

03

Определение параметров потенциальной функции парного взаимодействия молекул азота и воды

© О.А. Подмурная

Восточно-сибирский научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических измерений, Иркутск
E-mail: root@adm.niiftri.irkutsk.ru

Поступило в Редакцию 28 апреля 2003 г.
В окончательной редакции 14 июля 2003 г.

Показано, что с учетом новых экспериментальных данных по влажности азота второй смешанный вириальный коэффициент $B_{aw}(T)$ вполне удовлетворительно описывается потенциалом Леннарда–Джонса (6–12) в широком интервале температур.

При исследовании сложных систем „газ–вода“ необходимо принимать во внимание их неидеальность, возрастающую по мере повышения давления и понижения температуры. При малых и умеренных плотностях (до 10 МПа) состояние таких газовых смесей достаточно хорошо описывается вириальным уравнением, коэффициенты которого определяются через молярные доли компонентов, вириальные коэффициенты чистых компонентов и смешанные (cross) вириальные коэффициенты, учитывающие взаимодействие молекул разного рода системы. Вириальные коэффициенты чистых газов хорошо исследованы, тогда как данные по смешанным коэффициентам недостаточно, они лимитированы по диапазону температур, что затрудняет применение уравнения для практических расчетов. Вычисления смешанных коэффициентов по различным правилам комбинирования [1,2], как правило, не дают удовлетворительной точности без корректировки по соответствующим экспериментальным данным. Таким образом, получение достоверных данных по вириальным коэффициентам является актуальной задачей.

Все это в полной мере относится к системе „азот–вода“, одной из наиболее распространенных в гигрометрии, занимающейся влажностью газов, многие современные научные, технические и метрологические

проблемы которой связаны с экстремальными давлениями и температурами, что требует оценки и учета отклонений различных свойств влажного газа от свойств идеального.

Для решения этого вопроса в работе [3] получены значения второго смешанного вириального коэффициента влажного азота на основе экспериментальных данных по растворимости (молярной доле) воды в азоте.

Интерполяция и экстраполяция имеющихся экспериментальных данных по $B_{aw}(T)$ вне границ рабочих диапазонов исследований затруднена из-за сложной зависимости коэффициента $B_{aw}(T)$ от температуры T . Эту задачу можно попытаться решить путем экстраполяции известного представления

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} r^2 dr \left(1 - \exp\left(-\frac{\varphi(r)}{kT}\right) \right) \quad (1)$$

с подходящей физической параметризацией потенциальной функции парного взаимодействия $\varphi(r)$, определенной на основе экспериментальных значений второго вириального коэффициента, что и является целью настоящей работы.

В работе использована предложенная в (1) методика определения параметров потенциала межмолекулярного взаимодействия Леннарда–Джонса (6–12):

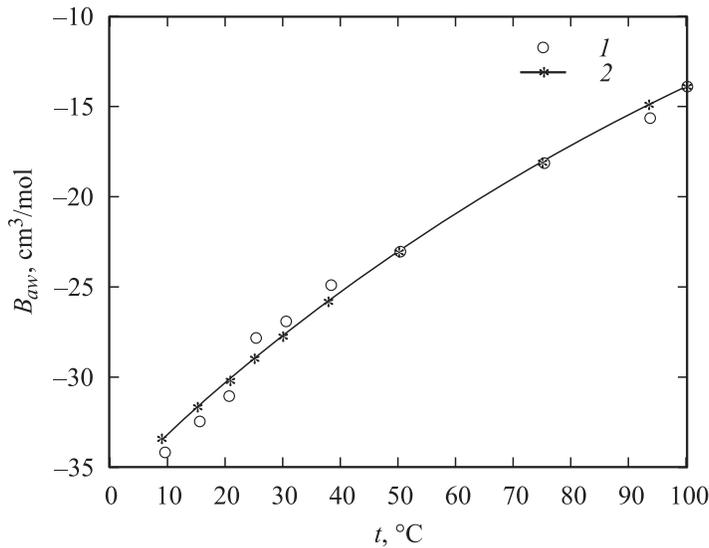
$$\varphi(r) = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (2)$$

где ε — минимальное значение функции $\varphi(r)$ („глубина потенциальной ямы“); σ — радиус r , при котором потенциал взаимодействия $\varphi(r)$ обращается в нуль.

Полагая, что $\bar{B}(T_i)$ — экспериментальные значения второго смешанного вириального коэффициента влажного азота при температурах T_i , значения ε/k определялись путем численного решения уравнения

$$\frac{\bar{B}(T_i)}{\bar{B}(T_j)} = \frac{B^*(kT_i/\varepsilon)}{B^*(kT_j/\varepsilon)} \quad (3)$$

для всех возможных комбинаций экспериментальных данных при $i, j = 1 \div N$, и в представлении (1) выделен безразмерный приведенный



Сравнение экспериментальных коэффициентов $B_{aw}(T)$ и вычисленных для потенциала Леннарда–Джонса: 1 — экспериментальные данные, 2 — теоретические значения.

коэффициент B^* :

$$B_{aw}(T) = \frac{2\pi}{3} N_A \sigma^3 B^* (kT/\epsilon). \quad (4)$$

Усреднением этих $N(N-1)/2$ значений определялась окончательная величина ϵ/k , для которой усреднением по N значениям из (4) затем вычислялась соответствующая средняя величина σ .

В качестве исходных использовались экспериментальные данные для $B_{aw}(T)$, полученные ранее [3,4]. При решении уравнения (3) для $N = 10$ значений температуры: +9; +15; +20; +25; +30; +37.8; +50; +75; +93.3; +100°C получено среднее значение $\epsilon/k = 149.29$ К. Найденный из уравнения (4) диаметр столкновений составил $\sigma = 3.39$ Å.

Для оценки достоверности полученные значения ϵ/k и σ использованы в (1), (2) для вычисления B_{aw} . Как показывает сравнение (см. рисунок), различие экспериментальных и вычисленных значений B_{aw} не превышает 1/3 погрешности экспериментальных данных.

Таким образом, парные взаимодействия молекул воды и азота (во влажном газе), характеризующиеся вторым вириальным коэффициентом, хорошо аппроксимируются потенциалом Леннарда–Джонса (6–12) с найденными параметрами ε/k и σ . Полученные параметры позволяют производить не только достоверную интерполяцию, но и экстраполяцию B_{aw} , что существенно снижает объем трудоемких и длительных экспериментальных исследований его зависимости от температуры.

В заключение необходимо отметить, что помимо прикладного значения данные по второму смешанному вириальному коэффициенту необходимы для точных расчетов вириальных коэффициентов более высоких порядков, апробации модельных потенциалов, что особенно актуально при дальнейшем повышении давления.

Список литературы

- [1] Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с. (*Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular Theory of Gases and Liquids. New York, John Wiley & Sons. Inc., 1954*).
- [2] Филиппов Л.П., Веретельникова Н.Л., Охоцимский А.Д. // ИФЖ. 1985. Т. XLVIII (6). С. 971–975.
- [3] Подмурная О.А. и др. Корреляция величин влажности газов и повышающих коэффициентов / ВС НИИФТРИ; НИР 08.03.18.14; № ГР 02.200.201510; Инв. № 312. Иркутск, 2001.
- [4] Гудков О.И., Дубовиков Н.И., Подмурная О.А. и др. // Измерительная техника. 2001. В. 12. С. 58–59.