587	0,2691	0,2784
2400	0,2225	0,2576	0,2680	0,2773
2500	0,2215	0,2565	0,2670	0,2762
2600	0,2205	0,2554	0,2660	0,2752
2700	0,2195	0,2544	0,2650	0,2742
2800	0,2186	0,2534	0,2640	0,2732
2900	0,2177	0,2524	0,2630	0,2722
3000	0,2168	0,2515	0,2661	0,2713

Смесь	He—Ne	He—Ar	He—Kr	He—Xe
T, K	α_T			
$x_{He} = 0,4$				
100	0,2590	0,2482	0,2576	0,2734
200	0,2920	0,3327	0,3497	0,3655
300	0,2892	0,3542	0,3757	0,3864
400	0,2866	0,3437	0,3686	0,3811
500	0,2828	0,3425	0,3608	0,3777
600	0,2792	0,3398	0,3557	0,3743
700	0,2759	0,3367	0,3520	0,3711
800	0,2730	0,3336	0,3491	0,3681
900	0,2704	0,3307	0,3466	0,3653
1000	0,2681	0,3281	0,3443	0,3628
1100	0,2659	0,3256	0,3421	0,3604
1200	0,2639	0,3233	0,3402	0,3581
1300	0,2621	0,3212	0,3383	0,3561
1400	0,2603	0,3192	0,3365	0,3541
1500	0,2587	0,3173	0,3345	0,3522
1600	0,2672	0,3155	0,3331	0,3504
1700	0,2557	0,3138	0,3316	0,3488
1800	0,2543	0,3122	0,3301	0,3471
1900	0,2530	0,3107	0,3286	0,3456
2000	0,2517	0,3092	0,3272	0,3441
2100	0,2505	0,3078	0,3258	0,3427
2200	0,2493	0,3065	0,3245	0,3413
2300	0,2481	0,3052	0,3232	0,3399
2400	0,2470	0,3039	0,3220	0,3386
2500	0,2460	0,3027	0,3208	0,3374
2600	0,2450	0,3015	0,3196	0,3361
2700	0,2439	0,3004	0,3185	0,3350
2800	0,2430	0,2992	0,3173	0,3338
2900	0,2421	0,2982	0,3163	0,3327
3000	0,2411	0,2971	0,3152	0,3316
$x_{He} = 0,6$				
100	0,2889	0,3014	0,3216	0,3492
200	0,3249	0,4018	0,4346	0,4650
300	0,3217	0,4260	0,4652	0,4915

Смесь	He—Ne	He—Ar	He—Kr	He—Xe
T, K	α_T			
400	0,3189	0,4153	0,4574	0,4851
500	0,3151	0,4136	0,4484	0,4809
600	0,3114	0,4106	0,4424	0,4768
700	0,3081	0,4072	0,4381	0,4730
800	0,3052	0,4038	0,4347	0,4694
900	0,3026	0,4006	0,4317	0,4662
1000	0,3002	0,3977	0,4290	0,4631
1100	0,2980	0,3950	0,4265	0,4603
1200	0,2960	0,3925	0,4242	0,4577
1300	0,2941	0,3901	0,4220	0,4553
1400	0,2923	0,3879	0,4199	0,4530
1500	0,2906	0,3858	0,4180	0,4508
1600	0,2891	0,3839	0,4161	0,4487
1700	0,2876	0,3820	0,4143	0,4467
1800	0,2861	0,3802	0,4125	0,4448
1900	0,2848	0,3785	0,4108	0,4429
2000	0,2834	0,3769	0,4092	0,4412
2100	0,2822	0,3754	0,4076	0,4395
2200	0,2810	0,3739	0,4061	0,4379
2300	0,2798	0,3724	0,4047	0,4363
2400	0,2787	0,3710	0,4032	0,4348
2500	0,2776	0,3697	0,4019	0,4333
2600	0,2765	0,3683	0,4005	0,4318
2700	0,2755	0,3671	0,3992	0,4305
2800	0,2735	0,3646	0,3967	0,4278
3000	0,2725	0,3635	0,3954	0,4265
$x_{He} = 0,8$				
100	0,3278	0,3840	0,4279	0,4830
200	0,3677	0,5079	0,5742	0,6390
300	0,3639	0,5351	0,6107	0,6754
400	0,3608	0,5255	0,6029	0,6673
500	0,3570	0,5232	0,5927	0,6619
600	0,3534	0,5198	0,5856	0,6568
700	0,3502	0,5161	0,5805	0,6522
800	0,3474	0,5125	0,5763	0,6480
900	0,3448	0,5091	0,5727	0,6441

Продолжение табл. 1 П 6

Смесь	He—Ne	He—Ar	He—Kr	He—Xe
T, K	α_T			
1000	0,3424	0,5060	0,5695	0,6406
1100	0,3402	0,5031	0,5665	0,6373
1200	0,3382	0,5004	0,5638	0,6342
1300	0,3363	0,4979	0,5613	0,6313
1400	0,3346	0,4955	0,5588	0,6286
1500	0,3329	0,4933	0,5566	0,6260
1600	0,3313	0,4912	0,5544	0,6236
1700	0,3298	0,4892	0,5523	0,6213
1800	0,3284	0,4872	0,5503	0,6190
1900	0,3270	0,4854	0,5484	0,6169
2000	0,3257	0,4836	0,5465	0,6149
2100	0,3244	0,4819	0,5447	0,6129
2200	0,3232	0,4803	0,5430	0,6110
2300	0,3220	0,4787	0,5413	0,6091
2400	0,3209	0,4772	0,5397	0,6074
2500	0,3198	0,4757	0,5381	0,6056
2600	0,3187	0,4743	0,5366	0,6039
2700	0,3176	0,4729	0,5351	0,6023
2800	0,3166	0,4716	0,5337	0,6007
2900	0,3156	0,4703	0,5323	0,5992
3000	0,3147	0,4690	0,5309	0,5977

Продолжение П 6

Таблица 2 П 6

Смесь	Ne—Ar	Ne—Kr	Ne—Xe
T, K	α_T		
$x_{Ne} = 0,2$			
100	0,0559	0,0769	0,0850
200	0,1187	0,1713	0,1880
300	0,1477	0,2169	0,2378
400	0,1626	0,2418	0,2652
500	0,1701	0,2555	0,2808
600	0,1731	0,2625	0,2890
700	0,1703	0,2605	0,2855
800	0,1692	0,2586	0,2828

Продолжение табл. 2 П 6

Смесь	Ne—Ar	Ne—Kr	Ne—Xe
Т, К	α_T		
900	0,1686	0,2573	0,2836
1000	0,1679	0,2560	0,2844
$x_{He} = 0,4$			
100	0,0620	0,0883	0,1001
200	0,1308	0,1960	0,2209
300	0,1622	0,2474	0,2788
400	0,1783	0,2752	0,3104
500	0,1863	0,2903	0,3279
600	0,1894	0,2978	0,3369
700	0,1866	0,2958	0,3336
800	0,1854	0,2936	0,3306
900	0,1847	0,2920	0,3312
1000	0,1839	0,2906	0,3319
$x_{Ne} = 0,6$			
100	0,0696	0,1039	0,1217
200	0,1455	0,2291	0,2677
300	0,1800	0,2884	0,3370
400	0,1976	0,3200	0,3744
500	0,2062	0,3369	0,3947
600	0,2093	0,3448	0,4047
700	0,2066	0,3431	0,4019
800	0,2053	0,3405	0,3985
900	0,2045	0,3386	0,3988
1000	0,2036	0,3368	0,3992
$x_{Ne} = 0,8$			
100	0,0792	0,1261	0,1553
200	0,1640	0,2761	0,3399
300	0,2023	0,3462	0,4266
400	0,2217	0,3832	0,4725
500	0,2311	0,4024	0,4968
600	0,2343	0,4108	0,5077
700	0,2318	0,4097	0,5066
800	0,2304	0,4066	0,5029
900	0,2294	0,4042	0,5025
1000	0,2284	0,4020	0,5023

