

ANNALES  
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA  
LUBLIN — POLONIA

Vol. XXXI/XXXII, 6

Sectio AAA

1976/1977

Institut Fizyki UMCS  
Zakład Fizyki Ogólnej i Dydaktyki Fizyki  
Kierownik: doc. dr hab. Danuta Stachórska

Marek SOWA, Juliusz SIELANKO

Termodyfuzja w mieszaninach gazów i par niektórych związków organicznych

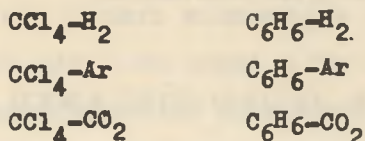
Термодиффузия в смеси газов и пар некоторых органических соединений

Thermal Diffusion in the Gases and Some Organic Compound System

Badania zależności stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji dla dwuskładnikowych mieszanin, w których jednym ze składników jest gaz wieloatomowy, stanowią ciekawy problem ze względu na występowanie w pewnych przypadkach oscylacji, których nie przewidyują zarówno teoria Chapmana-Enskog, jak i uwzględniająca zderzenia niesprężyste teoria Monchicka [1, 2, 3]. Tak np. badania przeprowadzone przez G h o s h i B a r u a [4] oraz A c h a r y y a [5] wykazały istnienie fluktuacji zależności  $\alpha$  od koncentracji dla mieszanin  $^{20}\text{Ne}-\text{CH}_4$  i  $\text{H}_2-\text{He}$ , które interpretowane są jako wpływ zderzeń niesprężystych na proces termodyfuzji. W obu przypadkach, zarówno dla mieszaniny  $^{20}\text{Ne}-\text{CH}_4$  jak i  $\text{H}_2-\text{He}$ , składnik cięższy charakteryzował się mniejszym parametrem zderzeń.

W tej pracy przedstawiono wyniki badań przebiegu termodyfuzji w mieszaninach zawierających jako jeden ze składników cząsteczki wieloatomowych związków organicznych o wysokiej symetrii, takich jak  $\text{CCl}_4$  i  $\text{C}_6\text{H}_6$  w stanie lotnym. Przy czym, we wszystkich przypadkach cięższy składnik ma większy parametr zderzeń  $\sigma$  od lżejszego.

Badania eksperymentalne przeprowadzono na zmodyfikowanym 20-stopniowym separatorze wahadłowym, opisanym dokładnie w pracy [6]. Pomiar zależności stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji i temperatury przeprowadzono dla następujących mieszanin:



Stałą termodyfuzji wyliczano z poprawionego wzoru ze względu na mechaniczny ruch pompki mieszającej gaz oraz geometrię kapilar separatora wahadłowego [7]:

$$\alpha^* = \alpha \left( 1 + \frac{D_{12} \cdot t_p \cdot A_c}{2Al} \right) \quad (1)$$

gdzie:  $\alpha^*$  - stała  $\alpha$  poprawiona ze względu na mechaniczny ruch pompki mieszającej gaz oraz geometrię kapilar,

$D_{12}$  - współczynnik dyfuzji dla danej mieszaniny,

$t_p$  - okres pompowania gazu,

$A_c$  - przekrój kapilary,

$A$  - maksymalna wartość przemieszczanej objętości gazu,

$l$  - długość kapilary,

$\alpha$  - stała termodyfuzji określona z pomiaru i przedstawiona wzorem:

$$\alpha = \frac{[\Delta S]_N}{N x_1 x_2 \ln T_1 / T_0} \quad (2)$$

gdzie:

$[\Delta S]_N = x_1^1 - x_1^0$  - rozdzielanie mierzone doświadczalnie,

$x_1^0$  - koncentracja składnika pierwszego w obszarze mieszaniny o temperaturze  $T_0$ ,

$x_1^1$  - koncentracja składnika pierwszego w obszarze mieszaniny o temperaturze  $T_1$ ,

$N$  - liczba stopni separatora.

