

Б 1086-69 Деп.

УДК 532.7

Э.Т.Брук-Левинсон, В.Б.Немцов, Л.А.Ротт

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ БИНАРНОЙ СМЕСИ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Москва

1969г.

29185

Доведение общих выражений для диэлектрической проницаемости, к которым приводят современные теории дипольной поляризации [1-3], до конкретных вычислений наталкивается на принципиальные затруднения, связанные с необходимостью выполнения процедуры статистического усреднения.

В работах [4,5] была показана возможность преодоления в известной мере этих трудностей применительно к чистым полярным жидкостям. При этом удалось, и это представляется весьма существенным, количественно оценить корреляционную зависимость между пространственными и угловыми переменными диполями (рассматривается система жестких диполей).

Представляет интерес обобщить указанные результаты на многокомпонентные и, в частности, двойные системы.

Здесь, как и в предыдущих работах, исходим из теории Фрёлиха [1], в которой общее выражение для диэлектрической проницаемости имеет вид:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi}{V} \frac{\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \frac{\langle M^2 \rangle}{kT}, \quad (1)$$

где V - объем сферического образца, выделенного в бесконечной однородной области диэлектрика, T - абсолютная температура, k - постоянная Больцмана, $\vec{M}$ - момент этого образца, равный сумме моментов отдельных диполей, а скобки $\langle \dots \rangle$ как раз и означают статистическое усреднение с помощью конфигурационной части гиббсовского распределения Φ_n ;

$$M^2 = \sum_{i,j=1}^{n_a} \vec{m}_a(q_i, \omega_i) \vec{m}_a(q_j, \omega_j) + 2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} \vec{m}_a(q_i, \omega_i) \vec{m}_b(q_j, \omega_j) + \sum_{i,j=1}^{n_b} \vec{m}_b(q_i, \omega_i) \vec{m}_b(q_j, \omega_j) \quad (2)$$

Число частиц в системе $n = n_a + n_b$; n_a, n_b - числа частиц сорта a и b соответственно; $\vec{m}_i$ - дипольный момент отдельной молекулы соответствующего сорта с пространственными координатами центра инерции q_i^α ($\alpha = 1, 2, 3$) и угловыми переменными ω_i (имеются в виду два угла ориентации θ и φ).

В работе [6] была предложена статистическая схема описания двойных систем, использующая условные распределения. Состояния системы описываются с помощью двух и трехиндексных коррелятивных функций, для которых получены определяющие уравнения. Так, функцией $F_{i1}^{(k)}(q, \omega, q', \omega')$ определяется плотность вероятности того, что в выбранной ячейке v_1 находится одна произвольная молекула сорта i ($i = a, b$) с координатами q, ω , а в ячейке v_2 - молекула сорта k ($k = a, b$) с координатами q', ω' , причем в остальных ячейках можно обнаружить не более как по одной частице. Указанным приближением (т.н. приближение F_{11}) здесь и ограничимся. Важным свойством функции распределения F_{11} является невозможность в общем случае разделения в ней пространственных и угловых переменных.

В дальнейшем используем вероятностное представление

$$F_{i1}^{(k)}(q, \omega, q', \omega') = \frac{N_i}{4\pi v} \varphi_{ik}(q, \omega, q', \omega') F_{i1}(q', \omega') \quad (3)$$

По самому смыслу функции $\varphi = F_{11}^{(1)}(q'/q)$ ее аргументы q и ω означают координаты произвольной фиксированной частицы ($q \in v_1$). В дальнейшем будем считать, что φ не зависит от концентрации.

Согласно исходному определению средний квадрат момента системы в приближении F_{11} равен

$$\begin{aligned} \langle M^2 \rangle = & \sum_P \int_{v_1, \omega_1} dq_1 d\omega_1 \dots \int_{v_n, \omega_n} \left\{ \sum_{i,j=1}^{n_a} \vec{m}_a(q_i, \omega_i) \vec{m}_a(q_j, \omega_j) + \right. \\ & \left. + \sum_{i,j=1}^{n_b} \vec{m}_b(q_i, \omega_i) \vec{m}_b(q_j, \omega_j) + 2 \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_b} \vec{m}_a(q_i, \omega_i) \vec{m}_b(q_j, \omega_j) \right\} \varphi_n dq_n d\omega_n \end{aligned} \quad (4)$$