Таблица 3 П 6

Смесь	Ar–Kr	Ar–Xe	Kr–Xe
T, К	α_T		
$x_{Ar} = 0,2$		$x_{Kr} = 0,2$	
100	0,0246	0,0648	0,0406
200	0,0315	0,0302	0,0154
300	0,0693	0,0825	0,0278
400	0,0959	0,1193	0,0462
500	0,1153	0,1465	0,0605
600	0,1298	0,1671	0,0717
700	0,1408	0,1831	0,0806
800	0,1494	0,1958	0,0878
900	0,1561	0,2059	0,0937
1000	0,1613	0,2140	0,0986
$x_{Ar} = 0,4$		$x_{Kr} = 0,4$	
100	0,0362	0,0710	0,0425
200	0,0333	0,0339	0,1623
300	0,0730	0,0907	0,0292
400	0,1010	0,1309	0,0485
500	0,1214	0,1606	0,0635
600	0,1366	0,1831	0,0752
700	0,1481	0,2006	0,0845
800	0,1571	0,2144	0,0920
900	0,1641	0,2253	0,0982
1000	0,1695	0,2341	0,1033
$x_{Ar} = 0,6$		$x_{Kr} = 0,6$	
100	0,0280	0,0787	0,0446
200	0,0353	0,0387	0,0172
300	0,0773	0,1009	0,0307
400	0,1069	0,1455	0,0511
500	0,1284	0,1784	0,0668
600	0,1444	0,2033	0,0791
700	0,1566	0,2226	0,0889
800	0,1660	0,2377	0,0968
900	0,1734	0,2498	0,1032
1000	0,1790	0,2594	0,1086

Смесь	Ar—Kr	Ar—Xe	Kr—Xe
T, K	α_T		
	$x_{Ar} = 0,8$		$x_{Kr} = 0,8$
100	0,0302	0,0884	0,0469
30—0	0,0823	0,1140	0,0325
400	0,1138	0,1643	0,0540
500	0,1366	0,2013	0,0706
600	0,1536	0,2292	0,0835
700	0,1666	0,2509	0,0938
800	0,1765	0,2678	0,1022
900	0,1842	0,2812	0,1090
1000	0,1902	0,2919	0,1146

Таблица 4. Потенциальные параметры σ_{ij} и ε_{12} , полученные Kestin et al. [39], для обобщения коэффициентов переноса смесей инертных газов в области приведенных температур $1 \leq T^* \leq 10$

Смесь газов	$\varepsilon/k (K)$	$\sigma (nm)$
He—Ne	19,44	0,2691
He—Ar	30,01	0,3084
He—Kr	31,05	0,3267
He—Xe	29,77	0,3533
Ne—Ar	64,17	0,3119
Ne—Kr	67,32	0,3264
Ne—Xe	67,25	0,3488
Ar—Kr	165,8	0,3464
Ar—Xe	182,6	0,3660
Kr—Xe	225,4	0,3753

Таблица 5. Потенциальные параметры для области низких $T^* < 1,2$ ($C_6^* = C_6 / \varepsilon \sigma^6$) и области высоких $T^* > 10$ ($\rho^* = \rho / \sigma$ и $V_0^* = V_0 / \varepsilon$ температур [39])

Смесь газов	$C_6^* = C_6 / \varepsilon \sigma^6$	$\rho^* = \rho / \sigma$	$V_0^* = V_0 / \varepsilon$
He—Ne	2,940	0,0788	10,60
He—Ar	2,681	0,0791	9,740
He—Kr	2,498	0,0772	10,89
He—Xe	2,346	0,0764	13,37
Ne—Ar	2,429	0,0795	9,235
Ne—Kr	2,424	0,0786	9,929
Ne—Xe	2,204	0,0785	11,20
Ar—Kr	2,426	0,0833	4,849
Ar—Xe	2,053	0,0835	4,878
Kr—Xe	2,051	0,0837	4,337

ЛИТЕРАТУРА

1. *Enskog D.* // Phys. Zeits. 1911. Vol. 12. P. 533; Ann. Phys. Lpz. 1912. Vol. 38. P. 731; Kinetisch Theorie der Vorgenge in massing verdunnten Gasen. Diss., Uppsala, 1917.
2. *Champan S.* // Phyl. Trans. Roy. Sos. 1916. Vol. 216. P. 279; 1917. Vol. 217. P. 118.
3. *Chapman S., Dootson F. W.* A not of thermal diffusion. // Phyl. Mag. 1917. Vol. 33. P. 248.
4. *Dufor L.* // Ann. Phys. 1873. Vol. 148. P. 490.
5. *Грю К. Э., Иббс Т. Л.* Термическая диффузия в газах. М.: ГИТТЛ, 1956. 183 с.
6. *Шашков А. Г., Абраменко Т. Н.* Перекрестные эффекты в газовых смесях. Минск. Наука и техника. 1976. 166 с.
7. *Рабинович Г. Д.* Разделение изотопов и других смесей термодиффузией. М. Атомиздат. 1981. 144 с.
8. *Vasaru G.* Separarea isotopilor prin termodifuzie. Bucuresti. Ed. Acad. R. S. Romania. 1972.
9. *Vasaru G., Bratu C.* Термодиффузионная колонка. Состояние и перспективы. // Rew. Roum. Phys. 1988. Vol. 33, N. 4—6. P. 977—980.
10. *Coaton J. R., Phyllips N. J.* The influence of convection and thermal diffusion on halogen separation in vertical burning tungsten-halogen lamps. // J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. 1971. Vol. 4, N 2. P. 248—257.
11. *Neumann G. M.* Einfluß der thermoeffusion auf die chemischen tranportvorgange in halogen gluhlampen. Z. Naturforsch. 1974, Bd 29a, N 5. P. 750—755.
12. *Коленчиц О. А., Алейникова В. И., Туровская В. И.* Процессы тепломассопереноса в лампах накаливания. Минск. Наука и техника. 1989. 159 с.
13. *Grodzka P. G., Facemire B.* Separation science. 1977. Vol. 12, N 2. P. 103—169.
14. Обзор работ Браун'а и др. Градиенты температуры могут повысить локальную концентрацию ДНК в растворе. // Phys. Today. 2003. 56, N 2, с. 16—17. 2005—08 F105 ВИНИТИ[ISSN 1561—7076]
15. *Курдюмов Г. М.* // Методы получения особо чистых неорганических веществ. М. Химия. 1969. С. 409—414.
16. *Николаев Н. И., Николаев Б. И., Тубин А. А.* // Методы получения и анализа веществ особой чистоты. М. Наука. 1970. С. 38—41.
17. *Девярых Г. Г., Чурбанов М. Ф.* Методы получения веществ особой чистоты. М. Знание. 1976. 64 с.