Celem porównania wyników eksperymentalnych z teoretycznymi, stałą termodyfuzji  $\alpha$  wyliczono z teorii Chapmana-Enskog'a [8] oraz teorii uwzględniającej wewnętrzne stopnie swobody cząstek, podanej przez Monchick'a [1, 2, 3]. Stała termodyfuzji  $\alpha$  w pierwszym przybliżeniu, zgodnie z teorią Monchicka, dla mieszanin dwuskładnikowych ma postać:

$$\alpha_{12} = \frac{1}{5k} \frac{\mu_{12}(6C_{12}^* - 5)}{n [D_{12}]_1} \left( \frac{\lambda_{1trans}^\infty}{x_2 m_2} - \frac{\lambda_{1trans}^\infty}{x_1 m_1} \right) \quad (3)$$

gdzie:

$k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  erg / stop - stała Boltzmana,

$m_1, m_2$  - masy molekuł,

$\mu_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  - masa zredukowana,

$[D_{12}]_1$  - współczynnik dyfuzji zwykłej / pierwsze przybliżenie/,

$x_1, x_2$  - koncentracje składnika pierwszego i drugiego,

$\lambda_{1trans}^\infty, \lambda_{2trans}^\infty$  - współczynniki przewodnictwa cieplnego uwzględniające zderzenia niesprężyste, zdefiniowane w następujący sposób:

$$\lambda_{1trans}^\infty = 4X_1 \left| \begin{array}{ccc|c} \lambda_{12}^{10,10} & \lambda_{11}^{10,01} & \lambda_{12}^{10,01} & X_1 \\ \lambda_{22}^{10,10} & \lambda_{12}^{10,01} & \lambda_{22}^{10,01} & X_2 \\ \lambda_{12}^{01,10} & \lambda_{11}^{01,01} & 0 & X_1 \\ \lambda_{22}^{01,10} & 0 & \lambda_{22}^{01,01} & X_2 \end{array} \right| \quad (4)$$

przy czym  $\lambda_{2trans}^\infty$  otrzymamy przez zamianę wskaźnika 1 na 2. Elementy  $L_{ij}$  można podzielić na 3 grupy. Do pierwszej z nich zaliczyć można elementy  $L_{ij}^{10,01}$ , które zawierają wyłącznie wyrażenia zależne od zderzeń niesprężystych. Elementy te



granicznym przypadku /dla mieszanin gazów bez wewnętrznych stopni swobody/ są równe zero. Druga grupa  $\epsilon_{1ij}$  /to także elementy zależne od zderzeń niesprężystych, ale nie równych zeru w granicznym przypadku braku zderzeń niesprężystych. Elementy tej grupy w przypadku występowania wyłącznie zderzeń sprężystych przyjmują postać zdefiniowaną w pracy [9]. Trzecia grupa  $\epsilon_{2ij}$  /to elementy zawierające wyrażenia zarówno zależne od zderzeń sprężystych, jak i niesprężystych.

Obliczenia przeprowadzono dla potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych Lennarda-Jonesa 12-6. Przy wyznaczaniu zależności stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji zarówno wyniki eksperymentalne, jak i obliczenia teoretyczne dotyczą średniej temperatury  $\bar{T} = 316,7^\circ\text{K}$ . Przy wyznaczaniu stałej  $\alpha$  z teorii korzystano z parametrów potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych podanych w tab. 1 oraz stałych gazowych zamieszczonych w tab. 2.

Tab. 1. Parametry potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych Lennarda-Jonesa 12-6 [9]

Mieszanina	$\sigma_1$ [Å]	$\sigma_2$ [Å]	$\epsilon_{12}$ [Å]	$\epsilon_1/k$ [°K]	$\epsilon_2/k$ [°K]	$\epsilon_{12}/k$ [°K]
$\text{CCl}_4\text{-H}_2$	5.881	2.915	4.398	327	38	111.4
$\text{CCl}_4\text{-Ar}$		3.41	4.6455		119	197.3
$\text{CCl}_4\text{-CO}_2$		3.996	4.938		190	249.3
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2$	5.628	2.915	4.2715	335	38	112.8
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-Ar}$		3.41	4.519		119	199.7
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-CO}_2$		3.996	4.812		190	252.3

