

Простые потенциалы и кинетические коэффициенты тетрафторометана (R14)*

Д-р техн. наук О. Б. ЦВЕТКОВ, канд. техн. наук Ю. А. ЛАПТЕВ, канд. техн. наук А. А. МАЛЫШЕВ
 * Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий

The Davis-Rice-Sengers square-well theory of transport properties of a model fluid is tested for tetrafluoromethane. The applicability of the hard-sphere model is performed using rigorous expressions for hard-sphere transport coefficients but corrected for the effects of molecular collisions. Numerical calculations are made for the case of the coefficients of self-diffusion, thermal conductivity and viscosity of liquid and rarified gas states of tetrafluoromethane.

Одно- и двухчастичные функции распределения, описывающие равновесные состояния жидкости, позволяют, используя корреляции низшего порядка, оценивать кинетические коэффициенты, в частности вязкость и теплопроводность. Для модели жидкости из молекул с простым потенциалом прямоугольной ямы Девис, Райс, Лукс и Зенгерс [1; 2] с помощью парной корреляционной функции получили строгие теоретические решения в форме

$$\frac{\lambda_{\text{ж}}}{\lambda_0} = \frac{[1 + 0,6(b\rho)\alpha]^2}{g(\sigma_1) + \beta[\Phi + 0,6875\varphi^2]} + 0,4076(b\rho)^2\omega \quad (1)$$

и

$$\frac{\eta_{\text{ж}}}{\eta_0} = \frac{[1 + 0,4(b\rho)\alpha]^2}{g(\sigma_1) + \beta[\Phi + 0,1667\varphi^2]} + 0,6115(b\rho)^2\omega, \quad (2)$$

где

$$\alpha = g(\sigma_1) + R^3 g(\sigma_2)\psi,$$

$$b = 2\pi\sigma_1^3/3,$$

$$\beta = R^2 g(\sigma_2),$$

$$\varphi = \varepsilon/kT,$$

$$\omega = g(\sigma_1) + R^4 g(\sigma_2)\Phi.$$

Здесь $\lambda_{\text{ж}}$ и λ_0 , $\eta_{\text{ж}}$ и η_0 — соответственно коэффициенты теплопроводности и вязкости жидкости и разреженного газа;

ρ — число плотности;

$g(\sigma_1)$ и $g(\sigma_2)$ — парные корреляционные функции;

$R = \sigma_2/\sigma_1$; ε/k — глубина потенциальной ямы, К;

T — температура, К;

σ_1 и σ_2 — параметры потенциала прямоугольной ямы.

Для функций Φ и ψ приняты зависимости, приведенные в [1–3].

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-00350).

Известные соотношения молекулярно-кинетической теории для потенциала твердых сфер позволяют рассчитать кинетические коэффициенты разреженных газов как

$$\lambda_0 = \frac{75}{64\sigma_1^2} \sqrt{\frac{k^3 T}{\pi m}} \quad (3)$$

и

$$\eta_0 = \frac{5}{16\sigma_1^2} \sqrt{\frac{mkT}{\pi}}, \quad (4)$$

где m — масса молекулы, k — постоянная Больцмана.

Корреляционные эффекты в расчетах учитывали с помощью аналитических решений в приближении Перкусса—Йевика, полученных для случая твердых сфер Верхеймом, Тиле [1] и Лейбовицем [2; 3]. При высоких плотностях, соответствующих жидкой фазе тетрафторометана, уравнение состояния имеет вид

$$xg^0(x) = (1 - y)^{-2} \sum_{l=0}^2 A_l \exp[t_l(x - 1)], \quad (5)$$

где $y = \pi\sigma_1^3\rho/6$,

$$x = R_{12}/\sigma_1,$$

$$\sigma_1 < R_{12} < 2\sigma_1,$$

$g^0(x)$ — парная функция распределения для модели жидкости из молекул с потенциалом твердый сферы.

Подробности расчетов сложной формы функций A_l и t_l приведены в [1–3]. В расчетах корреляционных функций для потенциала прямоугольной ямы полагали $g(\sigma_2) = 1$. Предполагалось также, что парные корреляции остаются не зависящими от присутствия третьей частицы.

Параметры потенциала прямоугольной ямы тетрафторометана: $\sigma_1 = 4,103 \cdot 10^{-10}$ м; $\varepsilon/k = 191,1$ К; $\sigma_2/\sigma_1 = 1,48$ приняты по Шервуду и Прауснику [4]. Значение критической температуры тетрафторометана равно $T_{\text{кр}} = 227,50$ К [5].

Результаты вычислений представлены в табл. 1. На рис. 1 показаны отклонения коэффициентов переноса R14, полученных расчетом, от стандартных справочных данных [5]. Видно, что модель прямоугольной ямы оказалась достаточно удачной при оценке вязкости жидкости и менее эффективной при расчетах теплопроводности R14 в жидкой фазе.

Влияние сдвига радиальной функции распределения на результаты оценок теплофизических свойств в частности, при использовании модифицированной модели твердых сфер, отмечалось в работах Цванцига, Лукса, Миллера, Девиса, Смита, Сана и др. [2; 3; 6; 7].

В модифицированной модели твердых сфер параметр σ , представляющий эффективный размер области взаимодействия, определяли с помощью формулы (4) таким образом, чтобы наилучшим способом описать вязкость газообразного R14.