18. *Chapman S.* Thermal diffusion in ionized gases. *Proc // Phys. Soc.* 1958. Vol. 72, N 3. P. 353—360.
19. *Ферцигер Дж., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М. Мир. 1976. 554 с.
20. *Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ., М. 1961. 929 с.
21. *Maxwell J. C.* Illustration of the dynamical theory of gases // *Phyl. Mag.* 1860. Vol. 19. P. 19—32; Vol. 20. P. 21; Vol. 20. P. 33.
22. *Boltzmann L.* Weiter studien u ber das warmegleichgewicht unter gasmoleculen. *Sitz. Ber. Kaiserl. Akad. Wiss.* 1872. Bd. 66, No 2. S. 275—370.
23. *Ченмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. ИЛ. М. 1960. с.
24. *Вальдман Л. В.* // Термодинамика газов. Машиностроение. М. 1970. С. 169—407.
25. *Коган М. Н.* Динамика разреженного газа. Наука. Мир. 1967. с.
26. *Силин В. П.* Введение в кинетическую теорию газов. Наука. Мир. 1971.
27. *Де Гроот С., Мазур П.* Навравновесная термодинамика. М. Мир. 1964. 456 с.
28. *Mason E. A.* Higher approximations for the transport properties of binary gas mixtures. I. General formulas. // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 27. P. 75.
29. *Devoto R. S.* Transport Properties of Ionized Monoatomic Gases. *Phys. Fluids.* 1966. V. 9. № 6. P. 1230—1240.
30. *Kihara T. J.* // *Phys. Soc. Jap.* 1951. Vol. 6. P. 184.
31. *Mason E. A.* Transport properties of gases obeying a modified Buckingham (exp-six) potential. // *J. Chem. Phys.* 1954. Vol. 22, P. 169—186; Higher fpproximation for the transport properties of binary gas mixtures. II. *Appliction.* 1957. Vol. 27, P. 785—790.
32. *Saxena S. C., Dave S. M.* Thermal diffusion of binary gaseus mixtures. // *Indian J. Phys.* 1963. Vol. 37, P. 111—119.
33. *Saxena S. C., Dave S. M., Pardeshi P. A.* // *Rev. Mod. Phys.* 1962. Vol. 40, P. 1608.
34. *Saxena S. C., Joshi R. K.* Simpler formulae for the Kihara-Mason second approximation to the thermal diffusion factor of binary gas mixtures. *J. Phys. Soc. Jap.* 1963. Vol. 18, N. 5. P. 703—708.
35. *Mason T. A., Smith F. J.* Thermal Diffusion in Almost Lorentzian Mixtures. *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44, N 8. P. 3100—3105.
36. *Шашков А. Г., Абраменко Т. Н.* Теплопроводность назовых смесей. М. 1970. 288 с.
37. *Кессельман П. М., Каменецкий В. Р., Якуб Е. С.* Свойства переноса реальных газов. Киев; Одесса. 1976. 152 с.
38. *Калинин Б. А., Суетин П. Е., Лойко А. Э.* Межмолекулярные силы и кинетические свойства газов. В кн. Диффузия в газах и жидкостях. Алма-Ата. 1972. С. 3—10.
39. *Kestin J., Knierim K., Mason E. A., Najafi B., Ro S. T., Waldman M.* // *Equilibrium and Transport Properties of the Noble Gases and Their Mixtures at Lov Density.* *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1984. Vol. 13, N 1. P. 229—303.
40. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л., Химия. 1982.

41. *Meyer O. E.* Die kinetische theorie der gase. Breslau. 1877.
42. *Furry W. H.* On the elementary explanation of diffusion phenomena in gases. Amer. J. Phys. 1948, Vol. 16, N 2. P. 63—78.
43. *Furth R.* Элементарная теория термодиффузии. Proc. Roy. Soc. 1942. Vol. A 179. P. 461—469.
44. *Whalley E., Winter E. R. S.* The Elementary Theory of Thermal Diffusion.- Trans. Faraday Soc. 1950. Vol. 46. Part 7. P.517—527.
45. *Jeans J. H.* An Dynamical theory of gases. New York. 1925; An Introduction to kinetic theory of gases. Cambridg. 1940.
46. *Laranjeira M. F.* An Elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures. I. General Theory. Physica. 1960. Vol. 26. P. 409—416.
47. *Laranjeira M. F.* An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures. II. Binary mixtures with experimental comparison. Physica. 1960. Vol. 26. P. 417—430.
48. *Laranjeira M. F.* An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures. III. Ternary mixtures. Physica. 1960. Vol. 26. P. 431—439.
49. *Косов Н. Д., Богатырев А. Ф., Курланов Л. И.* Неизотермическая диффузия в газах. Сб. «Тепло-и массоперенос». Т. 7. Физические параметры тепло-и массопереноса. Минск. 1968. С. 507—517.
50. *Маклецова Е. Е.* Исследование зависимости термодиффузионного разделения некоторых бинарных газовых смесей от температуры и концентарции. Канд. диссертация. Алма-Ата. 1972. 142 с.
51. *Богатырев А. Ф.* Термодиффузия в разреженных и умеренно плотных газовых смесях. Дис. ... д-ра техн. наук. Алма-Ата. 1981.
52. *Абраменко Т. Н., Золотухина А. Ф., Шашков Е. А.* Термическая диффузия в газах. Минск. 1982.
53. *De Groot C.* Термодинамика необратимых процессов. М. ГИТТЛ. 1956. 280 с.
54. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М. Мир. 1967. 544 с.
55. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред. ГИТТЛ. М. 1953. с.
56. *Пригожин И., Дефай Р.* Химическая термодинамика. Наука. Новосибирск. 1966. 509 с.
57. *Котоусов Л. С.* Термодиффузия — метод исследования неидеальных систем. Л. 1973. 199 с.
58. *Waldmann L. Z.* Uber die Druck- und Temperaturabhangigkeit der Warmeerscheinungen bei der Diffusion. Naturforsch. 1949. Vol. 4a. P. 105—117.
59. *Bekker E. W.* die thermische entmischung von gasen bei hohen Druck. Z. Naturforsch. 1950. Vol. 5a. P. 457—456.
60. *Bekker E. W.* Effekt of pressure on thermal diffusion in gases. J. Chem. Phys. 1951. Vol. 19. P. 131—133.
61. *Косов Н. Д.* Коэффициенты диффузии газов в различных системах отсчета. Сб. Теплофизические свойства веществ и материалов. ГСССД. Вып. 17. 1982. С. 52—63.

62. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М. Наука. 1987. 491 с.
63. Филиппов Л. П. Подobie свойств веществ. М.: Изд-во Московского университета. 1978. 255 с.
64. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике М.: Наука. 1972. с.
65. Клайн С. Дж. Подobie и приближенные методы. М.: Мир. 1968. с.
66. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнения состояния реальных газов. М.-Л.: Энергоиздат. 1948. с.
67. Вукалович М. П., Новиков И. И. Термодинамика. М.: Машиностроение. 1972. с.
68. Филиппов Л. П. Явления переноса. М.: Изд-во Московского университета. 1986. 120с.
69. Филиппов Л. П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: Изд-во Московского университета. 1988. 251 с.
70. Филиппов Л. П. Прогнозирование теплофизических свойств веществ. М.: Энергоатомиздат. 1988. 166 с.
71. Kamerling-Onnes H. Algemeene theorie der vloeistoffen currents. Amst. Akad. Verh. 1881.21. P. 222.
72. De Boer J., Michels A. Contribution to the quantum-mechanical theory of the equation of state and the law of corresponding states. Determination of the law of force of helium. Physica, 1938. Vol. 5. N. 10. P. 945—957.
73. Pitzer K. S. Corresponding States for Perfect Liquids. J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. P. 583—590.
74. Guggenheim E. A. The principle of corresponding states. Journal Chem. Phys. 1945. Vol. 13, N 7. P. 253—261.
75. Ter Haar. The law of corresponding states. Physica. 1953. Vol. 19. P. 375—376.
76. Mason E. A., Munn R. J., Smith F. J. Thermal diffusion in gases. Advances in atom and molekular physics. 1966. Vol 2. P. 33—91.
77. Vasary G., Muller G., Reinold G., Forlor T. Thermal Diffusion Column. Derlin. 1969.
78. Monchick L., Mason E. A. Free-flight theory gas mixtures. Phys. Fluids. 1967. Vol. 10, N 7. P. 1377—1390.
79. Van der Valk F., de Vries A. E. Thermal diffusion in thernary mixtures. Physica. 1963. Vol. 29. P. 427.
80. Prabhydesai R. K., Power I. E. Annals New-York Academy of Science. 1963. Vol. 37. P.83.
81. Шашков А. Г., Ивашкевич Э. В., Абраменко Т. Н. Обзор экспериментальных методов определения термодиффузии газов. Сб. Тепло-и массоперенос и тепловые свойства материалов. Минск. Наука и техника, 1969. С. 32—49.
82. Золотухина А. Ф., Жданов В. Л. Современное состояние исследований термодиффузионной постоянной бинарных газовых смесей при низких температурах. Сб. Свойства переноса тепла и массы вещества. Минск, ИТМО им. А. В. Лыкова АН БССР. 1975. С. 22—37.

