УДК 532.13. 533.16 +536.71

# **Единое малопараметрическое уравнение** для расчета коэффициента вязкости аргона

А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, О.С. Дутова

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

С помощью установленной ранее зависимости избыточной вязкости от плотности внутренней энергии и малопараметрического единого уравнения состояния для расчета термодинамических свойств жидкости, газа и флюида получено уравнение для расчета избыточной вязкости аргона в области «смешанного» механизма передачи импульса при сдвиговом течении. Проведено сопоставление различных вариантов аппроксимации зависимости избыточной вязкости от плотности энергии взаимодействия и установлен оптимальный вариант этой зависимости. Получено простое единое малопараметрическое уравнение для описания коэффициента вязкости аргона в широкой области параметров состояния. Показано, что предложенное малопараметрическое уравнение для расчета коэффициента вязкости жидкости и газа позволяет производить надежную экстраполяцию за пределы изученного участка.

Ключевые слова: вязкость, плотность, температура, давление, газ, жидкость, уравнение состояния, аргон.

### Введение

Вязкость является важнейшей физико-химической и технической характеристикой вещества в жидком и газообразном состояниях и одним из самых труднодоступных для высокоточного эксперимента параметров, особенно в областях низких и высоких температур и давлений. Однако теоретически обоснованных, полученных из первых принципов, простых уравнений для расчета и описания экспериментальных данных, а также для их экстраполяции в малоизученную и труднодоступную области измерений нет, за исключением молекулярной теории вязкости разреженного и умеренно плотного газа. Что касается молекулярной теории вязкости жидкости и плотного газа (см., например, работы [1, 2]), полученные расчетные формулы настолько сложны и неудобны, что оказываются по существу непригодными для практического использования. В связи с этим для описания экспериментальных данных по вязкости жидкостей используются грубые модельные теории для получения расчетных формул, такие как активационная теория жидкости и теория свободного объема [3]. Как правило, расчетные формулы, полученные в этих моделях, описывают зависимость коэффициента вязкости от параметров состояния на весьма ограниченных участках термодинамической поверхности. Для описания экспериментальных данных по вязкости в достаточно широком интервале параметров состояния в настоящее время широко используются эмпирические зависимости вязкости как функции температуры и плотности, в то время как измеряемая в эксперименте вязкость зависит, как правило, от температуры и давления, что приводит к необходимости привлечения уравнений состояния жидкости и газа для расчета плотности.

В продолжение ранее выполненных исследований возобновляются попытки получения простых, физически обоснованных уравнений состояния и уравнений для расчета вязкости жидкости, газа и флюида, пригодных для аппроксимации и экстраполяции экспериментальных данных в неизученную область (см. например, работы [3–9]).

Известно, что в строгой кинетической теории [1] коэффициент динамической вязкости может быть представлен в виде суммы  $\eta = \eta_{\rm kin} + \eta_{\phi}$ , где первый член обусловлен переносом импульса при столкновениях частиц, а второй дает вклад в перенос импульса за счет межмолекулярного взаимодействия; при малых плотностях  $\eta_{\rm kin}$  стремится к вязкости разреженного газа  $\eta_0(T)$ . Однако современное состояние кинетической теории (см., например, [2]) не позволяет надеяться на получение сравнительно простых уравнений для описания коэффициента вязкости с малым количеством подгоночных коэффициентов в достаточно широкой области параметров состояния. В связи с этим для описания вязкости флюидов широко используются модельные теории и эмпирические уравнения. Так, уравнение для расчета вязкости, полученное в работе [10], является комбинацией теоретической модели для разреженного газа и эмпирического уравнения для «избыточной» функции (остаточного вклада), связанного с взаимодействием между молекулами. Для расчета вязкости разреженного газа  $\eta_0$  используется теория Чепмена—Энскога. Избыточная вязкость, как изложено в исследовании [10], в широком интервале параметров опи-

сывается уравнением 
$$\sum_{i=1}^{n} N_{i} (T_{\text{C}} / T)^{t_{i}} (\rho / \rho_{\text{C}})^{d_{i}} \exp(-\gamma_{i} (\rho / \rho_{\text{C}})^{l_{i}})$$
, которое содержит 30 под-

гоночных коэффициентов. Расхождение между данными по вязкости, рассчитанными по уравнениям работы [10] и полученными в экспериментах других авторов, в основном не превышает 2 %, за исключением критической области, где оно выше. В работе [5] для расчета вязкости жидкости сжатого газа и использовалось уравнение вида  $\eta/\eta_0$  exp[ $\Phi(T, \rho)$ ], где  $\eta_0(T)$  — вязкость разреженного газа. В качестве функции  $\Phi(T, \rho)$  был использован двойной ряд по приведенной плотности и обратной приведенной температуре.

