

А.М. МАКАШЕВА, В.П. МАЛЫШЕВ*, Я.А. БУГАЕВА

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда,

*eia_hmi@mail.ru

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ
ГАЗООБРАЗНОГО ОКСИДА АЗОТА

На основе распределения Больцмана и концепции хаотизированных частиц авторами статьи разработана возрастающая температурная зависимость динамической вязкости газов. В предлагаемой модели вязкость газов была получена из сопоставления нормированных распределений вязкости газа с доминирующим влиянием пароподвижных частиц в этом состоянии вещества. Физически пароподвижные частицы, будучи наиболее энергоемкими, благодаря своим более частым соударениям создают наибольшие препятствия свободному течению газа или движению конденсированных тел в нем, поскольку эти соударения являются не идеально упругими, а вязко-упругими, и служат источником внутреннего трения. В газообразном состоянии пароподвижные частицы образуют единое контактное множество. Поэтому за основу температурной зависимости вязкости для газообразного состояния принято влияние системы пароподвижных частиц. Новое уравнение по своей форме аналогично кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости для жидких веществ, но противоположно по влиянию температуры. Все выкладки по предложенной модели проиллюстрированы на примере газообразного оксида азота (I) и (II). Полное согласование расчетных и справочных данных по этим веществам указывает на функциональный характер новой модели, что подтверждается статистическими характеристиками сравнения по коэффициенту нелинейной множественной корреляции, равному единице. Показатель с подобно степени ассоциации в обоих случаях является положительным, чем подтверждается обязательное возрастание вязкости газов с повышением температуры в соответствии с разработанной моделью, в основу которой положено увеличение вязкости с ростом доли пароподвижных частиц. Но с ростом температуры показатель σ в новых уравнениях понижается, что, видимо, связано с дополнительным влиянием в газовой фазе кристаллоподвижных частиц, скомпонованных в кластеры и ассоциаты.

Ключевые слова: распределение Больцмана, хаотизированные частицы, динамическая вязкость, газ, оксид азота.

Введение. На основе концепции хаотизированных частиц авторами [1] разработана возрастающая температурная зависимость динамической вязкости газов (η , Па·с), основанная на распределении Больцмана, во взаимосвязи с доминирующим влиянием пароподвижных частиц в этом состоянии вещества. Ранее авторами [2] представлена кластерно-ассоциатная модель температурной зависимости динамической вязкости жидкости и в качестве примера проиллюстрировано поведение ртути.

Известно, что вязкость газообразных веществ с повышением температуры увеличивается. Но точно так же изменяется и доля пароподвижных частиц. Поэтому новая модель получена из сопоставления нормированных распределений вязкости газа и доли пароподвижных частиц P_{vm} , начиная с некоторой произвольной (реперной) температуры T_1 :

$$\begin{aligned} T_1 \leq T \leq T \rightarrow \infty \\ \eta_1 \leq \eta \leq \eta \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (1)$$

$$P_{vm,1} \leq P_{vm} \leq P_{vm,\infty}. \quad (2)$$

При этом согласно концепции хаотизированных частиц

$$P_{vm} = \exp[-\Delta H_b / (RT)] \quad (3)$$

где ΔH_b – теплота кипения вещества, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Можно отметить, что стремление вязкости к бесконечности при бесконечно высокой температуре не является чистой абстракцией для области какого-то гипотетического состояния газа. В астрофизике вполне определенно оперируют понятием сингулярного, точечного состояния материи, вплоть до кваркового газа, именно при бесконечной температуре. Причем состояние такого газа является бесконечно плотным, а следовательно, и бесконечно вязким. Более того, состояние с бесконечно высокой вязкостью при $T \rightarrow \infty$ вполне коррелирует с теоретически установленным прекращением дви-

жения на основе воздействия релятивистских эффектов из-за доминирующего замедления времени и неограниченного возрастания массы частиц [3-6]. Поэтому все последующие выкладки можно считать вполне реалистичными. Нормировка неравенства (2) по реперной точке η_i приводит его к безразмерному виду

$$1 \leq \eta/\eta_i \leq \infty. \quad (4)$$

Для того же температурного интервала проведем нормировку (2) с подстановкой зависимости (3):

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_o}{RT_1}\right) \leq \exp\left(-\frac{\Delta H_o}{RT}\right) \leq 1, \quad (5)$$

поскольку при $T \rightarrow \infty \exp\left(-\frac{\Delta H_o}{RT}\right) \rightarrow 1$.

