

Д. Л. ТИМРОТ, М. А. СЕРЕДНИЦКАЯ, М. С. БЕСПАЛОВ

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ МЕТАНА,
ЭТИЛЕНА И ИХ ДЕЙТЕРОПРОИЗВОДНЫХ**

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 25 VII 1974)

В работе проведено прецизионное измерение вязкости CH_4 , C_2H_4 , CD_4 , C_2D_4 для изучения влияния изотопии на вязкость газов. Чистота исследуемых газов приводится в табл. 1 вместе с молекулярными весами M чистых соединений. Измерения проводились на кварцевом вискозиметре, работающем по методу колеблющегося диска ⁽¹⁾, в котором были устранены некоторые недостатки, описанные в работе ⁽²⁾. Вязкость исследовалась в интервале температур 22–400°С при давлении 0,3 бар. Выбранное давление определялось нижней границей области, где поправка на скольжение значительно ниже погрешности эксперимента. Перед началом опыта проводилось эмпирическое определение области заметного влияния скольжения для каждого газа. Верхняя граница этой зоны составляла во всех случаях давление менее 0,1 бар. Измерения проведены относительным методом. В качестве тарировочных использовались данные по вязкости азота ⁽³⁾.

Вязкость рассчитывалась по формуле Максвелла в виде

$$\mu = C\lambda/\tau, \quad (1)$$

где μ — вязкость исследуемого газа, C — постоянная прибора; λ — декремент, τ — период колебаний.

Таблица 1

Газ	Содержание		Другие показатели, %	M, г
	основного вещества, %	изотопа в изотопозамещенном положении, ат. %		
CH_4	99,98	—	—	16,04
CD_4	98,80	97,9	H_2 — 0,1 N_2, O_2 — 1,1	20,07
C_2H_4	99,98	—	—	28,05
C_2D_4	99,90	96,0	—	32,08

Каждая экспериментальная точка по вязкости определялась на основании 5–6 измерений декремента и периода колебаний; разброс значений декремента обычно не превышал 0,04%, разброс периода 0,02%. Значения постоянной прибора C определяли до и после проведения эксперимента для каждого газа, расхождение не превышало 0,01%. Максимальная относительная погрешность экспериментальных данных по вязкости газов складывалась из погрешности измерения декремента и периода колебаний в основных и калибровочных опытах, погрешности тарировочных данных по азоту, а также погрешности отнесения к данной температуре и поправок на содержание в газах примесей. Эта погрешность составляла 0,3% для CH_4 и C_2H_4 и соответственно 0,4 и 0,35% в случае CD_4 и C_2D_4 из-за большего содержания примесей в последних.

Экспериментальные данные по вязкости при $P=0,3$ бар исследованных газов представлены в табл. 2.

Зависимость вязкости от температуры в исследованном температурном интервале хорошо описывается полиномом вида

$$\mu \cdot 10^8, \text{ н} \cdot \text{с}/\text{м}^2 = a + bt + ct^2, \quad (2)$$

коэффициенты которого, определенные методом наименьших квадратов по экспериментальным данным, приводятся в табл. 3. Максимальное отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по уравнению (2) не превышает 0,1%.

Таблица 2

CH ₄		CD ₄			C ₂ H ₄		C ₂ D ₄		
t, °C	$\mu \cdot 10^8$, н·с/м ²	t, °C	$\mu \cdot 10^8$, н·с/м ²	$\mu^* \cdot 10^8$, н·с/м ²	t, °C	$\mu \cdot 10^8$, н·с/м ²	t, °C	$\mu \cdot 10^8$, н·с/м ²	$\mu^* \cdot 10^8$, н·с/м ²
23,7	1113	22,1	1238	1239	23,7	1041	22,3	1092	1094
52,5	1203	49,7	1337	1338	50,9	1125	54,0	1202	1204
102,7	1353	72,0	1412	1413	100,4	1279	99,7	1356	1359
150,3	1493	103,7	1518	1519	145,9	1419	149,25	1515	1518
197,9	1622	153,1	1678	1680	194,5	1557	197,2	1662	1665
250,6	1759	200,0	1818	1820	245,7	1696	249,8	1812	1815
296,2	1873	247,9	1956	1958	304,3	1847	297,0	1944	1948
349,3	1996	299,0	2098	2100					
402,1	2118	346,8	2225	2227					
		400,7	2361	2363					

Примечание. μ^* — вязкость, приведенная к составу 100% CD₄ и C₂D₄.

