

В. С. ВИХРЕНКО, Л. А. РОТТ, В. Б. НЕМЦОВ

## К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

Возможность представления кинетических коэффициентов через так называемые автокорреляционные функции предопределила некоторые успехи в статистической теории необратимых процессов.

Кирквудом было показано, что коэффициент трения отдельной молекулы в жидкости  $\xi$  может быть записан в виде интеграла от автокорреляционной функции [1]

$$\xi = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{K}(0) \mathbf{K}(t) \rangle dt, \quad (1)$$

где  $\mathbf{K}(t)$  — сила, действующая на избранную молекулу со стороны остальных молекул системы в момент времени  $t$ ;  $T$  — температура;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по статистическому ансамблю.

В свою очередь выражение (1) может быть представлено в виде

$$\xi = \frac{1}{3kT} \langle \mathbf{K}^2(0) \rangle \tau_q. \quad (2)$$

Здесь  $\tau_q$  — среднее время релаксации силы  $\mathbf{K}$ .

В работе [2] путем использования статистического метода условных распределений процедура усреднения была реализована до конечных результатов для простых неполярных жидкостей. Тогда

$$\xi = \frac{4\pi\tau_q}{3kTv} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'(r)]^2 \varphi(r) r^2 dr, \quad (3)$$

где  $\Phi(r)$  — межмолекулярный потенциал;  $\varphi(r)$  — статистическая функция распределения;  $v = \frac{V}{N}$  — молекулярный объем ( $N$  — число молекул,  $V$  — объем всей системы;  $\frac{4}{3} \pi r_0^3 = v$ );  $\tau_q = \sqrt{\frac{m}{3kT}} r_0$  ( $m$  — масса молекулы; для  $\tau_q$  используем тепловые оценки. В общем виде оно получено в работе [3]).

Переходя к модели Стокса, можно записать для коэффициента сдвиговой вязкости

$$\eta = \frac{\xi}{6\pi r_0}. \quad (4)$$

Общая теория построения тензора коэффициентов вязкости для произвольной однородной анизотропной среды в рамках классического

гиббсовского формализма без привлечения каких-либо дополнительных представлений развита в работе авторов [4].

Представляет интерес обобщить полученные ранее результаты на бинарные системы. На этом пути, как видно из дальнейшего, возникают и принципиальные затруднения.

Пусть конденсированная система, занимающая объем  $V$ , состоит из  $n_a$  частиц сорта  $a$  и  $n_b$  частиц сорта  $b$  ( $N = n_a + n_b$ ). Тогда коэффициент трения молекул разных сортов, как можно показать, определяется выражениями

$$\xi_a = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle K_{aa}(0) K_{aa}(t) + K_{ab}(0) K_{ab}(t) \rangle dt, \quad (5)$$

$$\xi_b = \frac{1}{3kT} \int_0^{\infty} \langle K_{ba}(0) K_{ba}(t) + K_{bb}(0) K_{bb}(t) \rangle dt.$$

Здесь  $K_{\alpha\beta}(t)$  — сила, действующая в момент времени  $t$  на молекулу сорта  $\alpha$  со стороны молекул сорта  $\beta$ . Вводя времена релаксации  $\tau_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = a, b$ ), перепишем (5) в виде

$$\xi_a = \frac{1}{3kT} [\tau_{aa} \langle K_{aa}^2 \rangle + \tau_{ab} \langle K_{ab}^2 \rangle], \quad (6)$$

$$\xi_b = \frac{1}{3kT} [\tau_{ba} \langle K_{ba}^2 \rangle + \tau_{bb} \langle K_{bb}^2 \rangle].$$

Переход к коэффициенту вязкости, как и в случае однокомпонентной системы, осуществим посредством привлечения модели Стокса. Однако коэффициент трения  $\xi$  сейчас должен определяться суммированием «парциальных» вкладов молекул разных сортов

$$\xi = N_a \xi_a + N_b \xi_b \left( N_\alpha = \frac{n_\alpha}{N}, \alpha = a, b \right). \quad (7)$$