Математическое преобразование этого неравенства приводит к форме, тождественной по пределам с нормированной вязкостью (4),

$$1 \leq T/T_1 \leq \infty. \quad (6)$$

Это тождество сохраняется при возведении всех частей неравенства (6) в любую степень $c > 0$:

$$1 \leq (T/T_1)^c \leq \infty \quad (7)$$

Так как доля пароподвижных частиц и вязкость газов определяются тепловыми движениями, подчиненными распределению Больцмана, проведенная нормировка этих характеристик с соблюдением единых пределов их изменения позволяет отождествить и внутренние части неравенств (4) и (7):

$$\eta/\eta_1 = (T/T_1)^c, \quad (8)$$

откуда следует зависимость вязкости от температуры

$$\eta = \eta_1 (T/T_1)^c. \quad (9)$$

Не исключено, что показатель c тоже изменяется с температурой, сохраняя базовую форму зависимости (9), т.е. как

$$c = c_2 (T/T_2)^d, \quad (10)$$

где d – показатель, учитывающий степень усиления или ослабления этой зависимости под влиянием природы вещества и характера единиц вязкого течения. Для идентификации c_2 и d необходимы вторая и третья реперные точки, η_2 , T_2 и η_3 , T_3 . На основании формул (9), (10) показатель d вычисляется следующим образом:

$$d = \frac{\ln(c_3/c_2)}{\ln(T_3/T_2)} \quad (11)$$

$$c_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_2/T_1)} \quad (12)$$

$$c_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_3/T_1)}. \quad (13)$$

При этом расчетная форма зависимости $\eta = f(T)$ примет вид:

$$\eta = \eta_1 (T/T_1)^{c_2 (T/T_2)^d}. \quad (14)$$

Это уравнение по своей форме аналогично кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости для жидких веществ [1], но противоположно по влиянию температуры.

Физически пароподвижные частицы, будучи наиболее энергоемкими (сверхбарьерными по теплоте кипения), благодаря своим более частым соударениям создают наибольшие препятствия свободному течению газа или движению конденсированных тел в нем, поскольку эти соударения являются не идеально упругими, а вязко-упругими, являясь источником внутреннего трения. В газообразном состоянии в отличие от твердого и жидкого пароподвижные частицы образуют не разрозненное, а единое контактное множество. Поэтому за основу температурной зависимости вязкости для газообразного состояния принято влияние системы пароподвижных частиц.

В качестве примера адекватного отображения динамической вязкости новой моделью не только для простых, но и для сложных веществ, проведем анализ данных по газообразному оксиду азота в степени окисления (I) и (II).

Расчетная часть и обсуждение результатов. Оксид азота является основой "веселящего" газа, опасного, но широко используемого в медицине, электрометаллургии и автомобильной промышленности [7, 8]. Оксид азота (I) N_2O представлен следующими сведениями в работе [9]: температура плавления – $T_m = 182$ К, температура кипения $T_b = 184$ К, которые были использованы для дальнейших расчетов.