Различные варианты уравнений для расчета вязкости позволяют описывать экспериментальные данные в широкой области параметров состояния. Однако они содержат большое число коэффициентов, которое существенно увеличивается при попытке одновременного описания вязкости газа и жидкости.

Ранее было показано [11], что избыточная вязкость  $\delta\eta$  в широком интервале параметров состояния описывается уравнениями:

$$\delta \eta = Ax \exp\left(\alpha x_0 / (x_0 - x)\right),\tag{1}$$

$$\eta(T, P) = \eta_{\rm en} + \delta \eta, \tag{2}$$

здесь  $P,\,V,\,T$  — давление, удельный объем и температура системы,  $\eta(T,\,P)$  — вязкость системы в заданном состоянии, мкПа·с;  $\delta\eta=\eta(P,T)-\eta_{\rm en}(T,\rho)$  — избыточная вязкость,  $\eta_{\rm en}\left(T,\rho\right)=\eta_0(T)\Psi(b\rho)$  — вязкость системы твердых сфер по Энскогу,  $\eta_0(T)$  — вязкость разреженного газа, мкПа·с, рассчитанная в [10] следующим образом:

$$\eta_0(T) = a\sqrt{M \cdot T} / \exp\left(\sum_{i=0}^4 b_i \left(\ln\left(\frac{T}{\varepsilon}\right)\right)^i\right),$$
(3)

где M=39,948 г/моль — молекулярная масса аргона;  $a=0,2378775,\ b_0=0,431,$   $b_1=-0,4623,\ b_2=0,08406,\ b_3=0,005341,\ b_4=-0,00331;\ \varepsilon=143,2$  К — глубина потенциальной ямы для потенциала Леннарда—Джонса [10];

$$\Psi(y) = \frac{1}{g} (1 + 0.8yg + 0.761y^2g^2),$$

$$g = 1 + 0.625y + 0.287y^2 + 0.1103y^3 + 0.0386y^4 + 0.0127y^5,$$
(4)

где  $y=b\rho$ ,  $\rho=1/V$  — плотность вещества, b — подгоночный параметр, имеющий размерность объема,  $x=\Delta U/V$  — плотность энергии взаимодействия,  $\Delta U=U_{\rm ig}(T)-U(P,T)$  — энергия взаимодействия,  $U_{\rm ig}(T)$  — внутренняя энергия идеального газа, U(P,T) — внутренняя энергия системы в заданном состоянии;  $x_0=H_0^0/V_0$ ,  $V_0=\lim_{T\to 0,P\to 0} \left(V(T,P)\right)$  — гипотетический объем переохлажденной до абсолютного нуля жидкости,  $H_0^0=U_{\rm ig}(0)-U(0,0)$  — энтальпия испарения при абсолютном нуле температуры и давлении, равном нулю; A,  $\alpha$ , b — индивидуальные константы вещества, которые необходимо найти из данных по коэффициенту вязкости. В соответствии с (1) избыточная вязкость  $\delta\eta$  является однозначной функцией плотности энергии взаимодействия  $x=\Delta U/V$  (рис. 1).

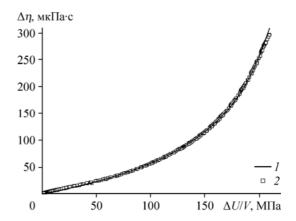
Описание экспериментальных данных уравнением (2), близкое к оптимальному, достигается при  $b=V_0$ . Для хорошо изученных веществ, таких как инертные газы, азот, диоксид углерода и др., физические параметры  $V_0$  и  $H_0^0$  обычно приводятся в таблицах термодинамических свойств веществ (см., например, работы [4, 11]). В этом случае уравнения для вязкости (1) и (2) содержат всего лишь две эмпирические константы — A и  $\alpha$ , так же, как и известное уравнение Аррениуса. В том случае, когда данные о  $V_0$  и  $H_0^0$  отсутствуют, количество эмпирических коэффициентов в уравнениях (1) и (2), которые надо найти из данных по вязкости, возрастает до четырех — A,  $\alpha$ ,  $V_0$  и  $x_0$ . Уравнения (1) и (2) описывают зависимость вязкости жидкости и газа широкого круга веществ в основном в пределах погрешности экспериментальных или табличных данных в широком диапазоне параметров состояния [11]. В работе [12] было показано, что ряд известных уравнений для описания вязкости (Эйринга, Френкеля, Андраде и др.) являются частными случаями уравнений (1) и (2).