83. Золотухина А. Ф., Жданов В. Л. Экспериментальные методы определения термодиффузионной постоянной в газовых смесях. Сб. Тепло- и массоперенос и тепловые свойства веществ. Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова АН БССР, 1978. С. 90—119.

84. Джонс К., Ферри В. Разделение изотопов методом термодиффузии. М.: ГИИЛ, 1947. 148 с.

85. Lonsdale H. K., Mason E. A. Thermal diffusion and the approach to the steady state in H_2 — CO_2 and He— CO_2 // J. Phys. Chem. 1957. Vol. 61. P. 1544—1551.

86. Saxena S. C., Mason E. A. Thermal diffusion and the approach to the steady state in gases // Mol. Phys. 1959. Vol. 2. P. 379—398.

87. Mason E. A., Weissman S., Wendt R. P. Composition dependence of gaseous thermal diffusion factors and mutual diffusion coefficients // Phys. Fluids. 1964. Vol. 7. P. 174—179.

88. Power I. E. New Chemical Engineering separation techniques. New York, 1964.

89. Humphreys A. E. Identification of measured thermal diffusion factor with specific molar compositions // J. Phys. (Proc. Phys. Soc.). 1968. B1. P. 1221—1223.

90. Nier A. O. The coefficient of thermal diffusion of methane // Phys. Rev. 1939. Vol. 56. P. 1009—1013; Deviation of thermal diffusion factor Ne with temperature. 1940. Vol. 57. P. 30. P. 338

91. Clusius K., Huber M. Термодиффузионный фактор в системе CO_2 — H_2 // Z. Naturforsch. 1955. Vol. 10a. P. 230—238.

92. Van der Waerden. Theorie der Trennschaukel // Z. Naturforsch. 1957. Vol. 12A. P. 583—598.

93. Ibbts T. L., Grew K. E., Hirst A. A. Thermal diffusion at low temperatures // Proc. Phys. Soc. 1929. Vol. 41. P. 456—475.

94. Joshi R. K., Saxena S. C. Измерение термодиффузионной постоянной пульсационным сепаратором // J. Sci. Ind. Res. India. 1965. Vol. 24. P. 21—30.

95. Moran T. S., Watson W. W. Thermal diffusion factor for the noble gases // Phys. Rev. 1958. Vol. 109. P. 1184—1189.

96. Saxena S. C., Kelly J. G., Watson W. Temperature dependence of the thermal diffusion factor for He, Ne, Ar // Phys. Fluids. 1961. Vol. 4. P. 1216—1225.

97. Joshi R. K. The swing-separator: the correct equation of transport and a new application to diffusion measurement // Proc. Roy. Soc. 1965. Vol. 285. P. 1311—1313.

98. Joshi R. K., Mathur B. P., Saxena S. C. Experimental and theoretical investigation of the performance of a trennschaukel: Results on Ar—He system // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 46. P. 3005—3012.

99. Mathur B. P., Joshi R. K., Saxena S. C. Thermal diffusion factor from the measurements a trennschaukel: Ar—He, Kr—Ne // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46, N 12. P. 4601—4603.

100. Joshi R. K., Mathur B. P., Saxena S. C. Evaluation of thermal diffusion factor and diffusion coefficient from measurement on a trennschaukel // Mol. Phys. 1967. Vol. 12. P. 249—257.

101. *Saxena V. K., Nain V. P., Saxena S. C.* Thermal diffusion factor from the measurement on a trennschaukel: Ne—Ar and Ne—Xe // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48. P. 3681—3685.
102. *Clusius K., Dickel G.* Das trennröhrverfahren der flüssigkeiten // *Naturwiss.* 1939. Vol. 27. P. 148—149.
103. *Остроумов Г. А.* Свободная конвекция в условиях внутренней задачи. М.: ГИТЛЛ, 1957.
104. *Rutherford W. M.* Measurement of the Thermal-Diffusion Factor of Dilute Neon-Xenon Mixtures With the Thermal-Diffusion Column // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, N 11. P. 4542—4546.
105. *Hidalgo M. A., Yarza J. C., Alvarez D. G., Saviron J. M.* Thermal Diffusion Columns and Intermolecular Potential. II The Noble Gases Ne, Ar, Kr and Xe // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, N 7. P. 3105—3111.
106. *Humpreys A. E., Mason E. A.* Intermolecular forces: of thermal diffusion and diffusion in Ar-Kr // *Phys. Fluids.* 1970. Vol. 13. P. 65—70.
107. *Waldmann L.* Термодиффузионный эффект // *Z. Physik.* 1943. Vol. 121. P. 501—522; Die temperaturerscheinungen bei der diffusion in ruhenden gasen und ihre meßtechnische anwendung // *Z. Physik.* 1947. Vol. 124. P. 2—29; Диффузионный термоэффект // *Z. Physik.* 1947. Vol. 124. P. 175—195.
108. *Mason E. A., Muller S., Spurling T. H.* Pressure dependence of the diffusion thermoeffect in gases (Dufour effect) // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 47. P. 1669.
109. *Sawford B. S., Spurling T. H., Thurlly D. S.* The diffusion thermoeffect (Dufour effect) in gaseous mixtures of hydrogen and carbon dioxide // *Austr. J. Chem.* 1970. Vol. 23. P. 1311—1320.
110. *Титов Г. П.* Исследование концентрационной зависимости термодиффузионной постоянной методом нестационарного диффузионного термоэффекта. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловск, 1975.
111. *Мазуренко Ю. Т.* Новый метод исследования термической диффузии в газах // *ДАН.* 1965. Т. 161. С. 566—568.
112. *Мазуренко Ю. Т.* Новый метод исследования термодиффузии в смеси газов и паров // *ЖФХ.* 1966. Т. 40, № 6. С. 1177—1181.
113. *Мазуренко Ю. Т.* Термическая диффузия в смеси газов и паров. Теория метода // *ЖФХ.* 1968. Т. 42, № 4. С. 839—843.
114. *Gouesbet G., Valentin P.* Diffusion and thermal diffusion phenomena of neutral species in the high temperature range (2000—4000 K). I. Measurement of thermal diffusion factors in the high temperature range // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, N 1. P. 400—409.
115. *Stier L.* Коэффициенты термодиффузии неона и аргона и их изменение с температурой // *Phys. Rev.* 1942. Vol. 62. P. 548—551.
116. *Brown H.* Температура для экспериментальных коэффициентов термодиффузии // *Phys. Rev.* 1940. Vol. 58. P. 661—662.
117. *Paul R., Howard A. J., Watson W. W.* Isotopic thermal-diffusion factor of Argon // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 3053—3056.
118. *Богатырев А. Ф., Крючков В. Ф.* Диффузия в неизотермических условиях как метод определения температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии // *Прикладная и теоретическая физика.* 1977. Вып. 10. С. 76—79.