Из приведённого справочного массива данных η , T , выбраны в качестве реперных точек $T_1 = 273$ К, $\eta_1 = 13,7$ мкПа·с; $T_2 = 373$ К, $\eta_2 = 18,3$ мкПа·с; $T_3 = 473$ К, $\eta_3 = 22,5$ мкПа·с. По этим точкам с помощью формул (11)–(13) рас-

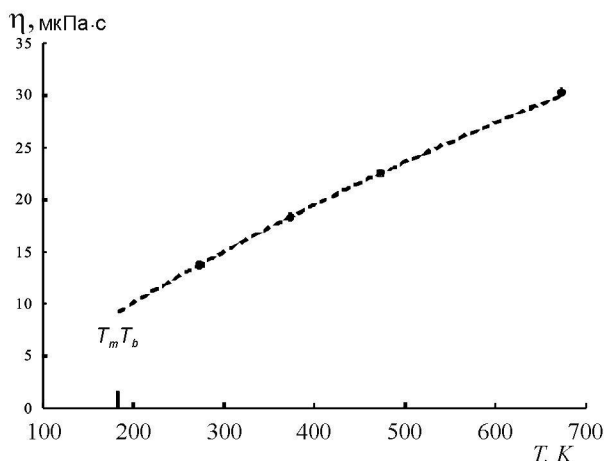
считаны значения $c_2 = 0,9276$, $d = -0,1147$ и в соответствии с моделью (14) получено расчетное уравнение вязкости

$$\eta = 13,7 \left(\frac{T}{273} \right)^{0,9276 \left(\frac{T}{273} \right)^{-0,1147}}, \text{ мкПа}\cdot\text{с.} \quad (15)$$

Результаты расчета по этому уравнению вместе с вычислениями температурной зависимости показателя c (10) приведены в таблице 1 и на рисунке 1 в сопоставлении со справочными данными по вязкости из [9].

Таблица 1 – Справочные [9] и рассчитанные по (15) данные по динамической вязкости газообразного оксида азота (N_2O) (I)

T, K	$\eta[9],$ мкПа·с	$\eta(15),$ мкПа·с	c	T, K	$\eta[9],$ мкПа·с	$\eta(15),$ мкПа·с	c
185	–	9,27	1,01	373	18,30	18,30	0,93
203	–	10,20	0,99	403	–	19,60	0,92
253	–	12,73	0,97	453	–	21,69	0,91
273	13,70	13,70	0,96	473	22,50	22,50	0,90
303	–	15,13	0,95	573	–	26,37	0,88
353	–	17,41	0,93	673	30,30	29,95	0,87



Точки – справочные данные [5], линия – по уравнению (15)
Рисунок 1 — Зависимость динамической вязкости газообразного оксида азота (I) от температуры

Судя по табличным и графическим данным, предлагаемая модель (15) полностью согласуется со справочными величинами в рассматриваемом диапазоне. Это указывает на функциональный характер модели (14), что подтверждается статистическими характеристиками сравнения по коэффициенту нелинейной множественной корреляции:

$$R = 0,99939 \text{ при } t_R = 1151 \gg 2 [10, 11].$$

Показатель c изменяется с некоторым убыванием ввиду малости и отрицательного значения d .

В монографии [9] также представлены сведения по вязкости газообразного оксида азота (II) NO , а также температура плавления – $T_m = 109 K$ и температура кипения – $T_b = 121 K$, которые были использованы для дальнейших расчетов. Следует отметить, что оксид азота является полупродуктом в производстве азотной кислоты.

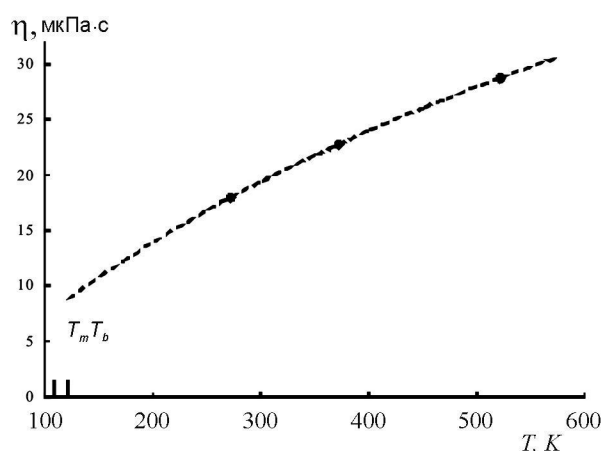
Из приведённого справочного массива данных η_i , T_i выбраны в качестве реперных точек $T_1 = 273 K$, $\eta_1 = 17,9$ мкПа·с; $T_2 = 373 K$, $\eta_2 = 22,7$ мкПа·с; $T_3 = 523 K$, $\eta_3 = 28,7$ мкПа·с. По этим точкам с помощью формул (11)-(13) рассчитаны значения $c_2 = 0,7612$, $d = -0,1392$ и в соответствии с моделью (14) получено расчетное уравнение вязкости