Ryciny 1-6 przedstawiają wyniki zależności stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji, otrzymane na drodze doświadczalnej oraz obliczone teoretycznie. Z rysunków tych wynika, że zarówno teoria Chapmana-Enskog, jak i uwzględniająca zderzenia niesprężyste teoria Monchicka nie ujmują w zadowalający sposób zjawisk zachodzących podczas przebiegów termodyfuzyjnych w badanych mieszaninach. W niektórych przypadkach, np. w mieszaninach zawierających

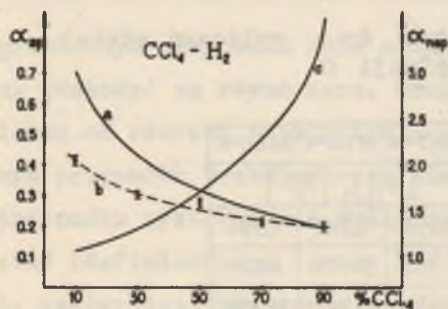
Tab. 2. Stałe gazowe potrzebne do wyliczeń stałej termodyfuzji  $\alpha$ 

Gaz	$C_{rot}$	$C_{int}$	$Z_{rot}$	316,7°K	351,4°K	384,5°K
				$[D_{11}]_1 \left[ \frac{cm^2}{s} \right]$		
$CCl_4$	$\frac{3}{2}k$	6,2k	<sup>1)</sup> 3,4 <sub>2)</sub> 5,2	0,256	0,3151	0,384
$C_6H_6$	$\frac{3}{2}k$	6,2k	<sup>1)</sup> 4,8 <sub>2)</sub> 7,8	0,388	0,478	0,571
$H_2$	k	k	200	17,40	20,71	24,318
Ar	0	0	$\infty$	2,230	2,684	3,146
$CO_2$	k	1,78k	<sup>1)</sup> 1,84 <sub>2)</sub> 2,5	1,321	1,606	1,896
				327,3°K	349,3°K	360,9°K
$N_2O$	k	<sup>1)</sup> 1,59k	1,93	1,439	1,632	1,728
Ne	0	0	$\infty$	6,415	7,192	7,543

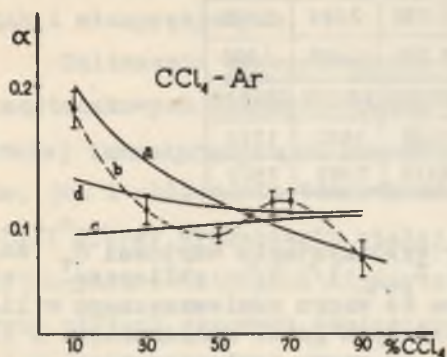
$C_{rot}$ ,  $C_{int}$  - obliczone przy wykorzystaniu wartości  $C_v$  zaczerpniętych z literatury [11];  $Z_{rot}$  1/, 3/ - obliczone ze wzoru Parkera [10], 2/ - obliczone ze wzoru zamieszczonego w literaturze [12];  $Z_{rot}$  - dla pozostałych gazów zaczerpnięto z literatury [2, 3];  $D_{11}$  - obliczone ze wzoru zamieszczonego w literaturze [9].

wodór, przebieg krzywej teoretycznej, uwzględniającej zderzenia niesprężyste, zupełnie nie zgadza się z wynikami doświadczalnymi i krzywą wykreśloną na podstawie teorii Chapmana-Enskoga. Obserwuje się w tym przypadku wzrost stałej  $\alpha_M$  /obliczanej z teorii Monchicka/ wraz ze wzrostem procentowej zawartości czterochloru węgla, podczas gdy wyniki doświadczalne oraz krzywa Chapmana-Enskoga wskazują na przebieg odwrotny.

