

## Мезоскопия кластерных газов

© Л.И. Курлапов

e-mail: lkurlapov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 29 октября 2004 г.)

В газах в околоскритической области свойства приобретают особенности жидкого состояния — проявляется мезоскопия плотного газа. В кластерной модели (ЖТФ. 2003. Вып. 2. С. 51) мезоскопия объясняется влиянием больших кластеров. Расчеты температурной зависимости вязкости согласуются с экспериментальными данными в предсказании мезоскопии, которая также обнаружена на барической зависимости термодиффузионного бароэффекта: при высоких давлениях его направление соответствует жидкости. Явление изменения свойств газа без появления разделяющей поверхности следует называть мезоскопическим фазовым переходом.

В газах при различных условиях могут существовать образования из нескольких молекул [1,2], которые в кластерной модели рассматриваются как субкомпоненты кластерной смеси [3]. Существенная причина отклонений свойств реальных газов от идеальных связана с изменениями кластерного состава при изменении макропараметров, так как образование или распад кластеров соответствует изменениям числа молей и молярной массы этой смеси. В процессы переноса каждый кластерный субкомпонент вносит свой вклад, который определяется массой и сечением столкновений кластеров. В настоящей работе показано, что в околоскритической области в газах существуют большие кластеры, которые представляют собой мезоскопические частицы, а вся кластерная смесь обладает промежуточными (мезоскопическими) между газом и жидкостью свойствами.

В условиях локального термодинамического равновесия в каждом локально равновесном домене в газе устанавливается определенное распределение кластеров по размерам (по количеству входящих в них молекул), которое можно описать экспоненциальной функцией [3]

$$n_g = n_1 \exp[-G(g-1)], \quad (1)$$

где  $n_g$  — числовая плотность кластеров, состоящих из  $g$  молекул,  $n_1$  — числовая плотность молекул как мономеров,  $G$  — нормировочный множитель.

Для описания процессов переноса состав кластерной смеси удобно характеризовать числовой долей, отнесенной к суммарной числовой плотности всех кластеров,

$$C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-G(g-1)],$$

$$C_g^{(c)} = \frac{n_g}{n^{(c)}}, \quad n^{(c)} = \sum_{g=1}^r n_g, \quad (2)$$

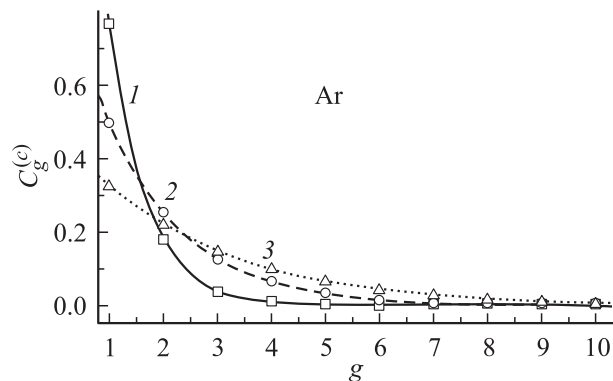
где  $C_1^{(c)}$  — концентрация молекул (мономеров);  $r$  — размер наибольшего кластера, который учитывается в схеме расчетов.

Применение обычных соотношений к кластерной смеси дает схему расчетов концентрации  $C_g^{(c)}$  с использованием табличных данных по удельному объему [4] и по

эффективным диаметрам столкновений частиц. В настоящей работе в расчетах использованы эффективные диаметры столкновений, найденные путем аппроксимации вязкости разреженного газа [4] полиномом пятой степени и вычисления эффективных диаметров по формуле кинетической теории для вязкости разреженного газа. Схема расчетов предусматривает учитывать кластеры от димеров до кластеров, состоящих из 45 молекул.

На рис. 1, 2 приведены расчеты для аргона и диоксида углерода, из которых видно, что при низких температурах и высоких давлениях в газе могут существовать достаточно большие кластеры. Большие кластеры оказывают существенное влияние на транспортные свойства газов. Для демонстрации этого на рис. 3 приведены данные расчетов вязкости этих газов по формуле, которая является следствием применения формулы кинетической теории многокомпонентных смесей к кластерному газу [2,3,5].