$$\eta = 17,9 \left(\frac{T}{273} \right)^{0,7612 \left(\frac{T}{273} \right)^{-0,1392}}, \text{ мкПа}\cdot\text{с.} \quad (16)$$

Результаты расчета по этому уравнению вместе с вычислениями температурной зависимости показателя c (10) приведены в таблице 2 и на рисунке 2 в сопоставлении со справочными данными по вязкости из [9].

Таблица 2 - Справочные [9] и рассчитанные по (16) данные по динамической вязкости газообразного оксида азота (NO) (II)

T, K	$\eta[9],$ мкПа·с	$\eta(16),$ мкПа·с	c	T, K	$\eta[9],$ мкПа·с	$\eta(16),$ мкПа·с	c
123	–	8,82	0,89	353	–	21,80	0,77
153	–	10,87	0,86	373	22,7	22,70	0,76
173	–	12,16	0,85	403	–	24,00	0,75
203	–	14,00	0,83	453	–	26,05	0,74
253	–	16,84	0,80	473	–	26,83	0,74
273	17,9	17,90	0,79	523	28,7	28,70	0,73
303	–	19,42	0,78	573	–	30,46	0,72



Точки – справочные данные [5], линия – по уравнению (16)

Рисунок 2 – Зависимость динамической вязкости газообразного оксида азота (II) от температуры

Согласно табличным и графическим данным, предлагаемая модель (16) полностью согласуется со справочными величинами в рассматриваемых диапазонах, что также указывает на функциональный характер модели (14) и подтверждается коэффициентом множественной корреляции: $R = 1$ при $t_R = \infty \gg 2$.

Показатель c постепенно убывает с ростом температуры ввиду $d < 0$.

Выводы. Таким образом, в рамках концепции хаотизированных частиц впервые разработаны температурные модели динамической вязкости газообразных оксидов азота (I) и (II), определяемые изменением содержания сверхбарьерных по теплоте кипения (пароподвижных) частиц. Показатель c в обоих случаях для оксида азота (I) и (II) является положительным, чем подтверждается обязательное возрастание вязкости газов с повышением температуры в соответствии с моделью (14), в основу которой положено увеличение вязкости с ростом доли пароподвижных частиц.

Можно отметить, что показатель c понижается в отличие от степени ассоциации кластеров a в модели динамической вязкости для жидкости, что, видимо, связано с дополнительным влиянием в газовой фазе кристаллоподвижных частиц, скомпонованных в кластеры и ассоциаты. Их разрушение при соударениях с более энергичными частицами, с одной стороны, замедляет частоту столкновений высокоэнергичных частиц, а с другой - способствует образованию более мелких и одиночных частиц, с присущей им большей частотой соударений. Этим обуславливается увеличение вязкости газа и, как следствие, влияние кристаллоподвижных частиц на противоположное уменьшение показателя c для этих газов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева (Макашева) А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.
- 2 Turdukozhaeva A.M. Temperature Dependence of the Dynamic Viscosity of Liquid Mercury // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2013. – Vol. 87, № 9. – P. 1595-1597.
- 3 Хокинг С., Пенроуз Р. Природа пространства и времени. – Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика, 2000. – 160 с.
- 4 Берков А.В. Приложения теории тяготения Эйнштейна к астрофизике и космологии. – М.: Астрофизика, 1990. – 60 с.

5 Нурмагамбетова (Макашева) А.М. Моделирование термодинамических функций одноатомного идеального газа в неограниченном диапазоне температур на основе теории соударений, релятивистских и квантовых эффектов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Караганда: КарГУ, 2001. – 26 с.