В работе [13] с помощью предложенных в [14] термического и калорического уравнений состояния реальных газов по (1), (2) было получено уравнение для расчета коэффициента вязкости реальных газов при температурах до 1000 K, давлениях до 100 МПа и плотностях до 1,5  $\rho_{\rm C}$  ( $\rho_{\rm C}$  — плотность вещества в критической точке). В работе [15] расчет коэффициента вязкости диоксида углерода в жидком и газообразном состояниях проведен по (1), (2) в диапазоне до 1000 K и 100 МПа с привлечением нового единого уравнения состояния жидкости, газа и флюида [16].

Как показал анализ (см. работы [11, 13, 15]), уравнения (1), (2) вполне удовлетворительно описывают экспериментальные и табличные данные по вязкости жидкости, газа и флюида (за исключением области малых и умеренных плотностей) в широком диапазоне параметров состояния в основном

 $Puc.\ 1.\$  Зависимость избыточной вязкости  $\Delta\eta$  аргона от плотности внутренней энергии  $\Delta U/V.$ 

I — расчет по уравнению (1), 2 — табличные данные из работы [10].



в пределах погрешности исходных данных. Подчеркнем, что для того, чтобы воспользоваться уравнениями (1), (2) для расчета коэффициента вязкости, необходимо располагать достаточно точными и простыми термическими и калорическими уравнениями состояния для расчета термических и калорических свойств вещества.

#### Анализ альтернативных вариантов описания вязкости

Поскольку уравнения (1), (2) не имеют строгого теоретического обоснования, авторами были проанализированы некоторые альтернативные варианты уравнения для расчета коэффициента вязкости нормальных веществ в широком диапазоне параметров состояния, в том числе уравнения

$$\delta \eta_{(2)} = A \operatorname{sh} \left( \alpha x / (x_0 - x) \right), \tag{5}$$

$$\delta \eta_{(3)} = A + B \exp\left(\alpha x / (x_0 - x)\right),\tag{6}$$

где *А* и *В* — эмпирические коэффициенты. Сопоставление результатов расчета избыточной вязкости аргона по этим уравнениям с расчетом по (1), (2) приведено на рис. 2. Видно, что малопараметрические уравнения (5) и (6) примерно одинаково с уравнением (1) описывают вязкость аргона в диапазоне температур до 700 К и давлений до 25 МПа (см. рис. 2).

В том случае, когда качество описания экспериментальных или табличных данных различными интерполяционными уравнениями примерно одинаково и не представляется возможным отдать предпочтение по точности описания исходных данных тому или иному уравнению, необходимо принять во внимание особенности вывода уравнения, число подгоночных коэффициентов, их физический смысл и другие соображения.

В работе [11] форма уравнения (1) для расчета коэффициента вязкости выбрана из соображений размерности в соответствии с уравнением Максвелла

$$[\eta] = [P] \cdot [\tau],\tag{7}$$

здесь  $\tau$  — характерное время релаксации. В уравнениях (1)—(6) в качестве независимой переменной, имеющей размерность давления, использована плотность внутренней энергии  $\Delta U/V$ , но только в (1) коэффициент A имеет смысл некоторого характерного времени релаксации. В работе [11] показано также, что коэффициент A для ряда веществ вполне удовлетворительно согласуется с характерными микроскопическими временами релаксации:  $\tau_{\rm A} = 1/\nu_{\rm A}$  — обратная дебаевская частота,  $\tau_{\rm M} = \eta/G$  — максвелловское время релаксации, G — мгновенный модуль сдвига. Кроме того, знаменатель в экспоненте в уравнении (1) обеспечивает стремление вязкости к бесконечности при  $T \to 0$ , что соответствует невозможности трансляционного движения при абсолютном нуле. Невыясненным остается только физический смысл коэффициента  $\alpha$  в показателе экспоненты в (1).

Таким образом, из числа возможных альтернативных вариантов для расчета коэффициента вязкости (1)–(6) однозначно следует отдать предпочтение уравнениям (1), (2).

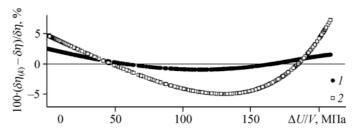


Рис. 2. Сопоставление значений избыточной вязкости, рассчитанных по уравнениям (5), (6), с полученными при решении уравнения (1) для аргона в области давлений до 25 МПа и температур до 700 К.

$$I$$
 —  $\delta\eta_{(5)}$ , расчет по (5),  $2$  —  $\delta\eta_{(6)}$ , расчет по (6).