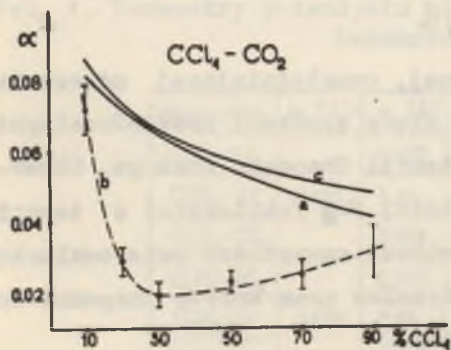
Zdaniem autorów tej pracy rozbieżność ta spowodowana jest dużą różnicą mas tych mieszanin /stosunek mas  $CCl_4-H_2$  wynosi  $\sim 76$ ,  $C_6H_6-H_2 \sim 39$ /. Wraz ze zmniejszeniem się stosunku mas, np. dla mieszaniny  $CCl_4-Ar$  /stosunek mas  $\sim 4$ /, przebieg krzywej, uwzględniający zderzenia niesprężyste, jest już bardziej zbliżony do wyników doświadczalnych. Natomiast w przypadku niedużej różnicy mas, np. mieszanin  $C_6H_6-Ar$  i  $C_6H_6-CO_2$  /stosunek mas  $\sim 2$ /, otrzymuje się zupełnie dobrą zgodność z doświadczeniem. Warto tu podkreślić, że



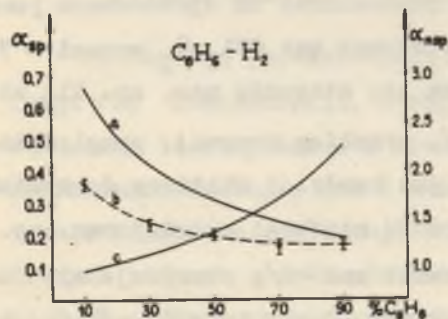
Ryc. 1. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji: mieszanina  $\text{CCl}_4\text{-H}_2$ ,  $\bar{T} = 316,7^\circ\text{K}$ , a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



Ryc. 2. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji: mieszanina  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ ,  $\bar{T} = 316,7^\circ\text{K}$ , a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c, d - krzywe teoretyczne /teoria Monchicka/,  $Z_{11} = 3,4$ ,  $Z_{11} = 5,2$



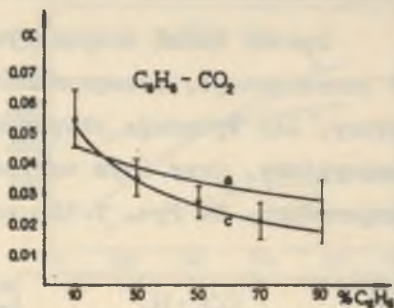
Ryc. 3. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji: mieszanina  $\text{CCl}_4\text{-CO}_2$ ,  $\bar{T} = 316,7^\circ\text{K}$ , a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



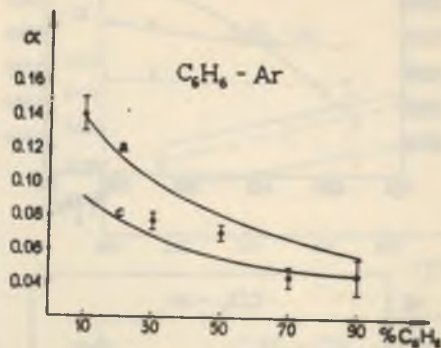
Ryc. 4. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji: mieszanina  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-H}_2$ ,  $\bar{T} = 316,7^\circ\text{K}$ , a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



Ryc. 5. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji: mieszanina  $C_6H_6$ -Ar,  $\bar{T} = 316,7$  °K, a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/,  $\bar{I}$ -punkty doświadczalne

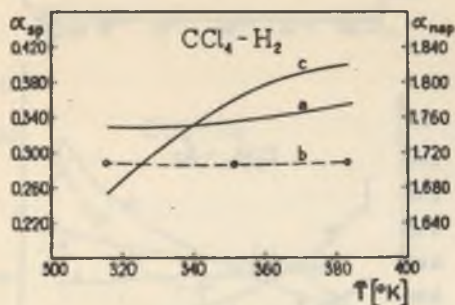


Ryc. 6. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji: mieszanina  $C_6H_6$ -CO<sub>2</sub>,  $\bar{T} = 316,7$  °K, a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/,  $\bar{I}$  - punkty doświadczalne