119. *Kokugan N., Ishizaka N., Shimizu V.* A New Method for Measuring Thermal Diffusion Faktor of Gas Mixtures // J. Eng. Jap. 1974. Vol. 6. P. 467—469.
120. *Nettley P. T.* The approach to the steady state in gaseous thermal diffusion and its application to determining the dependence of gas diffusivity on the concentration ratio // Proc. Phys. Soc. 1954. Vol. 57, N 10. P. 753—756.
121. *Van Itterbeek A., Nithoul J.* Measurements of thermal diffusion in H_2 —He mixtures by using ultrasonics // Acustica. 1957. Vol. 7. P. 180.
122. *Mason E. A., Weissmann S.* Диффузия в газах при наличии градиента температуры // Phys. Fluids. 1965. Vol. 8. P. 1240—1244.
123. *Гухман А. А.* Введение в теорию подобия. М.: Высш. шк. 1973.
124. *Мухеев М. А.* Основы теплопередачи. М.: Госэнергоиздат, 1974.
125. *Grew K. E.* Thermal diffusion of the inert gases // Proc. Roy. Soc. 1947. Vol. A189, N 1018. P. 402—410.
126. *De Troyer A., Van Itterbeek A., Reitweld A. O.* Thermal diffusion in H_2 — D_2 and H_2 —He mixtures at low temperatures Physica // 1951. Vol. 17. P. 938—942.
127. *Van Itterbeek A., Paemel O., Lierde J.* Measurements of the thermal diffusion in gas mixtures at low temperatures // Physica. 1947. Vol. 13. P. 231—239.
128. *Grew K. L., Johnson F. A., Neal W. E.* The thermal diffusion factor and temperature // Proc. Phys. Soc. 1954. Vol. 224. P. 513—526.
129. *Heymann D., Kistemaker J.* Thermal diffusion of Xenon at Tracer concentrations // Physica. Vol. 25. P. 556—568.
130. *Grew K. L., Mundy J. N.* Thermal diffusion in some mixtures of inert gases // Phys. Fluids. 1961. Vol. 4. P. 1325—1332.
131. *Slieker C. J. G.* Thermal diffusion in isotopic hydrogen and hydrogen-helium mixtures-II. Experimental measurement // Physica. 1955. Vol. 31, N 9. P. 1388—1396.
132. *Mathur B. P., Saxena S. C.* Composition dependence of thermal diffusion factor in binary gas mixtures. Z. Naturforsch. 1967. Vol. 22a. P. 164—169.
133. *Annis B. K., Humphreys A. E.* Intermolecular forces: thermal diffusion and diffusion in He—Kr and H_2 —Kr // Phys. Fluids. 1968. Vol. 11. P. 2122.
134. *Золотухина А. Ф.* Экспериментальное определение термодиффузионного фактора для смеси He—Ar // Тепло-и массоперенос. Минск: ИТМО АН БССР. 1972. Т. 7. С. 169—174.
135. *Santamaria C. C., Saviron J. M., Yarza J. C.* Composition dependence of the thermal diffusion factor of Ne—Kr mixtures // Physica. 1974. Vol. 78. P. 165.
136. *Жданов В. Л., Золотухина А. Ф.* Исследование процессов тепло-и массопереноса в веществах различного агрегатного состояния: Сб. Минск: ИТМО, АН БССР. 1977. С. 28.
137. *Шашков А. Г. и др.* Автоматизированная установка для исследования термодиффузии и взаимной диффузии газовых смесей // ИФЖ. 1998. Т. 71, № 1. С. 182—188.

138. Богатырев А. Ф., Белалов В. Р. Термодиффузионные характеристики некоторых углеводородных газов: Материалы докладов и сообщений XI Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Т. 2. СПб. 2005. С. 17.
139. Левин Г. Основы вакуумной техники. М.: Энергия, 1969. 272 с.
140. Шампе Р. Физика и техника электровакуумных приборов. М.; Л., 1964.
141. Данилов Б. С. Конструкция вакуумных систем. М.: Госэнергоиздат, 1959.
142. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М.: 1967.
143. Мюллер Г., Гнаук Г. Газы высокой чистоты. М.: Мир, 1968.
144. Павленко В. А. Газоанализаторы. Изд. Машиностроение. М.; Л.: 1965. 296 с.
145. Ляликов Ю. С. Физико-химический методы анализа. М.: Химия. 1964.
146. Холов Ф. М. Автоматические газоанализаторы. М.: ЦИНТИ, 1963.
147. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газожидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966. 471 с.
148. Попов В. С. Металлические подогреваемые сопротивления в электроизмерительной технике и автоматике. М.; Л.: Наука, 1964.
149. Филиппов Л. П. Исследование теплопроводности жидкостей. М.: Изд-во Моск. университета, 1970. 239 с.
150. Хорвиц П., Хилл У. Искусство схемотехники. М. 1986. Т. 1. С. 451—454.
151. Солоницын Б. П., Косов Н. Д. Коэффициенты взаимной диффузии системы He—Ar в интервале температур 300—800 К // Диффузия в газах и жидкостях. Алма-Ата. 1972. С. 66—74.
152. Trengove R. et al. Thermal diffusion factor at 300 K for seven binary noble gas systems containing Helium or Neon // Physica. 1981. Vol. 108A. P. 488—501.
153. Hurly J. J., Taylor W. L., Menke M. A. Thermal diffusion factor for equimolar He—Ar from 80 — 640 K and equimolar He—Xe from 140 to 270 K // J. Chem. Phys. 1991. Vol 94, N 12. P. 8282—8287.
154. Arora P. S., Symons J. M., Martin M. L., Dunlop P. J. Use of the potential to predict thermal diffusion factors for the systems He—Ne, He—Ar, Ne—Ar, He—N₂, and He—CO₂ at 306 K // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 62, N 2. P. 396—398.
155. Ивакин Б. А., Суетин П. Е. Исследование температурной зависимости коэффициентов взаимной диффузии газов // ЖТФ. 1964. Т. 34, N. 6. С. 1115—1123.
156. Parag Seal, Barua A. K. Thermal diffusion in binary gas mixtures N₂—CO₂, Ar—CO and Ar—NO // Mol. Phys. 1976. Vol. 32, N 3. P. 669—677.
157. Trengove R. et al. Diffusion Coefficients and Thermal Diffusion Factor of Several Binary Systems of Carbon Monoxide and Oxygen with Noble Gases. Ber. Bunsengen // Phys. Chem. 1984. Vol. 88. P. 450—453.

158. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука. 1972. 720 с.

159. *Gianturco F. A. et al.* Computed and measured thermal diffusion factor for CO-He mixtures: a test of recent interaction potential // *Mol. Phys.* 1997. Vol. 92, N. 6. P. 957—971.

160. *Vassilenko V., Laranjeira M. F., Shashkov A. G., Zolotukhina A. F.* Фактор термодиффузии газовой смеси нелий — метан. Nonequilibrium Processes and their Applications. IV International School-Seminar. Minsk, Belarus. 1998. P. 199—202.

161. *Vassilenko V., Laranjeira M. F., Shashkov A. G., Zolotukhina A. F.* Фактор термодиффузии и коэффициент диффузии смеси окись углерода-диоксид углерода. Тезисы 16 европейской конференции по теплофизическим свойствам веществ. Лондон. 2002.

162. *Vassilenko V., Laranjeira M. F., Shashkov A. G., Zolotukhina A. F.* Температурная и концентрационная зависимость фактора термодиффузии и коэффициента взаимной диффузии гелий-фреоновых смесей. Nonequilibrium processes and their applications. III International School-Seminar. Minsk, Belarus. 1996. P. 100—105.

163. *Богатырев А. Ф., Косов Н. Д., Маклецова Е. Е.* Полуэмпирическая формула для вычисления величины термодиффузионного разделения в бинарных азотных смесях. ИФЖ. 1975. Т. 29, № 2. С. 177—178.