# Уточнение уравнения для расчета вязкости в области смешанного механизма переноса импульса

Детальный анализ уравнения (1) позволил установить, что наибольшие систематические отклонения рассчитанных по нему значений вязкости от исходных табличных данных находятся в переходной области от разреженного до умеренно плотного газа. На рис. 3 показаны абсолютные отклонения рассчитанных по (1) и (2) значений вязкости от табличных данных [10]. Можно полагать, что в переходной области, в которой уже необходимо учитывать зависимость коэффициента вязкости от плотности, задействованы оба механизма переноса импульса: путем столкновений и за счет межмолекулярного взаимодействия («полевой» механизм). Из рис. 3 видно также, что с возрастанием плотности энергии взаимодействия  $\Delta U/V$  преимущественным механизмом переноса импульса становится полевой.

Для дальнейшего анализа выделим вклад в избыточную вязкость, обусловленную смешанным механизмом передачи импульса, — столкновительным (по Энскогу) и полевым. Для этого из исходных данных для избыточной вязкости  $\delta\eta_{\rm tab}=\eta(T,P)-\eta_{\rm en}$ , где  $\eta(T,P)$  — табличные данные [10],  $\eta_{\rm en}$  — расчет по уравнениям (3), (4), вычтем значения  $\delta\eta$ , найденные аппроксимацией этих исходных данных уравнением (1), коэффициенты которого рассчитаны методом наименьших квадратов. Будем считать, что полученная разность  $\delta\eta_1=\delta\eta_{\rm tab}-\delta\eta$  обусловлена смешанным — столкновительным и полевым — механизмом взаимодействия.

Поскольку с возрастанием плотности внутренней энергии полевой механизм переноса импульса становится превалирующим и смешанным механизмом переноса импульса можно пренебречь, то уравнение, описывающее вязкость по смешанному механизму, необходимо дополнить некоторой кроссоверной функцией, которая должна обеспечить переход от одного механизма передачи импульса при сдвиговом течении к другому. Для оценки общего — столкновительного и полевого — вклада в перенос импульса в коэффициент вязкости авторы воспользовались известным приемом и описали суммарный вклад в вязкость по этим механизмам как среднегеометрическое значение от обоих вкладов. В результате проведенных уточнений избыточную вязкость в переходной области

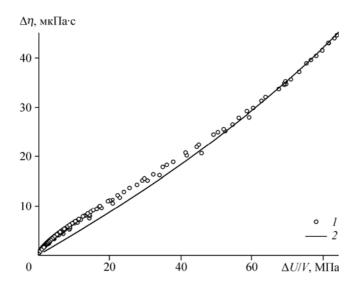


Рис. 3. Отклонение избыточной вязкости  $\delta\eta$ , рассчитанной по уравнению (1), от табличных данных из работы [10] в смешанной области для аргона. 1 — табличные данные из работы [10], 2 — расчет по уравнению (1).

от столкновительного к полевому механизму передачи импульса при сдвиговом течении можно записать в виде

$$\delta\eta_1 = \delta\eta_{\text{tab}} - \delta\eta = \sqrt{\tilde{B}\frac{x}{x_0}\sqrt{\frac{T}{T_C}}\exp(-\tilde{\beta}x/x_0)} = B\left(\frac{T}{T_C}\right)^{0.25} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{0.5} \exp(-\beta x/x_0), \quad (8)$$

здесь учтено, что в области сравнительно малых плотностей вязкость практически не зависит от плотности, но зависит от температуры пропорционально  $\sqrt{T}$  (вклад в перенос импульса за счет упругих столкновений), а при малых плотностях внутренней энергии  $\Delta U/V$  можно ограничиться линейным приближением в полевом механизме переноса импульса; множитель  $\exp\left(-\beta x/x_0\right)$  — кроссоверная функция, которая обеспечивает переход к расчету коэффициента вязкости по полевому механизму (уравнение (1)).