Как видно из графиков, температурная зависимость вязкости в области высоких температур соответствует газу, а в области более низких температур эта зависимость соответствует жидкому агрегатному состоянию: вязкость растет с понижением температуры. Этот эффект наблюдается и в экспериментах [4], причем кла-

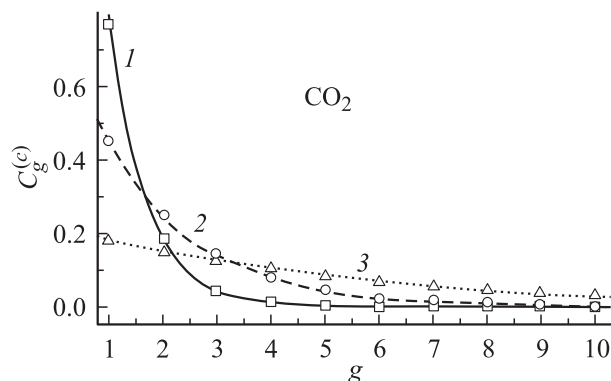


**Рис. 1.** Концентрация кластерных субкомпонентов  $C_g^{(c)}$  как функция размера кластеров  $g$  (в числах молекул) для аргона при разных температурах.  $T, K$ : 1 — 280, 2 — 210, 3 — 190. Кривые — расчеты по формуле  $C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-G(g-1)]$ .

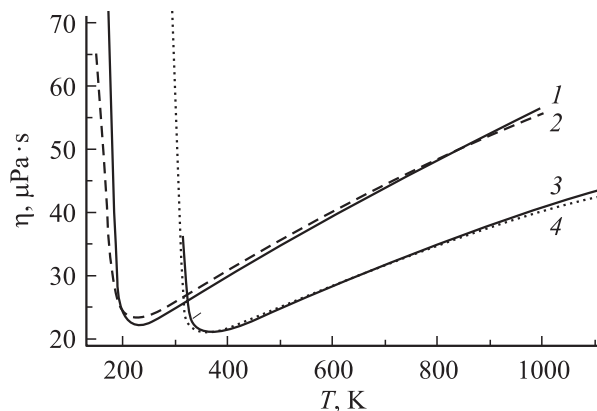
стерная модель правильно отражает особенность температурной зависимости вязкости газов во всей области температур. Приведенные данные относятся к температуре выше критической для каждого газа, поэтому вещество существует в газообразном состоянии: в нем нет видимой поверхности как границы раздела двух фаз. Такая особенность говорит о том, что тяжелые кластеры навязывают газу свойства второй фазы — они представляют собой промежуточные (мезоскопические) частицы, а кластерный газ обладает мезоскопическими свойствами.

Физический механизм, приводящий к наблюдаемым особенностям вязкости, можно выявлять путем анализа вклада каждого кластерного субкомпонента во внутреннее трение газа. На рис. 4, 5 приведены результаты расчетов парциального коэффициента вязкости каждого кластерного субкомпонента и парциальной вязкости.

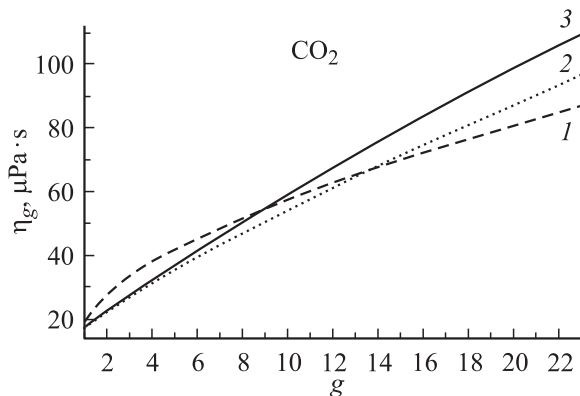
Как видно из рис. 4, парциальный коэффициент вязкости растет с увеличением размера кластера. Это связано с эффектом персистенции скоростей после столкнове-



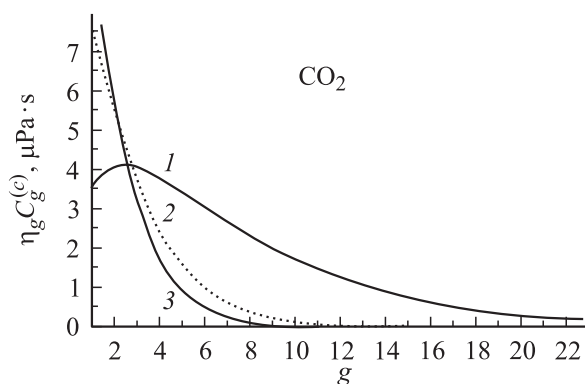
**Рис. 2.** То же, что и на рис. 1, для диоксида углерода при разных температурах.  $T, K$ : 1 — 280, 2 — 330, 3 — 310. Кривые — расчеты по формуле  $C_g^{(c)} = C_1^{(c)} \exp[-G(g-1)]$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициента вязкости  $\eta$  ( $\mu Pa \cdot s$ ). Сплошные кривые — расчеты по кластерной модели, пунктир — сглаженные экспериментальные справочные данные [4]. 1, 2 — аргон при давлении 10 МПа; 3, 4 — диоксид углерода при давлении 8 МПа.