164. *Усманов А. Г., Бережной А. Н.* Метод подобия в термической диффузии газов. Тр. Казанского химико-технологического ин-та им. С. М. Кирова. 1959. Вып. 26. С. 176—182.

165. *Taylor W. L.* Thermal diffusion factors for the binary noble gas mixtures. *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, N 9. P. 4973—4981.

166. *Kestin J., Ro S. T., Wakeham W. A.* An extended law of corresponding states for the equilibrium and transport properties of the noble gases *Physica*. 1972. Vol. 58. P. 165.

167. *Kestin J., Mason E. A.* *API. Conf. Proc.* 1973. Vol. 11. P. 137.

168. *Najafi B., Mason E. A., Kestin J.* Improved corresponding states. correlation for the noble gases. *Physica*. 1983. Vol. 119A. P. 387.

169. *Taylor W. L., Pickett P. T.* Noble Gas-Carbon Dioxide Thermal Diffusion Factor: Anomalous Behavior for Ar/CO₂. *Int. J. Thermophys.*, Vol. 7, N4. P. 837—849.

170. *Золотухина А. Ф.* К расчету фактора термодиффузии смесей инертных газов. ИФЖ. 1990. Т. 58, № 1. С. 117—124.

171. *Золотухина А. Ф.* Применение теории подобия для обобщения фактора термодиффузии смесей многоатомных неполярных газов. ИФЖ. 1989. Т. 56, № 4. С. 604—612.

172. *Золотухина А. Ф., Шашков А. Г., Василенко В. Б.* К расчету фактора термодиффузии многоатомных газовых смесей. Сб. Тепло-и массообмен — 2001. Минск. 2002. С. 119—121.

173. *Золотухина А. Ф., Шашков Е. А., Василенко В. Б.* К расчету фактора термодиффузии гелий- фреоновых смесей. Сб. Тепло-и массообмен — 97. Минск. 1997. С. 26—29.

174. Таблицы стандартных справочных данных. Динамическая вязкость и теплопроводность гелия, неона, аргона, криптона и ксенона

при атмосферном давлении в интервале температур от нормальных точек кипения до 2500 К. ГСССД. М., 1982. С. 17—81.

175. *Taylor W. L., Weissman S., Haubach W. J., Piket P. T.* Thermal diffusion factors for the Ne—Xe system. *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50, N 11. P. 4886—4898.

176. *De Troyer A., Van Itterbeek A., Berg G. J.* Measurements on the thermal diffusion of Ne—H₂, Ne—D₂ and Ne—He mixtures at liquid hydrogen temperatures // *Physica*. 1950. Vol 16 P. 669—677.

177. *Grew K. E., Wakeham W. A.* A determination of the thermal diffusion factor for some inert gas mixtures. *J. Phys. B. Atom. Mol. Phys.* 1971. Vol 4. P. 1548—1563. Vol. 11, N. 11. P. 2045—2052.

178. *Mathur B. P., Saxena S. C.* Composition dependence of the thermal diffusion factor in binary mixtures. *Z. Naturforsch.* 1967, 22A. S. 164—169.

179. *Grew K. E.* Термическая диффузия смесей инертных газов. *Proc. Roy. Soc.* 1947. Vol. A189. P. 402—410.

180. *Atkins B. E., Bastik R. E., Ibbs T. L.* Thermal diffusion in mixtures of the inert gases. *Proc. Roy. Soc.* 1939. Vol A. 172. P. 142—148.

181. *Trengove R. D., Dunlop P. J.* The temperature dependence of the thermal diffusion factors of binary systems of nitrogen with the five noble gases and of helium with argon. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87. P. 874—877.

182. *Santamaria C. M., Saviron J. M., Yarza J. C.* Thermal diffusion factors for binary gas mixtures from column measurement *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64, N 3. P. 1095—1098.

183. *Титов Г. П., Суетин П. Е.* Исследование концентрационной зависимости термодиффузионной постоянной методом нестационарного диффузионного термоэффекта. *ЖТФ*. 1976. Т. 46, № 5. С. 587—591.

184. *Bhattacharyya S. K., Pal A. K.* Thermal diffusion in the inert gas mixtures: Neon-krypton and argon-krypton *J. Phys. Soc. Jap.* 1973. Vol. 34, N 5. P. 1356—1359.

185. *Saxena V. K., Nain V. P. S., Saxena S. C.* Thermal diffusion factors from the measurement on a trennschaukel: Ne—Ar and Ne—Xe. *J. Chem. Phys.* 1968, Vol. 48, N. 8. P. 3684—3686.

186. *Rutherford W. M.* Measurement of the thermal diffusion factor in Ne—Xe mixtures with the thermal diffusion column. *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54, N. 11. P. 4542—4546.

187. *Heymann D., Kistemaker J.* Thermal diffusion factors for Xe at tracer concentration. *Physica*. 1959. Vol. 25. P. 556—568.

188. *Taylor W. L.* Thermal diffusion factors for the He³—He⁴ system in the quantum region. *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 58, N 3. P. 834—840.

189. *Watson W. W., Howard A. J., Miller N. E., Shiffrin R. M.* Isotopic thermal diffusion factor for helium and neon at low temperatures. *Z. Naturforsch.* 1963. Vol. 18a. P. 242—245.

190. *Taylor W. L.* Erratum: experimental thermal diffusion factor for ²⁰Ne—²²Ne and their application as a test of the neon interatomic potential [*J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60. P. 3684]; Isotopic thermal diffusion factor for argon and krypton. [*J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, N 3. P. 1190]; *J. Chem. Phys.* 1975. Vol. 62, N 9. P. 3837—3838.

191. *Taylor W. L., Weissman S.* Isotopic thermal diffusion factor for argon and krypton // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, N 3. P. 1190—1195.
192. *Taylor W. L.* The thermal diffusion factor and interatomic potential for xenon // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 64, N 8. P. 3344—3348.
193. *Ibbs T. L., Grew K. E.* The Influence of low temperature on the thermal diffusion effect // *Proc. Phys. Soc.* 1931. Vol. 43. P. 142—156.
194. *Богатырев А. Ф., Косов Н. Д., Маклецова Е. Е.* О температурной зависимости термодиффузионной постоянной смеси He-N_2 . Сб. Диффузия в газах и жидкостях. Алма-Ата. 1972. С. 55—58.
195. *Symons J. M., Martin M. L., Dunlop P. J.* Thermal diffusion in mixtures of helium with argon, nitrogen and carbon dioxide and of neon with argon // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. Pt. 1. Vol. 75. P. 612—630.
196. *Batabyal A. K., Barua A. K.* Composition dependence of the thermal diffusion factor in He-CO_2 , Ne-CO_2 , X mixture- CO_2 // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 48, N 6. P. 2557—2560.
197. *Elliot G. A., Mason J.* // *Proc. Roy. Soc.* 1926. Vol. A 108. P. 378 (цитируется по [158]).
198. *Nain V. P, S., Saxena S. C.* Composition dependence of the thermal diffusion factor of binary gas system // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 51, N 4. P. 1541—1545.
199. *Farag N. E. S., Shahin F.* The variation of the thermal diffusion ratio k_T and thermal separation ratio R_T for the binary gas mixture $\text{H}_2\text{-N}_2$. *J. Phys. Chem.* 1969. Bd. 245. S. 145—151.
200. *Puschner M.* Untersuchungen uber Thermische Diffusion in Gas-genischen. II. *Z. Phys.* 106. 1937. P. 597—605.
201. *Бережной А. Н.* Теплофизические характеристики веществ. М., 1967. Вып. 1. С. 17—32.
202. *Шашков А. Г., Золотухина А. Ф., Абраменко Т. Н.* Экспериментальное исследование термодиффузионной постоянной систем $\text{N}_2\text{-Ar}$, $\text{N}_2\text{-CO}_2$, Ar-CO_2 от состава и температуры. *ИФЖ.* 1973. Т. 24, № 6. С. 1045—1050.
203. *Schmahl W. G., Schewe J.* Тепловое разделение газовых смесей. II. Термодиффузия. *J. Elektrochem.* 1940. Vol 46. P. 203.
204. *Ibbs T. L., Underwood L.* Comparison of the behaviour in thermal diffusion of N_2 and CO and of N_2O , and CO_2 // *Proc. Soc.* 1927. Vol. 39. P. 227—237.
205. *Robjohns H. L., Dunlop P. J.* Diffusion and thermal diffusion in some binary mixtures of the major component of air. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1984. Vol. 88, N 12. P. 1239—1241.
206. *Humpreys A. E., Gray P.* Thermal diffusion as a probe of binary diffusion coefficients at elevated temperatures. II. Methane+ nitrogen and methane+ carbon dioxide. *Proc. Roy. Soc.* 1971. Vol. A 322. P. 89—100.
207. *Pal A. K., Bhattacharyya S. K., Barua A. K.* Thermal diffusion in polyatomic gas mixtures: $\text{CH}_4\text{-N}_2$, $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ system // *J. Phys. B: Atom. Mol.* 1974. Vol. 7, N 1. P. 178—184.
208. *Золотухина А. Ф.* Экспериментальное исследование термодиффузионной постоянной смесей полярный-неполярный газ ($\text{He-N}_2\text{O}$, He-NH_3).