Таким образом, уравнение для расчета коэффициента вязкости в широкой области параметров состояния запишется в виде

$$\eta_{\rm cal}(T, P) = \eta_{\rm en} + \delta \eta + \delta \eta_1. \tag{9}$$

Подставив  $\delta \eta_1$  из (8) в уравнение (9), получим выражение для коэффициента вязкости, которое будет иметь вид:

$$\eta_{\text{cal}}(T, P) = Ax \exp\left(\alpha \frac{x_0}{x_0 - x}\right) + B\left(\frac{T}{T_C}\right)^{0.25} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{0.5} \exp(-\beta x/x_0) + \eta_{\text{en}}.$$
(10)

#### Расчет коэффициента вязкости аргона

Ниже приводятся результаты расчета коэффициентов вязкости жидкости, газа и флюида по уравнению (10) для аргона. Единое малопараметрическое уравнение состояния аргона, необходимое для расчета плотности и внутренней энергии в широком диапазоне параметров при заданных температуре и давлении, а также таблица эмпирических коэффициентов этого уравнения приведены в Приложении.

Для расчета коэффициентов, входящих в уравнения для вязкости аргона, использовались параметры, имеющие следующий диапазон значений: по температурам — до 700 К, по давлениям — до 25 МПа, по плотности — от 0 до плотности в тройной точке  $\rho_{\rm tr}$ . В качестве исходных данных для расчета коэффициентов A, B и  $\alpha$ ,  $\beta$  в уравнении (10) были использованы расчетные (усредненные экспериментальные) данные из работы [10]. В расчетах использовались значения  $H_0^0$  и  $V_0$ , полученные в работах [4, 11]. Результаты расчета вязкости аргона приведены в таблице и на рис. 3–7. В таблице даны физические параметры аргона (параметры характерных точек) и значения коэффициентов A, B,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $H_0^0$ ,  $V_0$ , и  $V_0$ , необходимые для расчета вязкости по уравнениям (1), (2) и (10), диапазоны параметров описания, а также среднеквадратичное  $\sigma$ % =  $100\sqrt{\sum (\eta_{\rm cal} - \eta_{\rm tab})/\eta_{\rm tab})^2/(N-4)}$  и средневзвешенное AAD, % =  $100\sqrt{\sum (\eta_{\rm cal} - \eta_{\rm tab})/\eta_{\rm tab})^2/(N-4)}$  отклонения рассчитанных значений вязкости аргона от табличных [10].

На рис. 4 изображены рассчитанные по формуле (10) значения коэффициента вязкости в зависимости от температуры и давления на изобарах в сопоставлении с табличными данными из работы [10]. На рис. 5 приведено отклонение рассчитанных по (10) значений вязкости аргона от табличных данных [10]. Как показал анализ, расхождения

между рассчитанными по (10) и табличными (усредненными экспериментальными) значениями вязкости из [10] в основном не превышают примерно 1-1,5 %, что не превосходит расхождений между экспериментальными данными других авторов по вязкости. Как видно из рис. 5, заметное возрастание расхождений между рассчитанными по (10) и табличными значениями вязкости из [10] (до 4-5 %) имеет место как в области критических температур и давлений, так и при низких температурах (вблизи температуры плавления аргона) и высоких давлениях. Однако в этой области существенно расходятся и экспериментальные и табличные данные, полученные другими авторами. Так, в частности, из рис. 6, на котором приведены отклонения табличных (из работ [4, 10]) от рассчитанных по (10) значений вязкости, видно, что табличные значения вязкости аргона при больших плотностях и давлениях из работы [10] расходятся с табличными данными по вязкости из [4] на четыре и более процентов.

Таблица Физические параметры аргона; коэффициенты  $A, \alpha, B, \beta, H_0^0$  и  $V_0$  уравнений (1), (2) и (10) для расчета вязкости аргона; диапазоны параметров описания: по температуре  $\Delta T$ , давлению  $\Delta P$ , плотности  $\Delta \rho$ ; среднеквадратичное  $\sigma$  и средневзвешенное AAD отклонения рассчитанных значений вязкости от исходных ланных [10]

от исходных данных [10]	
$T_{\rm C}$ , K	150,687
$P_{\rm C}$ , МПа	4,863
$\rho_{\rm C}$ , кг/м $^3$	535,6
$Z_{\rm C}$	0,289499
$Z_{\rm C}$ $T_{ m tr}$ , K	83,806
$\rho_{\mathrm{tr}}$ , кг/м $^3$	1416,7
$A, 10^{-12} c$	0,182468
α	0,8076
В	15,78
β	12,52
$\beta$ $x_0 = H_0^0 / V_0, \text{ M}\Pi a$	341,32
$H_0^0$ , Дж/г	192,675
$b = V_0, \operatorname{cm}^3/\Gamma$	0,5645
Δ <i>T,</i> K	83,81700
ΔР, МПа	0,125
$\Delta \rho$ , $\Gamma/\text{cm}^3$	0,00069 1,444
σ, %	0,68
AAD, %	0,47

 $<sup>^*</sup>$  Индекс C обозначает, что значения параметров соответствуют критической точке, индекс tr — значения параметров в тройной точке;  $Z_{\rm C} = P_{\rm C}/\rho_{\rm C}RT_{\rm C}$  — фактор сжимаемости в критической точке.