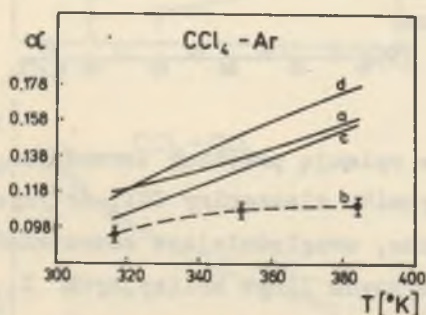


krzywe Chapmana-Enskoga dość dobrze opisuja przebieg termodyfuzji w badanych mieszaninach. W przypadku mieszaniny  $CCl_4$ -Ar /ryc. 2/ wykreślono dwie krzywe teoretyczne, uwzględniające zderzenia niesprężyste, dla dwu różnych rotacyjnych liczb kolizyjnych  $Z_{11} = 3,4$  i  $Z_{11} = 5,2$ . Wartość liczby kolizyjnej  $Z_{11} = 5,2$  obliczono na podstawie wyników uzyskanych w pracy [12]. Jak widać z rysunku, przyjęcie tej rotacyjnej liczby kolizyjnej dość wyraźnie poprawiło zgodność krzywej teoretycznej z eksperymentem. W przypadku mieszaniny  $CCl_4$ -CO<sub>2</sub> /ryc. 3/ obliczenia przeprowadzone dla obu rotacyjnych liczb kolizyjnych nie zmieniły w istotny sposób przebiegu krzywej teoretycznej. W przypadku mieszanin  $CCl_4$ -Ar,  $CCl_4$ -CO<sub>2</sub> dla krzywych eksperymentalnych można zaobserwować występowanie maksimów i minimów, których istnienia nie przewiduje żadna z teorii. Podobne maksima i minima otrzymali A c h a r y ya i B a r u a [13], badając termodyfuzję w mieszaninach Ar-CH<sub>4</sub>.

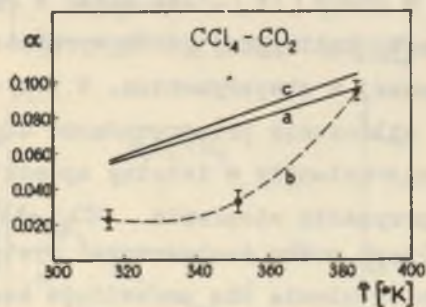
Oprócz badań dotyczących zależności stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji, przeprowadzono pomiary jej zależności od temperatury. Jak wykazuje eksperyment, stała termodyfuzji jest funkcją temperatury, przy czym wartość jej na ogół rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Na ryc. 7-12 podane są wyniki badań 6 wcześniej



Ryc. 7. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od temperatury: mieszanka  $\text{CCl}_4\text{-H}_2$  /50%-50%/, a - krzywa teoretyczna/teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna/teoria Monchicka/



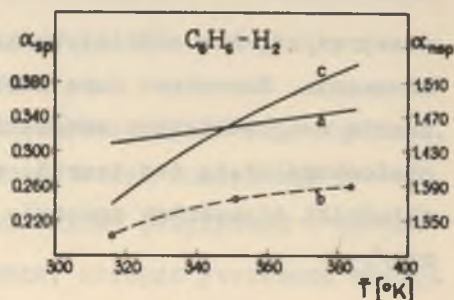
Ryc. 8. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od temperatury: mieszanka  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$  /50%-50%/, a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c, d - krzywe teoretyczne /teoria Monchicka/,  $Z_{11} = 3,4$ ,  $Z_{11} = 5,2$



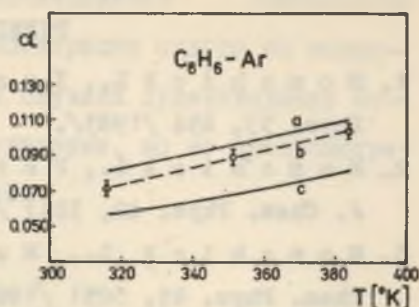
Ryc. 9. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od temperatury: mieszanka  $\text{CCl}_4\text{-CO}_2$  /50%-50%/, a - krzywa teoretyczna/teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



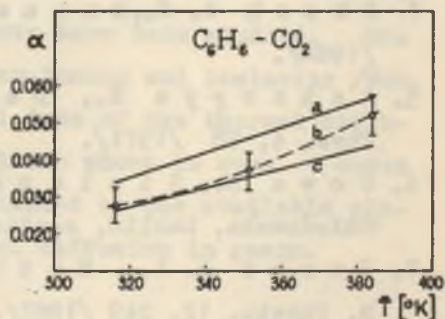
Ryc. 10. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od temperatury: mieszanina  $C_6H_6-H_2$  /50%-50%/, a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