209. Свойства переноса тепла и массы. Минск. 1975. С. 38—44. (Сб. науч. тр. ИТМО АНБССР).

210. *ibbs T. L., Grew K. E., Hirsk A. A.* Thermal diffusion at low temperatures.

211. *Pros. Phys. Soc.* 1929. Vol. 41. P. 456—475.

212. *Bastik R. E., Heat H. R., ibbs T. L.* *Pros. Phys. Soc.* 1939. Vol. A. 173. P. 543 (цитируется по[158]).

213. *Dunlop P. J., Bignell C. M.* The temperature and concentration dependencies of diffusion coefficients of seven helium-fluoroethane systems. *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 104, N 1. P. 296—299.

214. *Богатырев А. Ф., Гудоменко С. Н., Маклецова Е. Е.* Исследование зависимости термодиффузионного разделения бинарных смесей гелий-фреон—12 от давления. Сб. Прикладная и теоретическая физика. Алма-Ата. Вып. 9. С. 20—23.

215. *Mason T. A., Smith F. J.* Thermal diffusion in almost lorentzian mixtures. *J. Chem. Phys.* 1966. Vol. 44, N 8. P. 3100—3105.

216. *Курлапов Л. И., Черняк С. Н.* Коэффициенты диффузии паров некоторых органических веществ в газы. Сб. Теплофизические свойства веществ и материалов М. 1982. С. 75—80.

217. *Шашков А. Г., Золотухина А. Ф., Курбатов В. А., Нестеров Н. А.* Исследование теплофизических свойств парогазовых смесей. 1. Определение фактора термодиффузии бинарных смесей $\text{Ar}(\text{N}_2)$ с парами $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, C_6H_{14} , C_7H_{16} , CCl_4 . ИФЖ. 1985. Т. 68, № 2. С. 331 (деп.).

218. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания / Под ред. В. П. Глушко. М. 1971. Вып. 1. С. 72—73.

219. *Шемля М., Перье Ж.* Разделение изотопов. М. Атомиздат. 1980. 169 с.

220. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск. 1966. 509 с.

221. *Попов Ю. И.* Измерение теплоты смешения умеренно плотных газов. ИФЖ. 1982. Т. 62. С. 946—948.

222. *Абраменко Т. Н.* и др. Способ определения теплоты смешения газов. А. С. № 1233015, кл. G 01 N 27/46. 1986.

223. *Шашков А. Г., Золотухина А. Ф., Курбатов В. А.* Устройство для определения тепломассообменных характеристик газовых смесей. А. С. № 1374108, кл. G 01 N 25/00. 1987.

224. *Золотухина А. Ф., Малярчиков А. Д., Нестеров Н. А., Шашков А. Г.* Устройство для определения тепломассообменных характеристик газовых смесей. А. С. № 1539630, кл. G 01 N 25/18. 1989.

225. *Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика. М. Энергоиздат. 1983. 415 с.

226. *Я. де Бур.* Введение в молекулярную физику и термодинамику. М.: Изд-во ИЛ. 1962. 277.

227. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.-Л.: Химия. 1966. 535 с.

228. *Шашков А. Г., Абраменко Т. Н., Золотухина А. Ф., Коленчиц О. А.* Способ определения теплофизических параметров. А. С. № 787957. 1980.

229. *Шашков А. Г., Абраменко Т. Н., Золотухина А. Ф., Коленчиц О. А.* Метод определения коэффициента термодиффузии при высоких температурах // Теплообмен-VI. VI Всесоюзная конференция по теплообмену. Методы экспериментальных исследований (включая автоматизацию теплофизического эксперимента). Киев. 1980. С. 145—151.

230. *Collins D. T., Greif R., Brison A. E.* Measurements of the thermal conductivity of helium in the temperature range 1600—1700 K. *Heat Mass. Transfer.* 1965. Vol. 8. P. 1209—1216.

231. *Абраменко Т. Н., Шашков Е. А.* Термическая диффузия в газовых смесях // ИФЖ. 1979. Т. 36. № 2. С. 676—684.

232. *Жданов В. Л., Золотухина А. Ф.* Исследование термодиффузионной постоянной смеси He—Ag при низких температурах // Исследование процессов тепло- и массопереноса в веществах различного агрегатного состояния. Минск. ИТМО АН БССР. 1977. С. 28.

233. *Ярошенко Т. И.* Исследование теплопроводности бинарных смесей инертных газов. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Алма-Ата. КГУ. 1979.

234. *Жданов В. Л.* Экспериментальное исследование термодиффузионного разделения бинарных газовых смесей при низких температурах. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Алма-Ата. КГУ. 1978.

235. *Klein M., Smith F. J.* Collision integrals for the $(m, 6)$ potential function for 10 values of m // *J. Res. NBS.* 1968. Vol. 72A. P. 359—423.

236. *Lin T., Hsu H. W.* Transport collision integrals for gases using L-J $(6, n)$ potentials // *J. Chem. Eng. Data.* 1969. Vol. 14. P. 328—332.

237. *Schramm B.* Transport phenomena in gases und ihre bestimmung aus zwischenmolecularen potentialen // *Ber. Bunsenges. Phys. Chemie.* 1968. Bd. 72, No 5. S. 609—615.

238. *Schramm B.* Berechnung zu viskositats- und diffusionkonstanten aus zwischenmolecularen wechselwirkungen // *Landolt-Bernstein.* Bd. 11, teil 5a. Berlin: SV. 1969. S. 726—729.

239. *Maitland G. C., Rigby M., Smith E. B., Wakeham W. A.* Intermolecular forces. The origin and determination. Oxford: clarendon Press, 1981. 616 p.

240. *Севастьянов Р. М., Зыков Н. А.* Коэффициенты переноса одноатомных газов в диапазоне температур от 100 до 3000 К. ИФЖ. 1978. Т. 34, № 1. С. 118—125.

241. *Калашиников А. Н., Фокин Л. Р.* Аппроксимация интегралов столкновения $\Omega^{(l,s)*}$ для потенциалов Леннарда—Джонса $m=6$ в интервале приведенных температур $T^* = 0,4 - 200$ и показателей $m = 8 - \infty$. Препринт № 1-409. Объедин. ИВТАН РАН. 1997.