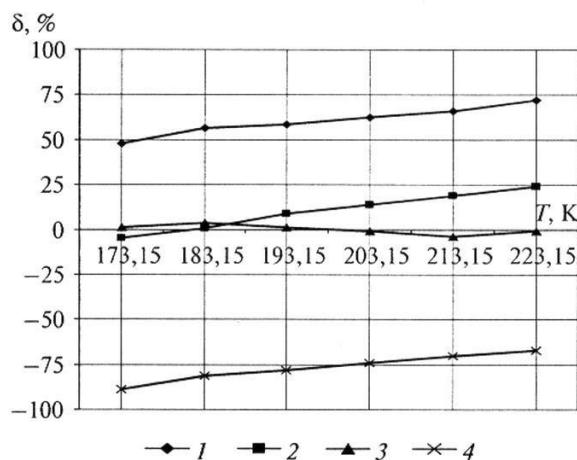


Рис. 1. Отклонения стандартных справочных данных (ССД) от расчетных значений, полученных в приближении Перкуса–Йевика ($\delta_x = (X_{\text{ССД}} - X_{\text{расч}})/X_{\text{ССД}}$, где X соответственно $\tau_0, \eta_{\text{ж}}, \lambda_0, \lambda_{\text{ж}}$):
1 — $\delta\lambda_{\text{ж}}$; 2 — $\delta\lambda_0$; 3 — $\delta\eta_{\text{ж}}$; 4 — $\delta\eta_0$

Значения σ и оценки на основе формулы (3) коэффициента теплопроводности приведены в табл. 2. В процедуре расчета теплопроводности учтены эффекты неупругих столкновений молекул многоатомных газов [7]. В частности, процесс передачи вращательной энергии ассоциировали с коэффициентом самодиффузии. Число столкновений для вращательной релаксации определяли по Паркеру [7; 8]:

$$z_{\text{bp}} = z_{\text{bp}}^{\infty} \left[1 + \left(\frac{\pi}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{T^*} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{\pi^2}{4} + 2 \right) \frac{1}{T^*} + \pi^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{T^*} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1}, \quad (6)$$

где, согласно Свелу [4], принято $T^* = \frac{T}{0,75T_{\text{kp}}}$, $z_{\text{bp}}^{\infty} = 25$ [7; 8].

Значения теплопроводности в табл. 2 практически совпали с рекомендуемыми ССД данными [5].

Для расчета коэффициента самодиффузии разреженного газа использована зависимость [3; 7]

$$D_{11} = \frac{3}{8\rho\sigma^2} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

где ρ — плотность разреженного газа.

При вычислении коэффициентов самодиффузии (табл. 2) учтен инвариант Гиршфельдера. Отношение интегралов столкновений принято равным 1,1 [8]. Значения плотности и вязкости в расчетах инварианта заимствованы из таблиц ССД на изобаре 0,1 МПа [5].

Возможности модифицированной модели твердых сфер как некоторого приближения к моделям с выраженным потенциалом притяжения оценивали с помощью эффективной радиальной функции. Кинетическая функция найдена по вязкости жидкого R14 [5]. Значения оптимизированной радиальной функции $g_0(\sigma)$ сведены в табл. 3.

Таблица 1
Вычисление кинетических коэффициентов тетрафторметана в приближении Перкуса–Йевика

T, K	$g_0(\sigma)$	$\rho_{\text{ж}}$, кг/м ³	Φ	Ψ
173,15	2,8479	1442,1	1,151263	-0,576381
183,15	2,6875	1374,6	0,942637	-0,503113
193,15	2,5223	1299,6	0,834257	-0,437007
203,15	2,3470	1212,3	0,747524	-0,375834
213,15	2,1500	1103,0	0,669647	-0,329838
223,15	1,8879	934,4	0,608450	-0,293928

Таблица 2

Коэффициенты теплопроводности (λ_0) и самодиффузии (D_{11}) тетрафторметана в состоянии разреженного газа

T, K	$\sigma \cdot 10^{10}, m$	$\lambda_0 \cdot 10^3, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$D_{11} \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$
173,15	5,622	6,74	2,214
183,15	5,544	7,45	2,449
193,15	5,474	7,95	2,771
203,15	5,412	8,80	3,065
213,15	5,354	9,50	3,374
223,15	5,298	10,27	3,696

Таблица 3

Радиальная функция распределения

T, K	$\tau = T/T_{kp}$	$\rho_{ж}, \text{кг}/\text{м}^3$	$b\rho$	$g_0(\sigma)$
173,15	0,761	1442,1	3,6706	1,1780
183,15	0,805	1374,6	3,3552	1,0115
193,15	0,849	1299,6	3,0535	0,8470
203,15	0,893	1212,3	2,7527	0,6352

Коэффициенты теплопроводности жидкости, найденные расчетом посочетношению (1), где β равен нулю, представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, расчетные соотношения систематически ниже литературных данных [5]. Расхождения достигают 30 %.

Список литературы

1. Devis H. T., Luks K. D. Transport properties of a dense fluid of molecules interacting with a square well potential // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. N 3.
2. Throop G., Bearman T. J. Numerical solutions of the Percus-Yevick equation for the hard-sphere potential // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 7.
3. Brown R., Devis H. T. Theory of self-diffusion in three model dense fluids // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. N 13.
4. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1971.
5. Теплофизические свойства фреонов. Т. 2. Фреоны метанового ряда. Справочные данные / В. В. Алтунин, В. З. Геллер, Е. А. Кремневская и др. / Под ред. С. Л. Ривкина. — М.: Изд-во стандартов, 1985.
6. Teja A. S., Smith R. L., King R., Sun T. Correlation and prediction the transport properties of refrigerants using two modified rough hard-sphere models // Proc. Thirteenth Symposium on Thermophysical Properties, June 22–27, 1997, Boulder, Colorado, USA.



Рис. 2. Зависимость теплопроводности жидкого тетрафторметана от температуры

7. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. — М.: Мир, 1976.
8. Цветков О. Б. Теплопроводность холодильных агентов. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1984.