Для конденсированных двойных сред времена релаксации могут быть определены статистически аналогично тому, как это было сделано для однокомпонентной системы [3]. При этом оказывается, что вместо четырех времен релаксации  $\tau_{\alpha\beta}$  можно пользоваться лишь двумя —  $\tau_a$  и  $\tau_b$ . Последние же в свою очередь могут быть определены из тепловых оценок

$$\tau_{aa} = \tau_{ab} = \tau_a = \sqrt{\frac{m_a}{3kT}} r_0; \quad \tau_{ba} = \tau_{bb} = \tau_b = \sqrt{\frac{m_b}{3kT}} r_0, \quad (8)$$

где  $m_\alpha$  — масса молекулы сорта  $\alpha$ .

Следует отметить, что в случае систем с малыми плотностями (в случае разреженных газов) предполагается, что [5]

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{1}{\tau_{aa}} + \frac{1}{\tau_{ab}}, \quad (9)$$

где  $\tau_{\alpha\alpha} \sim \sqrt{v_\alpha}/u_{\alpha\alpha}$ ,  $\tau_{\alpha\beta} \sim \sqrt{v_\beta}/u_{\alpha\beta}$ ;  $v_\alpha = V/n_\alpha$ ,  $v_\beta = V/n_\beta$ ;  $u_{\alpha\beta}$  — средняя относительная скорость молекул сортов  $\alpha$  и  $\beta$ .

Соотношения (9) не экстраполируются на конденсированные системы. Это находит свое физическое объяснение. Если плотность вещества достаточно мала, то механизм кинетических процессов определяется

характером бинарных соударений и естественно трансляционным движением молекул. Таким образом, времена релаксации  $\tau_{a\beta}$  будут определяться именно средними расстояниями между молекулами соответствующих сортов и их относительными скоростями. Механизмы релаксации между частицами только сорта  $a$  и между частицами сортов  $a$  и  $b$  будут действовать как бы «параллельно», в результате и появляется зависимость (9).

В противоположность сказанному выше в жидкости определяющим для кинетических процессов является кооперативное поведение частиц, и потому заведомо соотношение (9) не может иметь места.

Используя функции распределения для бинарных систем  $\varphi_2(\alpha, \beta)$  [6], запишем выражение для коэффициента трения, согласно (6), (7) и (8), в виде

$$\xi = \frac{4\pi}{3kTv} \left\{ N_a \tau_a \left[ N_a \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'_{aa}(r)]^2 \varphi_2(a, a) r^2 dr + N_b \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'_{ab}(r)]^2 \varphi_2(a, b) r^2 dr \right] + N_b \tau_b \left[ N_a \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'_{ba}(r)]^2 \varphi_2(b, a) r^2 dr + N_b \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'_{bb}(r)]^2 \varphi_2(b, b) r^2 dr \right] \right\}. \quad (10)$$

Здесь  $\Phi_{\alpha\beta}(r)$  — потенциал взаимодействия для молекул сортов  $\alpha$  и  $\beta$ , находящихся на расстоянии  $r$  друг от друга, а статистическая функция распределения  $\varphi_2(\alpha, \beta)$  определяет вероятность обнаружения частицы сорта  $\beta$  в произвольной молекулярной ячейке на расстоянии  $r$  от молекулы сорта  $\alpha$ , находящейся в центре избранной сферической ячейки при условии, что в остальных молекулярных ячейках находится по одной молекуле произвольного сорта.