242. *Hattikudur U. R., Thodos G.* Equations for the collision integral $\Omega^{(1,1)*}$ and $\Omega^{(2,2)*}$ // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 52, N 8. P. 1413.

243. *Kihara T.* Imperfect gases. Asakusa Bookstore. Tokyo. 1949.

244. *Klein M., Hanley H. J. M., Smith F. J., Holland P.* Tables of collision integrals and second virial coefficients for the $(m, 6, 8)$ intermolecular potential function. NSRDS-NBS 47. Wash.: GPO. 1974. 151 p.

245. *Фокин Л. Р., Люстерник В. Е., Подопригора С.* Теплофизические свойства продуктов сгорания. Уточненная схема обработки опытных

данных о теплопроводности молекулярного газа: Отчет ИВТАН 27/82. 1982. Пер. № ВНТИЦ 0284. 0044607.

246. *Liley P. E.* Progress in international research on thermodynamic and transport properties. N.-Y., Acad. Press. 1962.

247. *Monchick L., Mason E. A.* Transport properties of polar gas. J. Chem. Phys. 1961. Vol. 35, No 5. P/1676—1697.

248. *Mason E. A., Monchick L.* Heat conductivity of polyatomic and polar gases. J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42, No 9.

249. *Шашков А. Г., Абраменко Т. Н., Золотухина А. Ф., Жданов В. Л.* Экспериментальное исследование термодиффузионного разделения в газовых смесях. Теплофизические свойства веществ и материалов. ГСССД, серия: сб. Физические константы и свойства веществ. М.: Изд-во стандартов. 1982. Вып. 17. С. 139—142.

250. *Золотухина А. Ф.* Экспериментальное исследование концентрационной зависимости термодиффузионной постоянной смесей ($\text{Kr}-\text{N}_2\text{O}$, NH_3-CO_2). ИФЖ. 1977. Т. 32, № 4. С. 612—614.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Обозначения	5
Введение	9
Глава 1. Теория термической диффузии газовых смесей	13
1.1. Строгая молекулярно-кинетическая теория	13
1.1.1. Основные положения теории.	14
1.1.2. Диффузионные и термодиффузионные характеристики газовых смесей.	20
1.1.3. Соотношения для расчета фактора термодиффузии бинарных газовых смесей	26
1.1.4. Физико-математический аппарат для расчета фактора термодиффузии	38
1.1.5. Физическая природа термодиффузионного разделения	41
1.1.6. Особенности термодиффузионных характеристик бинарных газовых смесей	44
1.2. Элементарная молекулярно-кинетическая теория	46
1.3. Термодинамика необратимых процессов	62
1.4. Теория термодинамического подобия.	71
Глава 2. Экспериментальные методы определения фактора термодиффузии газовых смесей	78
2.1. Методы измерения фактора α_T бинарных смесей	78
2.1.1. Предварительные сведения	78
2.1.2. Метод двухбаллонного аппарата	81

2.1.3. Метод разделительных «качелей»	84
2.1.4. Метод термодиффузионной колонны	86
2.1.5. Метод диффузионного термоэффекта	88
2.1.6. Спектроскопический метод.	90
2.1.7. Плазменный метод	91
2.2. Преимущества метода двухбаллонного аппарата	91
2.3. Теоретические основы метода двухбаллонного аппарата для исследования термической диффузии	92
2.3.1. Ограничения теоретической модели метода двухбаллонного аппарата	92
2.3.2. Температура отнесения опытных значений фактора термодиффузии	93
2.3.3. Время установления стационарного разделения смеси в двухбаллонном аппарате	99
2.3.4. Основы расчета термодиффузионного устройства	101
2.3.5. Анализ состава исследуемой газовой смеси	106
Глава 3. Экспериментальное исследование характеристик термической диффузии бинарных смесей методом двухбаллонного аппарата	111
3.1. Автоматизированная экспериментальная установка для измерения и термодиффузионных характеристик газовых смесей.	111
3.2. Методика определения термодиффузионных характеристик и коэффициента взаимной диффузии бинарных газовых смесей.	116
3.3. Калибровка измерительного аппарата	118
3.4. Результаты экспериментального исследования характеристик термодиффузии бинарных смесей.	121
Глава 4. Полуэмпирические методы определения термодиффузионных характеристик газовых смесей	126
4.1. Обзор методов, имеющих в литературе	127
4.2. Обобщение экспериментальных данных о факторе термодиффузии в рамках теории подобию.	134
4.2.1. Смеси инертных газов.	136
4.2.2. Смеси многоатомных неполярных газов.	144
4.2.3. Смеси, содержащие полярный компонент	148
4.2.4. Смеси гелия с фреонами.	150

4.3. Определение коэффициента взаимной диффузии бинарных «квазилоренцевых» смесей по данным о факторе термодиффузии	152
4.3.1. Методика расчета коэффициента взаимной диффузии по результатам измерения фактора термодиффузии	152
4.3.2. Сравнение результатов расчета коэффициента взаимной диффузии парогазовых смесей с экспериментальными данными	154
Глава 5. Расширение функциональных возможностей теплофизического эксперимента.	157
5.1. Метод определения теплоты смешения газов с помощью двухбаллонного термодиффузионного устройства	157
5.1.1. Вывод расчетной формулы для теплоты смешения газов	157
5.1.2. Техническая реализация метода	161
5.2. Метод определения теплоемкости газовых смесей с помощью термодиффузионного устройства	164
5.2.1. Исходные данные для разработки метода	164
5.2.2. Теоретическая модель метода	165
5.2.3. Модернизация термодиффузионного устройства для определения теплоемкости газовой смеси	167
5.2.4. Методика проведения эксперимента по определению комплекса свойств бинарной газовой смеси	170
5.3. Метод определения коэффициента термодиффузии бинарных газовых смесей при высоких температурах с помощью ударной трубы	171
5.3.1. Метод ударной трубы для определения коэффициента теплопроводности газов и газовых смесей	172
5.3.2. Математическая модель метода определения коэффициента термодиффузии газовых смесей с помощью ударной трубы	175
5.3.3. Техническая реализация метода измерения коэффициента термодиффузии газовых смесей на ударной трубе	178
<i>Приложение 1. Модельные потенциалы межмолекулярного взаимодействия</i>	181
<i>Приложение 2. Комбинационные правила для потенциальных параметров</i>	187

<i>Приложение 3.</i> О выборе средней температуры для фактора α_T . .	190
<i>Приложение 4.</i> Оценка точности экспериментальных данных. . .	194
<i>Приложение 5.</i> Результаты экспериментального исследования фактора термодиффузии α_T бинарных газовых смесей	203
<i>Приложение 6.</i> Температурная зависимость фактора термодиффузии α_T бинарных смесей инертных газов. Расчет по методу Kestin et al.	215
Литература	222

Научное издание

Пашков Анатолий Герасимович
Золотухина Алевтина Федоровна
Василенко Валентина Борисовна

ФАКТОР ТЕРМОДИФУЗИИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Методы определения

Редактор *А. В. Волченко*
Художественный редактор *Т. Д. Царева*
Технический редактор *Т. В. Летьен*
Компьютерная верстка *Ю. А. Агейчик*

Подписано в печать 26.11.2007 г. Формат 84×108¹/₃₂. Бум. офсетная № 1.
Гарнитура Таймс ЕТ. Усл. печ. л. 12,60. Усл. кр.-отт. 13,02. Уч.-изд. л. 10,5.
Тираж 150 экз. Заказ 281.

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом «Белорусская наука». ЛИ 02330/0131569 от 11.05.2005 г. 220141, Минск,
ул. Ф. Скорины, 40.

Отпечатано в РУП «Издательский дом «Белорусская наука».