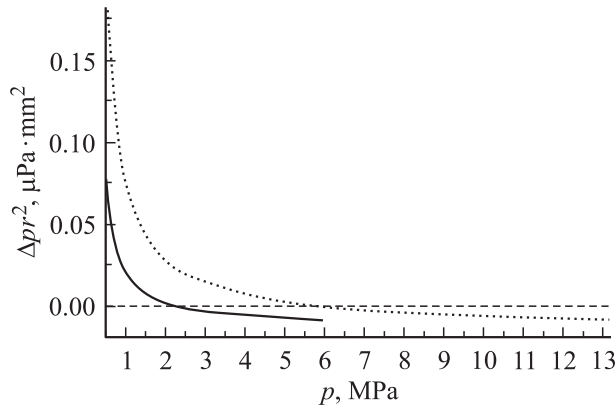
**Рис. 4.** Парциальный коэффициент вязкости кластерного компонента при давлении 8 МПа как функция размера кластеров при различных температурах в диоксиде углерода.  $T, K$ : 1 — 310, 2 — 330, 3 — 350.



**Рис. 5.** Парциальная вязкость кластерного компонента как функция размера кластеров при различных температурах. Обозначения те же, что и на рис. 4.

ний: тяжелые частицы при столкновении с легкими в большей степени сохраняют направление первоначальной скорости [6]. Видно также, что этот рост замедляется с повышением давления, так как при этом увеличивается доля столкновений между тяжелыми кластерами. Вклад в вязкость кластерной смеси существенно зависит от концентрации соответствующих кластеров (рис. 5), поэтому при сравнительно высоких температурах вклад больших кластеров мал из-за малой их доли, поэтому мезоскопические их свойства не оказывают существенного влияния на весь газ. При низких температурах при данном давлении мезоскопия уже сказывается на свойствах всего газа. Появление жидкостных свойств вязкости отчасти связано с усилением механизма передачи импульса на расстояние эффективного диаметра столкновений, который в формуле для вязкости [3] учтен в поправке энского типа.

Мезоскопия кластерных газов проявляется и в других свойствах плотных газов. Так, концентрационная зависимость коэффициента взаимной диффузии в плотных газах соответствует такой зависимости в жидкостях и



**Рис. 6.** Термодиффузионный бароэффект для единичного (в mm) радиуса капиллярной трубки и единичной разности температуры при средней температуре  $T = 300$  К. Сплошная кривая — для  $\text{CO}_2$ , пунктир — для  $\text{Ar}$ .

твердых телах [7]. Расчеты по кластерной модели соответствуют экспериментально наблюдаемому переходу отношения следовых коэффициентов диффузии газов через единицу [8], что объясняется мезоскопией кластерного газа.

Еще один пример мезоскопии приведен на рис. 6, из которого следует, что термодиффузионный бароэффект в газах при увеличении давления меняет знак: повышенное давление наблюдается не в нагретой области, как у разреженных газов [9,10], а в холодной, как в жидкостях [11]. Эти данные получены путем расчета разности давления (бароэффекта), которая существует в замкнутом устройстве в виде двух сосудов, соединенных капиллярной трубкой или пористой таблеткой, когда газ в сосудах поддерживается при разных температурах [9,10]. Кинетическая теория этого эффекта строится на положении о том, что наблюдаемый поток частиц в общем случае содержит две составляющие: обратимую и необратимую. В замкнутом устройстве в установившемся режиме наблюдаемый поток частиц должен быть равен нулю, что обеспечивается течением под действием бароэффекта, который нарабатывается необратимой частью потока. Применительно к кластерной модели такой физический механизм сохраняется, но в процессе участвуют не только молекулы, но и кластеры различного размера. Переменность кластерного состава, а следовательно числа структурных элементов, усложняет процесс, но основная картина не меняется. В кинетической теории неоднородных многокомпонентных смесей получено выражение для потока частиц [2,12], который применительно к кластерам, содержащим  $g$  молекул, в газе, состоящем из одинаковых молекул, записывается так:

$$\Gamma_g = -n_g D_g \nabla \ln C_g^{(c)} - n_g D_g \nabla \ln p + n_g D_g^T \nabla \ln T + n_g \mathbf{W}, \quad (3)$$

где  $\Gamma_g$  — плотность потока  $g$ -мерных кластеров;  $D_g$ ,  $D_g^T$  — истинный коэффициент диффузии и термодиффу-

зии  $g$ -мерных кластеров;  $p$  — давление;  $\mathbf{W}$  — скорость течения;  $T$  — температура.