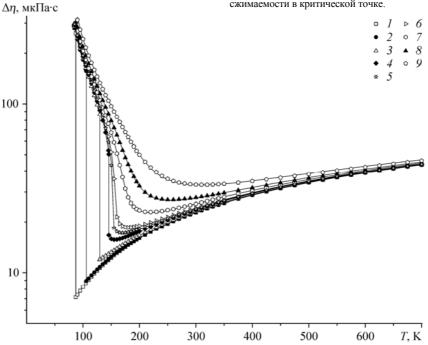


Рис. 4. Сопоставление рассчитанных по формуле (10) значений вязкости аргона (линии) с данными таблицы из работы [10] (символы) на изобарах. 0,1 (I), 0,5 (2), 2 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 10 (7), 15 (8), 25 (9) МПа.

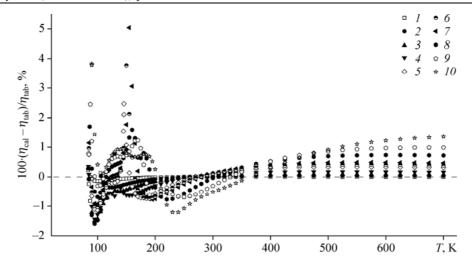
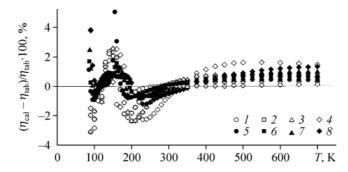


Рис. 5. Относительные отклонения рассчитанных по формуле (10) значений вязкости  $\Delta \eta/\eta$  (%) от данных таблицы из работы [10] для аргона в зависимости от температуры на изобарах. 0,1 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5), 5 (6), 6 (7), 10 (8), 15 (9), 25 (10) МПа.

Представляет интерес оценка экстраполяционных возможностей уравнения (10) для расчета коэффициента вязкости в малоизученной или неизученной областях состояний. На рис. 7 в качестве примера приведено сопоставление экспериментальных данных по вязкости аргона [17], которые относятся к числу самых достоверных, с рассчитанными по соотношению (10) значениями вязкости, коэффициенты которого определены по табличным данным [10] в интервале давлений до 25 МПа. Сопоставление рассчитанных по (10) с экспериментальными из [17] значений вязкости проведено в диапазоне давлений до 400 МПа, то есть интервал экстраполяции в 15 раз превышает размер «опорного» участка по давлению. Как видно из рис. 7, согласование расчетных и экспериментальных данных следует признать вполне удовлетворительным, за исключением расхождений между расчетными экстраполированными и экспериментальными данными [17] на некоторых изохорах при высоких давлениях.

Кроме того, следует принять во внимание, что погрешность расчета коэффициента вязкости, выполненного по уравнению (10), включает в себя все погрешности расчета входящих в (10) уравнений и соотношений. В частности, эта погрешность включает в себя погрешности, обусловленные как приближенным характером единого уравнения состояния жидкости и газа, с помощью которого рассчитываются плотность и внутренняя энергия (см. Приложение), так и приближенным характером уравнений (1), (9), (10). В тех случаях, когда в расчетные формулы (1), (10) закладываются независимо полученные



*Рис. 6.* Отклонение табличных данных по вязкости из работ [10, 4] от рассчитанных по формуле (10). Данные работы [4]: 6 (1), 10 (2), 15 (3), 25 (4) МПА, данные работы [10]: 6 (5), 10 (6), 15 (7), 25 (8) МПа.

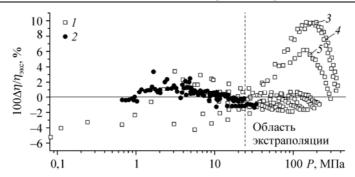


Рис. 7. Относительные отклонения  $\Delta \eta / \eta$  (%) экспериментальных данных из работы [17] для аргона от рассчитанных по формуле (10) значений вязкости в однофазной области на изохорах при температурах от 85,4 до 300 К.

При P < 25 МПа — расчет вязкости по (10); коэффициенты определены по табличным данным из работы [10]; при P > 25 МПа — экстраполяция рассчитанных по (10) значений вязкости до 400 МПа; штриховая линия — изобара 25 МПа; символы: жидкость (I), газ (2); данные работы [17] на изохорах: 1,4 (3), 1,384 (4), 1,34 (5) г/см $^3$ .