В случае смеси изотопов можно положить

$$\Phi_{aa}(r) = \Phi_{ab}(r) = \Phi_{ba}(r) = \Phi_{bb}(r) = \Phi(r). \quad (11)$$

Функции распределения  $\varphi_2(\alpha, \beta)$  в этом случае в первом приближении на пограничной кривой можно аппроксимировать выражением [2]

$$\varphi_2(\alpha, \beta) = \varphi(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r < r_0 \\ \frac{r-r_0}{b-r_0} & r_0 \leq r \leq b, \\ 1 & r > b. \end{cases} \quad (12)$$

Здесь

$$b = \frac{3,31 \frac{\epsilon}{k} \sigma^4}{Tr_0^3};$$

$\epsilon$  и  $\sigma$  — параметры потенциала Леннарда—Джонса. С учетом принятых допущений (11) и (12) выражение для коэффициента трения в смеси изотопов принимает вид

$$\xi = \frac{4\pi(N_a \tau_a + N_b \tau_b)}{3kTv} \int_{r_0}^{\infty} [\Phi'(r)]^2 \varphi(r) r^2 dr. \quad (13)$$

Используя соотношения для времен релаксации (8) и выполняя интегрирование в (13), находим окончательно

$$\xi = 13,81 \frac{\frac{\epsilon}{k} \sigma^8}{r_0^9 \sqrt{T}} [N_a \sqrt{M_a} + N_b \sqrt{M_b}] \cdot 10^{-13} \text{ г} \cdot \text{сек}^{-1}. \quad (14)$$

Для общего интервала температур пограничных кривых чистых изотопов

$$\xi = N_a \left( \frac{v_a^{(0)}}{v} \right)^3 \xi_a^{(0)} + N_b \left( \frac{v_b^{(0)}}{v} \right)^3 \xi_b^{(0)}, \quad (15)$$

где  $v_a^{(0)}$  и  $v_b^{(0)}$  — молекулярные объемы чистых  $a$  и  $b$  компонентов при температуре смеси,  $\xi_a^{(0)} = 13,81 \frac{\varepsilon/k\sigma^8 \sqrt{M_a}}{r_a^9 \sqrt{T}} \cdot 10^{-13} \text{ э.сек}^{-1}$  и  $\xi_b^{(0)} = 13,81 \times \frac{\varepsilon/k\sigma^8 \sqrt{M_b}}{r_b^9 \sqrt{T}} \cdot 10^{-13} \text{ э.сек}^{-1}$  — коэффициенты трения соответственно в чистых  $a$  и  $b$  компонентах при температуре смеси. Здесь и в (18)  $\frac{\varepsilon}{k}$  и  $T$  в градусах,  $\sigma$  и  $r_0$  — в ангстремах,  $M_a$  и  $M_b$  — молекулярные веса.

Приняв линейную зависимость объема смеси от объемов компонентов при той же температуре

$$v = N_a v_a^{(0)} + N_b v_b^{(0)},$$

нетрудно показать, что отклонение коэффициента трения от аддитивности

$$\Delta \xi = \xi - (N_a \xi_a^{(0)} + N_b \xi_b^{(0)}) \quad (16)$$

имеет минимум (и, следовательно,  $\Delta \xi$  отрицательно) при выполнении неравенства

$$\gamma > \frac{\delta^2 + \delta + 1}{3}, \quad (17)$$

где  $\gamma = \xi_b^{(0)}/\xi_a^{(0)}$ ,  $\delta = v_a^{(0)}/v_b^{(0)}$  ( $b$  — более тяжелый компонент). Согласно [2],  $\gamma = (M_b/M_a)^{1/2} (v_a^{(0)}/v_b^{(0)})^3 = \delta^3 (M_b/M_a)^{1/2}$  и для изотопов, например водорода, неравенство (17) всегда выполняется довольно сильно. Таким образом, отклонение от аддитивности коэффициента трения, а следовательно, и коэффициента вязкости для бинарных смесей изотопов водорода отрицательное.