В опытах по исследованию бароэффектов можно пренебречь бародиффузией, тогда выражение (3) для потока молекул дает

$$g\Gamma_g = gn_g D_g^T \left( 1 - \frac{D_g}{D_g^T} \frac{Tn^{(c)}}{n_g} \frac{\partial C_g^{(c)}}{\partial T} \right) \nabla \ln T + gn_g \mathbf{W}. \quad (4)$$

Формула для бароэффекта обычно получается путем применения формулы Пуазейля для средней по сечению трубки скорости  $W$ , которая и выражается через разность давления [9,10]. Такой прием дает следующую формулу для термодиффузионного бароэффекта:

$$\Delta p = \frac{8\langle \eta \rangle}{r_c^2 T} \sum_{g=1}^r dC_g^{(n)} D_g^T \left( 1 - \frac{D_g T}{D_g^T} \left( \frac{\partial \ln C_g^{(c)}}{\partial T} \right) \right), \quad (5)$$

где  $\langle \eta \rangle$  — средний коэффициент вязкости,  $r_c$  — радиус капиллярной трубки или эффективный радиус пор пористой таблетки.

При выводе формулы (5) было удобно пользоваться концентрацией  $C_g^{(n)}$ , которая вводится относительно суммарной числовой плотности молекул  $n^{(n)}$  [3]

$$C_g^{(n)} = \frac{n_g}{n^{(n)}} = \frac{n_g}{\sum_{g=1}^r gn_g} \quad (6)$$

и которая выражается через  $C_g^{(c)}$  следующим соотношением [3]:

$$C_g^{(n)} = C_g^{(c)} \frac{1}{\sum_{g=1}^r g C_g^{(c)}}. \quad (7)$$

Формула (5) при низких давлениях и высоких температурах, когда можно не учитывать влияния кластеров, переходит в известную формулу для разреженного газа, расчеты по которой достаточно хорошо согласуются с экспериментом [9,10]. Расчеты для аргона и диоксида углерода, приведенные на рис. 6, показывают, что при повышении давления наблюдаются принципиальные отклонения бароэффекта от разреженного газа: он меняет знак. Это означает, что в кластерной смеси повышенное давление наблюдается в холодной области, как в жидкостях [11]. В этом проявляется мезоскопия кластерного газа.

Таким образом, эксперимент и теория показывают, что свойства газов при низких температурах и высоких давлениях соответствуют свойствам жидкости, что в кластерной модели объясняется влиянием больших кластеров и есть проявление мезоскопии кластерного газа. Такая промежуточная область соответствует гомогенной системе, и такой переход целесообразно назвать мезоскопическим фазовым переходом.

## Список литературы

- [1] Хмель С.Я., Шарафутдинов Р.Г. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 3. С. 43–52.
- [2] Курлапов Л.И. Кинетическая теория необратимых процессов в газах. Монография. Алматы, 2000. 300 с. ISBN 9965-408-62-9.
- [3] Курлапов Л.И. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 51–55.
- [4] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
- [5] Курлапов Л.И. // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 6. С. 1302–1304.
- [6] Jeans J.H. The Dynamical Theory of Gases. New York: Dover Publ. Inc., 1925. Fourth Edition.
- [7] Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- [8] Курлапов Л.И. // ИФЖ. 1988. Т. 54. № 3. С. 438–442.
- [9] Косов Н.Д., Богатырев А.Ф., Курлапов Л.И. // Тепло- и массоперенос. Т. 7. Минск: Наука и техника, 1968. С. 507–517.
- [10] Косов Н.Д., Богатырев А.Ф., Курлапов Л.И. // ЖТФ. 1969. Т. 39. Вып. 6. С. 1119–1125.
- [11] Дерягин Б., Сидоренко Г. // ДАН СССР. 1941. Т. 32. № 3. С. 622–625.
- [12] Курлапов Л.И. // ЖТФ. 1986. Т. 56. Вып. 2. С. 386–388.