численные значения энтальпии испарения  $H_0^0$  (например, путем экстраполяции энтальпии жидкости и газа на нуль Кельвина) и удельного объема вещества при абсолютном нуле  $V_0$  (например, рассчитанные по правилу Филиппова—Тиммерманса), также необходимо учитывать вклад расчетных погрешностей этих величин в общую погрешность расчета вязкости. Кроме того, при сопоставлении рассчитанных значений вязкости с экспериментальными данными других авторов следует принять во внимание, что экспериментальные погрешности измерения вязкости существенно возрастают как при очень низких (криогенных) температурах, так и при высоких температурах и давлениях.

#### Заключение

C помощью установленной ранее зависимости избыточной вязкости от плотности внутренней энергии и малопараметрического единого уравнения состояния для расчета термодинамических свойств жидкости, газа и флюида получено уравнение для расчета избыточной вязкости аргона в области смешанного (столкновительного и «полевого») механизма передачи импульса при сдвиговом течении. Проведено сопоставление различных вариантов аппроксимации зависимости избыточной вязкости от плотности энергии взаимодействия и установлен оптимальный вариант этой зависимости. Получено малопараметрическое единое уравнение для расчета коэффициента вязкости аргона в жидком и газообразном состояниях, которое описывает вязкость аргона в области температур до 700 К и давлений до 25 МПа. Это уравнение содержит четыре индивидуальных эмпирических коэффициента, которые необходимо найти из экспериментальных или табличных данных по вязкости. Уравнение для расчета значений  $\Delta U$  и V, необходимых при расчете вязкости аргона, содержит десять подгоночных коэффициентов.

Показано, что рассчитанные по уравнению (10) значения вязкости согласуются с экспериментальными и табличными данными в пределах экспериментальных погрешностей, кроме, возможно, указанных выше «выбросов» (аномально больших отклонений) в окрестности тройной и критической точек. Среднеквадратичное отклонение полученных по уравнению (10) значений вязкости аргона от стандартных табличных данных [10] по всему массиву исходных данных составляет  $\sigma$  = 0,7 %, а средневзвешенное отклонение AAD = 0,5 %.

Установлено, что предложенное уравнение (10) позволяет с удовлетворительной точностью осуществлять экстраполяцию коэффициента вязкости далеко за пределы опорного участка, по которому найдены коэффициенты данного уравнения.

## Приложение

Уравнение для фактора сжимаемости Z=PV/RT в приведенных переменных  $\omega=\rho/\rho_{\rm C}$  и  $\tau=T_{\rm C}/T$  имеет вид ( $\rho_{\rm C},\,T_{\rm C},\,P_{\rm C}$  — параметры критической точки):

$$\begin{split} Z &= 1 + a_{1} \left( e^{\tau} - 1 - \tau \right) \left( \omega_{\text{tr}} - \omega \right)^{2} \left( 4\omega - \omega_{\text{tr}} \right) \omega - a_{2} \omega \left( e^{-\tau} - 1 \right) - a_{3} \omega \left( e^{-3 \cdot \tau} - 1 \right) - a_{4} \omega \tau + \\ &+ a_{5} \left( e^{3\tau} - 1 - 3\tau \right) \left( \omega_{\text{tr}} - \omega \right)^{4} \left( 6\omega - \omega_{\text{tr}} \right) \omega + a_{6} \left( e^{6 \cdot \tau} - 6 \cdot \tau \right) \left( \omega_{\text{tr}} - \omega \right)^{3} \left( 3\omega - \omega_{\text{tr}} \right) \omega^{2} + \\ &+ \frac{a_{7} \omega}{1 - Z_{C} \omega} + \frac{a_{8} \omega^{2}}{\left( 1 - Z_{C} \omega \right)^{2}} + \frac{a_{9} \omega^{3}}{\left( 1 - Z_{C} \omega \right)^{3}} + \frac{a_{10} \omega^{4}}{\left( 1 - Z_{C} \omega \right)^{4}} \end{split}$$

где  $Z_{\rm C}$  — фактор сжимаемости в критической точке,  $\omega_{\rm tr} = \rho_{\rm tr}/\rho_{\rm C}$  — приведенная плотность жидкости в тройной точке. Уравнение содержит десять эмпирических подгоночных коэффициентов, которые приведены в таблице.