6 Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. New physical and chemical constants and prospects of its use for the explicit expression of thermodynamic functions // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 7, № 5. – P. 468-482.

7 Григорьев И.Н. Закись азота. Получение, хранение и физиологическое действие (Ч. 2-1) [Электрон. ресурс] URL: http://chemistry-chemists.com/N1_2012/P13/ChemistryAndChemists_1_2012-P13-2.html (дата обращения: 23.08.2015).

8 Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурнина М.В., Зефиоров Н.С. Современная химия оксида азота(I) // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. № 2. – С. 107-122.

9 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 56 с.

10 Налимов В.В. Теория эксперимента. – М.: Наука, 1977. – 207 с.

11 Рузинов Л.П. Статистические методы оптимизации химических процессов. – М.: Химия, 1972. – 486 с.

REFERENCES

- 1 Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. *Vyazkost', tekuchest' i plotnost' veshchestv kak mera ikh khaotizatsii*. (Viscosity, fluidity and density of substances as their chaotization measure). Moscow: *Nauchnyj mir* (Scientific World), **2012**, 288 (in Russ.).
- 2 Turdukozhaeva A.M. Temperature Dependence of the Dynamic Viscosity of Liquid Mercury. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **2013**, 87, 9, 1595-1597 (in Eng.).
- 3 Khoking S, Penrouz R. *Priroda prostranstva i vremeni. Reguljarnaya i khaoticheskaya dinamika* (The nature of space and time. Regular and chaotic dynamics). Izhevsk: *NITs*, **2000**, 160 (in Russ.).
- 4 Berkov A.V. *Prilozheniya teorii tyagoteniya Ehjnshtejna k astrofizike i kosmologii*. (Applications of the Einstein's theory of gravity to astrophysics and cosmology). Moscow: *Astrofizika* (Astrophysics), **1990**, 60 (in Russ.).
- 5 Nurmagambetova (Makasheva) A.M. *Modelirovanie termodinamicheskikh funktsij odnoatomnogo ideal'nogo gaza v neogranichenom diapazone temperatur na osnove teorii soudarenij, relyativistskikh i kvantovykh ehffektov* (Modeling of the thermodynamic functions of a monatomic ideal gas in a limited temperature range based on the theory of collisions of relativistic and quantum effects). *Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk* (abstract of thesis of Ph.D. in Chemistry): 02.00.04. Karaganda: *KarGU* (Karaganda State University), **2001**, 26 (in Russ.).
- 6 Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. New physical and chemical constants and prospects of its use for the explicit expression of thermodynamic functions.

Journal of Chemistry and Chemical Engineering, **2013**, 7, 5, 468-482 (in Eng.).

7 Grigor'ev I.N. *Zakis' azota. Poluchenie, khranenie i fiziologicheskoe dejstvie (ch. 2-1)* (Nitrous oxide. Obtaining, storage and physiological effects (v. 2-1)). [Electronic resource]. URL: http://chemistry-chemists.com/N1_2012/P13/ChemistryAndChemists_1_2012-P13-2.html (date of access 23.08.2015). (in Russ.).

8 Leont'ev A.V., Fomicheva O.A., Proskurnina M.V., Zefirov N.S. *Sovremennaya khimiya oksida azota(I)*. (Modern chemistry of nitric oxide (I)). *Uspekhi khimii* =

Russian Chemical Reviews. **2001**. 70, 2, 107-122 (in Russ.).

9 Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkij khimicheskij spravochnik*. (A brief chemical handbook). Leningrad: *Khimiya* (Chemistry), **1978**, 56 (in Russ.).

10 Nalimov V.V. *Teoriya ehksperimenta*. (The theory of the experiment). Moscow: Nauka (Science), **1977**, 207 (in Russ.).