Ryc. 11. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od temperatury: mieszanina  $C_6H_6-Ar$  /50%-50%/, a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



Ryc. 12. Zależność stałej termodyfuzji  $\alpha$  od temperatury: mieszanina  $C_6H_6-CO_2$  /50%-50%/, a - krzywa teoretyczna /teoria Chapmana-Enskoga/, b - krzywa doświadczalna, c - krzywa teoretyczna /teoria Monchicka/



wymienianych mieszanin. Podobnie jak dla zależności stałej termodyfuzji  $\alpha$  od koncentracji, najlepszą zgodność krzywych teoretycznych z doświadczeniem otrzymano dla mieszanin  $C_6H_6-Ar$  i  $C_6H_6-CO_2$  /ryc. 11, 12/. Jest rzeczą ciekawą, że zależność  $\alpha$  od temperatury jest mniej czuła na wpływ zderzeń niesprężystych.

Przedstawione badania wskazują, że obydwie teorie nie opisują dokładnie zjawisk zachodzących podczas termodyfuzji w badanych mieszaninach. Rozbieżności między doświadczeniem a wynikami uzyskanymi z teorii Chapmana-Enskoga wytłumaczyć można występowaniem zderzeń

niesprężystych w oddziaływaniach międzycząsteczkowych badanych mieszanin. Natomiast dużą rozbieżność wyników doświadczalnych z teorią uwzględniającą zderzenia niesprężyste wytłumaczyć można niedoskonałością tej teorii, szczególnie dla przypadków, gdy składniki mieszaniny znacznie różnią się masami /duże stosunki mas/.

## PISMIENICTWO

1. Monchick L., Yun K. S., Mason E. A.: J. Chem. Phys. 39, 654 /1963/.
2. Monchick L., Pereira A. N. G., Mason E. A.: J. Chem. Phys. 42, 3241 /1965/.
3. Monchick L., Munn R. J., Mason E. A.: J. Chem. Phys. 45, 3051 /1966/.
4. Ghosh A. K., Barua A. K.: J. Chem. Phys. 48, 5238 /1968/.
5. Acharyya S., Datta K. K.: J. Phys. D: Appl. Phys. 4, 78 /1971/.
6. Sowa M., Sielanko J.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, 4, 43 /1974/1975/.
7. Joshi R. K., Mathur B. P., Saxena S. C.: M. Physic. 12, 249 /1967/.
8. Chapman S., Cowling T. T.: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge University Press 1953.
9. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B.: Molecular Theory of Gases and Liquids, London 1964.
10. Parker J. G.: Phys. Fluids 2, 449 /1959/.
11. Jeans J.: An Introduction to the Kinetic Theory of Gases, Cambridge 1967.
12. Cukrowski A. S.: Chem. Phys. Lett. 12, 514 /1972/.
13. Acharyya S., Barua A. K.: J. Phys. Soc. Japan. 31, 250 /1971/.

## РЕЗЮМЕ

В работе описаны исследования термодиффузии в смесях, содержащих молекулы многоатомных органических соединений с высокой симметрией. Сравнено экспериментальные результаты с теорией Чапмана-Энскога и с теорией Мончика, которая учитывает неупругие столкновения. Экспериментальные исследования зависимости коэффициента термодиффузии  $\alpha$  от концентрации одного из компонентов смеси подтверждают в некоторых случаях существование осцилляций, наблюдаемых также другими авторами, но не предусмотренных ни одной из выше упомянутых теорий.

## SUMMARY

Thermal diffusion measurements in the system containing  $\text{CCl}_4$  or  $\text{C}_6\text{H}_6$  as one of the components have been studied. The results were compared with the Chapman-Enskog and inelastic /Monchick et al/ theories. Experimental data of the thermal diffusion factor as a function of composition shows in some cases the oscillation which cannot be explained by the available elastic or inelastic theories of thermal diffusion in gases.

Złożono w Redakcji 11 XI 1975 roku.