Вязкость смеси изотопов определяем, согласно (4) и (14):

$$\eta = 0,733 \frac{N_a \sqrt{M_a} + N_b \sqrt{M_b}}{\sqrt{T}} \frac{\varepsilon/k\sigma^8}{r_0^{10}} \cdot 10^{-5} \text{ э.см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (18)$$

или

$$\eta = N_a \left( \frac{v_a^{(0)}}{v} \right)^{10/3} \eta_a^{(0)} + N_b \left( \frac{v_b^{(0)}}{v} \right)^{10/3} \eta_b^{(0)}, \quad (19)$$

где  $\eta_a^{(0)}$  и  $\eta_b^{(0)}$  — вязкость чистых  $a$  и  $b$  компонентов при температуре раствора.

Выражения (14) и (18) можно использовать для всей пограничной кривой раствора, тогда как выражения (15) и (19) пригодны лишь в области выше тройной точки менее летучего компонента и ниже критической точки более летучего компонента.

Руденко и Конарева экспериментально исследовали отклонение вязкости изотопов водорода от аддитивности [7]. Ниже приведены результаты оценок отклонения вязкости от аддитивности, согласно формуле

$$\Delta \eta = \eta - \eta_{\text{адд}} = N_a \left[ \left( \frac{v_a^{(0)}}{v} \right)^{10/3} - 1 \right] \eta_a^{(0)} + N_b \left[ \left( \frac{v_b^{(0)}}{v} \right)^{10/3} - 1 \right] \eta_b^{(0)}, \quad (20)$$

для растворов изотопов водорода  $H_2$ —HD, HD—D<sub>2</sub> и  $H_2$ —D<sub>2</sub>. Отклонения от аддитивности  $|\Delta\eta|/\eta$  уменьшаются с возрастанием температуры и несимметричны относительно концентраций. Максимумы их сдвинуты в сторону малых концентраций более тяжелого компонента смеси. Все это соответствует экспериментальным данным.

Экспериментально полученные максимальные отклонения от аддитивности для растворов  $H_2$ —D<sub>2</sub>— $H_2$ —HD и HD—D<sub>2</sub> при  $T=18,8^\circ\text{K}$  и  $H_2$ —D<sub>2</sub> при  $T=20,4^\circ\text{K}$  соответственно равны 11,5%, 7,0; 5,1 и 10%; соответствующие теоретически значения 10,0%, 4,3; 3,0 и 9,3%.

При расчетах, согласно (20), для раствора  $H_2$ —D<sub>2</sub> учитывалось отклонение молярного объема смеси от аддитивности, согласно [8], а для растворов  $H_2$ —HD и HD—D<sub>2</sub> предполагалась принятая аддитивная зависимость.

### Summary

Representation of friction coefficient of a molecule by intermolecular forces autocorrelation function is generalized for binary mixtures. Shear viscosity of simple nonpolar liquids on the base of Stokes model is investigated. Shear viscosity coefficient deviation from additivity is considered. The results for hydrogen isotopes mixture are in agreement with experimental data.

### Литература

1. Kirkwood J. G. J. Chem. Phys., **14**, 180, 1946 (см. также обзор И. З. Фишер, УФН, **76**, вып. 3, 1962).
2. Ротт Л. А. Сб. «Применение ультразвуки к исследованию вещества», вып. 22. М., 1967.
3. Ротт Л. А. Укр. физ. ж., **12**, № 1, 1967.
4. Вихренко В. С., Немцов В. Б., Ротт Л. А. ПММ, **32**, 935, 1968.
5. Гуров К. П. Основания кинетической теории. М., 1966.
6. Вихренко В. С., Немцов В. Б., Ротт Л. А. «Весті АН БССР», сер. фіз.-мат. наук, № 1, 1969.
7. Руденко Н. С., Конарева В. Г. ЖФХ, **38**, 2700, 1964; ЖЭТФ, **49**, 448, 1965.
8. Григорьев В. Н., Руденко Н. С. ЖЭТФ, **40**, 757, 1961.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило в редакцию  
2.XII 1968