Уравнение для расчета энергии взаимодействия  $\Delta U(T, \rho)$ :

$$\Delta U = R \cdot T_{C} \cdot \left\{ -a_{1} \left( e^{\tau} - 1 \right) \left( \omega_{tr} - \omega \right)^{3} \omega - a_{2} \omega e^{-\tau} - 3 \cdot a_{3} \omega e^{-3 \cdot \tau} + a_{4} \omega - 3 \cdot a_{5} \left( e^{3\tau} - 1 \right) \left( \omega_{tr} - \omega \right)^{5} \omega + 6 \cdot a_{6} \left( e^{6 \cdot \tau} - 1 \right) \left( \omega_{tr} - \omega \right)^{4} \omega^{2} \right\}.$$

В расчетную формулу для энергии взаимодействия  $\Delta U$  в уравнения для расчета вязкости входят только шесть из десяти эмпирических коэффициентов, входящих в уравнение для фактора сжимаемости Z.

Таблица Константы единого уравнения состояния для аргона

$a_1$	1,34711·10 <sup>-2</sup>
$a_2$	2,10766·10 <sup>-1</sup>
$a_3$	$3,15121\cdot 10^{-1}$
$a_4$	1,76985
$a_5$	$6,79744\cdot10^{-6}$
$a_6$	$1,54205 \cdot 10^{-5}$
$a_7$	3,93766·10 <sup>-1</sup>
$a_8$	$8,22990 \cdot 10^{-3}$
$a_9$	$1,53144\cdot10^{-3}$
$a_{10}$	$-9,87187\cdot10^{-5}$
<i>R</i> , Дж/г⋅К	0,208133
$Z_{\rm C}$	0,289499
$\omega_{ m tr}$	2,645202

#### Список литературы

- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. Molecular theory of gases and liquids. New York: Wiley, 1954. 1219 p.
- Temperley H.N.V., Rowlinson J.S., Rushbrooke G.S. Physics of simple liquids. Amsterdam: North-Holland, 1968. 713 p.
- Фабелинский И.Л. О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости // Успехи физических наук. 1997. Т. 167, № 7. С. 721–733.
- **4.** Рабинович В.А., Вассерман А.А., Недоступ В.И., Векслер Л.С. Теплофизические свойства неона, аргона, криптона и ксенона. М.: Изд-во стандартов, 1976. 636 с.
- 5. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Из-во стандартов, 1975. 551 с.
- **6. Безверхий П.П, Мартынец В.Г., Станкус С.В.** Описание теплоемкости *C<sub>V</sub>* простых жидкостей с помощью термического уравнения состояния, включающего регулярную и масштабную части // Теплофизика высоких температур. 2015. Т. 53, № 3. С. 356–366.
- 7. Одинаев С., Абдурасулов А.А. Изучение закона соответственных состояний вязких свойств классических жидкостей // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51, № 4. С. 524–531.
- 8. Фокин Л.Р. О достоверности данных о теплофизических свойствах веществ. Три примера // Теплофизика высоких температур. 2015. Т.53. № 2. С. 212 220.
- Байдаков В.Г. Коэффициенты переноса вблизи границы термодинамической устойчивости // Теплофизика высоких температур. 2013. Т. 51, № 5. С. 692–696.
- Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon, and air // Intern. J. of Thermophysics. 2004. Vol. 25, No. 1. P. 21–69.
- 11. Каплун А.Б. Единое уравнение для коэффициента вязкости жидкости и газа // Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27, № 5. С. 884–888.
- Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Dependence of liquid and gas viscosity on the state parameters // High Temperature —
  High Pressure. 2001. Vol. 331. P. 365–369.
- Kaplun A.B., Meshalkin A.B. The calculation of middle-dense fluids viscosity // J. Mol. Liquid. 2005.Vol. 120. P. 103–105.
- **14. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.** Уравнение состояния плотных газов однокомпонентных систем // Докл. АН. 2003. Т. 392. С. 48–53.
- 15. Каплун А.Б. Единое уравнение для расчета коэффициента вязкости диоксида углерода // Тр. 14 Росс. конф. по теплофизическим свойствам веществ, Казань. 2014. Т. 1. С. 368–371.
- 16. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Малопараметрическое уравнение состояния для расчета термодинамических свойств веществ в жидком и газообразном состояниях // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 8. С. 1294–1300.
- **17.** Слюсарь В.П., Руденко Н.С., Третьяков И.С. Вязкость элементов нулевой группы на линии насыщения и под давлением до 5000 атм. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1973. Вып. 7. С. 50–70.

Статья поступила в редакцию 12 мая 2016 г., после доработки — 30 мая 2016 г.