11 Ruzinov L.P. *Statisticheskie metody optimizatsii khimicheskikh protsessov*. (Statistical methods for optimization of chemical processes). Moscow: *Khimiya* (Chemistry), **1972**, 486 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Хаотизацияланған бөлшектер тұжырымдамасы мен Больцманның тарату негізінде мақала авторларымен газдардың динамикалық тұтқырлығының температуралық тәуелділігінің өсуі құрастырылған. Құрастырылған үлгіде газ тұтқырлығы заттектердің қозғалмалы бөлшектер күйіндегі үстемелі әсерімен газ тұтқырлығының тұрақталған бөлулерін теңдестіруінен алынған. Болашақта энергияға сыйымды физикалық бу қазғалысты бөлшектердің, олардағы конденсацияланған денелер қозғалысы немесе газдың еркін ағысына кедергі келтіретін жиі екпіндеріне байланысты осы екпіндердің идеалды созылмалығы емес тұтығу-беріктігі болып келеді, алайда ішкі үйкелісу дерек көздері болып қызмет етеді. Газ тәрізді қалыпта бу қозғалысты бөлшектер біртұтас түйіспелі қатынасты құрайды. Сондықтан да газ тәрізді қалып үшін тұтқырлықтың температураға тәуелділігінің негізінде бу қозғалысты бөлшектердің жүйелеріне әсері алынған. Сұйық заттектер үшін динамикалық тұтқырлықтың кластерлі-ассоциатты үлгілері өз формалары бойынша жаңа теңдігіне үйлесімді, бірақ температура әсері бойынша қарама-қайшы. Барлық есептеулер ұсынылған үлгі бойынша (I) мен (II) азоттың газ тәрізді оксидінің мысалында иллюстрацияланған. Осы заттектер бойынша ақпараттық және есептік деректердің толықтай келісулері жаңа үлгінің функционалды мінезін көрсетеді. Бірдей бірліктегі сызықсыз жиындық корреляцияның коэффициенті бойынша салыстырудың статистикалық мінездемелерін айқындайды. Екі жағдайда с көрсеткіші ассоциациялық дәрежесіне сай бу тәрізді бөлшектерінің үлесінің өсуімен тұтқырлықтың ұлғаюының негізіне жатады, құрастырылған үлгіге сай температураның өсуімен газ тұтқырлығының міндетті өсуімен дәлелдейді. С көрсеткіші температуралық өсудің жаңа теңдіктерінде төмендейді, ол кластерлер мен ассоциаттарға топталған кристалл тәрізді бөлшектердің газ фазасына қосымша әсерімен байланысқан.

Түйінді сөздер: Больцманның тарату, хаотизацияланған бөлшектер, динамикалық тұтқырлық, газ, азоттың оксиді.

SUMMARY

On the basis of the Boltzmann distribution and the concept of randomized particles the authors developed an increasing temperature dependence of the dynamic viscosity of the gases. The model designed for the viscosity of the gas was obtained by comparing the viscosity of the gas rationing with dominant influence of vapor-mobile particles in this state of matter. Physically vapor-mobile particles, being the most energy-intensive because of their more frequent collisions, pose the greatest obstacles to the free movement of the gas or condensed bodies in it, as these collisions are not perfectly elastic, but they are viscoelastic, serving as a source of internal friction. The gaseous state vapor-mobile particles form a contact set. Therefore, the influence of system of vapor-mobile particles is adopted as the basis of the temperature dependence of the viscosity of the gaseous state. The new equation is similar in form to cluster and associate model of dynamic viscosity for liquids, but opposite by the effect of temperature. All calculations on the proposed model illustrated by gaseous nitric oxide (I) and (II). Full correlation of the calculated and reference data for these substances indicates a functional character of the new model, which is confirmed by comparing the statistical characteristics of non-linear multiple correlation coefficient equal to one. Index c similar degree of association in both cases is positive, what is confirmed by the mandatory increase of the gases viscosity with increasing temperature in accordance with the developed model, which is based on an increase of viscosity with an increase of the proportion of vapor-mobile particles. But index c in new equations decreases with increasing temperature, which is apparently associated with the additional influence in the gaseous phase of the crystal-mobile particles arranged in clusters and associates.

Key words: Boltzmann distribution, randomized particles, dynamic viscosity, gas, nitric oxide.

Поступила 08.10.2015