Таблица 3

Газ	a	b	c
CH ₄	1037,8	3,2132	-0,0013248
CD ₄	1161,8	3,5941	-0,0015006
C ₂ H ₄	961,3	3,3120	-0,0013098
C ₂ D ₄	1014,1	3,6118	-0,0015891

Таблица 4

Газы		μ_1/μ_2	$\sqrt{M_1/M_2}$
1	2		
CD ₄	CH ₄	1,119	1,119
C ₂ D ₄	C ₂ H ₄	1,062	1,069
D ₂ O	H ₂ O	1,033	1,054

Было проведено сравнение результатов настоящей работы с данными других авторов (⁴⁻⁹). Для метана и этилена наблюдается хорошее согласие с данными других работ в пределах точности соответствующих экспериментов. Для дейтерированного метана в литературе удалось найти лишь работу Иттербека (⁴), погрешность результатов которой составляет около 3%. Данные по вязкости дейтерированного этилена получены, по-видимому, впервые.

Коэффициент динамической вязкости чистого газа (первое приближение)

$$\mu \cdot 10^8 = 2669,3 \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)}(T^*)}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес газа, T — температура, °К; σ — диаметр столкновения, Å; $T^* = kT/\epsilon$; ϵ/k — параметр потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия, °К. Согласно приближенной теории, для тяжелых изотопов газов силовые постоянные те же, что и для легких молекул (¹⁰).

В работе (¹⁰) рекомендуется рассчитывать вязкость дейтеропродуктов какого-либо газа, умножая значение вязкости этого газа на корень квадратный из отношения молекулярных весов соответствующих газов

(так называемый закон квадратного корня). Однако авторы еще при сравнении вязкости паров обычной и тяжелой воды обнаружили, что отношение вязкостей отклоняется от указанного закона приблизительно на 2,5%. Был сделан вывод, что расчет вязкости с использованием закона квадратного корня применим только к сферически-симметричным неполярным молекулам. Отсюда понятен интерес к исследованию вязкости веществ с молекулами другой пространственной структуры (см. рис. 1).

Поскольку постоянная прибора C при экспериментах с разными газами практически не изменялась, то отношение вязкостей дейтерированно-

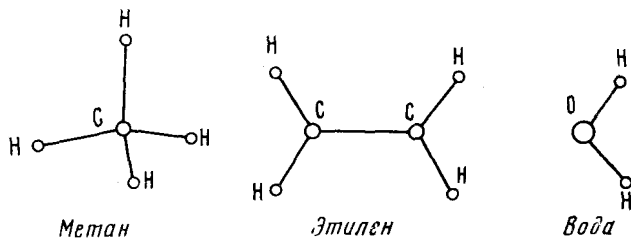


Рис. 1

го и обычного газов определялось не путем непосредственного деления одного значения вязкости на другое, а по формуле

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \frac{\lambda_D \tau_H}{\lambda_H \tau_D} \quad (4)$$

При определении погрешности этого отношения учитывались ошибки отнесения к определенной температуре, приведения к одинаковой температуре и абсолютной чистоте. В результате максимальная относительная погрешность отношения вязкостей составляла 0,45%.

В табл. 4 приведены отношения вязкостей μ_1/μ_2 при температуре 100° С исследованных пар газов, в том числе паров обычной и тяжелой воды из работы (11). Здесь же приведены для сравнения значения корня квадратного $\sqrt{M_1/M_2}$ из отношения молекулярных весов соответствующих газов. Легко видеть, что в случае сферически-симметричных молекул метана отношение вязкостей близко к соответствующему значению квадратного корня. Для несферических полярных молекул воды это отношение приблизительно на 2,5%, а для вытянутых неполярных молекул этилена на 0,7%, ниже значений корня. Таким образом, в случае молекул, не обладающих сферической симметрией, наблюдается отклонение от закона квадратного корня, превышающее погрешность измерений. Это, по-видимому, указывает на то, что изотопное замещение приводит к изменению не только молекулярного веса, но и силовых постоянных молекул.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
13 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Л. Тимрот, М. А. Середнищкая, С. А. Трапугева, Теплофиз. высоких температур, т. 7, № 5, (1969). ² Д. Л. Тимрот, М. А. Середнищкая, М. С. Беспалов, Теплоэнергетика, № 8 (1973). ³ J. Kestin, S. T. Ro, W. A. Wakeham, J. Chem. Phys., v. 56, 5837 (1972). ⁴ A Van Itterbeek, Physica, v. 7, № 9 (1940). ⁵ J. M. Helemans, J. Kestin, S. T. Ro, Physica, v. 65, № 2 (1973). ⁶ M. Trautz, K. G. Sorg, Ann. Phys., v. 10, 1 (1931). ⁷ Н. В. Мецераков, И. Ф. Голубев, Тр. Гос. н.-и. проектн. ин-т азотн. пром. и продуктов орг. синтеза, т. 4 (1954). ⁸ J. D. Lambert et al., Proc. Roy. Soc., v. 231A, № 1185 (1955). ⁹ M. Trautz, R. Heberling, Ann. Phys., B. 10, 1 (1931). ¹⁰ Дж. Гиршфельдер, Ч. Кергис, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961. ¹¹ Д. Л. Тимрот, М. А. Середнищкая, М. С. Беспалов, Теплоэнергетика, № 3 (1974).