Используя определение коррелятивной функции $F_{ii}^{(k)}(i, k=a, b)$, а также учитывая, что диполи жесткие, т.е.

$$\vec{m}_i(q, \omega) \vec{m}_k(q', \omega') = m_i m_k \cos \gamma, \quad (5)$$

где γ - угол между направлениями двух диполей и, кроме того, принимая, что для жидкости $F_{ii} \approx \frac{N_i}{4\pi V}$, перепишем (4) в виде

$$\langle M^2 \rangle = n [N_a^2 m_a^2 g_{aa} + N_b^2 m_b^2 g_{bb} + 2N_a N_b m_a m_b (g_{ab} - 1)], \quad (6)$$

где $N_i = \frac{n_i}{n}$ - молярная доля, а

$$g_{ik} = 1 + \frac{1}{4\pi V} \int_{V-V_i, \omega} \cos \gamma \, \epsilon_{ik} \, dq' d\omega' \quad (7)$$

есть корреляционный параметр, введенный Кирквудом, но определяемый им как

$$g = 1 + Z \overline{\cos \gamma} \quad (8)$$

Здесь Z - "число ближайших соседей" (координационное число); $\overline{\cos \gamma}$ - среднее значение косинуса угла между направлениями осей фиксированной молекулы и одной из "ближайших соседей".

Отметим, что в определении (7) в отличие от (8) число "ближайших соседей" учитывается автоматически через функцию распределения.

Диэлектрическая проницаемость чистого вещества выражается через корреляционный параметр как

$$\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{\epsilon} = \frac{4\pi m^2}{VKT} g \quad (9)$$

Учитывая (9), для диэлектрической проницаемости бинарной смеси ϵ_{ab} можно записать

$$\frac{(\epsilon_{ab} - 1)(2\epsilon_{ab} + 1)}{\epsilon_{ab}} = N_a^2 \frac{(\epsilon_a - 1)(2\epsilon_a + 1)}{\epsilon_a} + N_b^2 \frac{(\epsilon_b - 1)(2\epsilon_b + 1)}{\epsilon_b} + \frac{8\pi}{VKT} N_a N_b m_a m_b (g_{ab} - 1), \quad (10)$$

где ϵ_a, ϵ_b - диэлектрические постоянные чистых веществ при T и v

29/10/86

смеси.

Нетрудно указать обобщение выражения (10) на случай смеси, состоящей из K компонентов

$$\frac{(\epsilon_{см} - 1)(2\epsilon_{см} + 1)}{\epsilon_{см}} = \sum_{\alpha=1}^K N_{\alpha}^2 \frac{(\epsilon_{\alpha} - 1)(2\epsilon_{\alpha} + 1)}{\epsilon_{\alpha}} + \frac{4\pi}{v_K T} \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^K N_{\alpha} N_{\beta} m_{\alpha} m_{\beta} (g_{\alpha\beta} - 1) \quad (11)$$

В случае, когда $\epsilon_{\alpha} \gg 1$ (что справедливо для полярных жидкостей вдали от критической точки), выражение (11) упрощается и принимает вид

$$\epsilon_{см} = \sum_{\alpha=1}^K N_{\alpha}^2 \epsilon_{\alpha} + \frac{4\pi}{v_K T} \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^K N_{\alpha} N_{\beta} m_{\alpha} m_{\beta} (g_{\alpha\beta} - 1) \quad (12)$$

Для вычисления корреляционного параметра рассмотрим полярную систему с взаимодействием по потенциалу Штокмайера:

$$\begin{aligned} \phi(r, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2, \theta_3, \varphi_3) &= 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) + \frac{m^2}{\epsilon^3} u(\theta_i, \varphi_i) \\ u(\theta_i, \varphi_i) &= \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) - \\ &- 3(\cos \theta_2 \cos \theta_3 + \sin \theta_2 \sin \theta_3 \cos(\varphi_3 - \varphi_2))(\cos \theta_1 \cos \theta_3 + \\ &+ \sin \theta_1 \sin \theta_3 \cos(\varphi_3 - \varphi_1)) \end{aligned} \quad (13)$$

Углы обозначены на рисунке.

Для систем с точечным и дипольным взаимодействием было показано [4, 5, 7], что функция ψ может быть аппроксимирована следующим образом:

$$\psi = A \exp \left\{ - \frac{\phi(r+a)}{kT} \right\} \quad (14)$$

Здесь A - нормировочная постоянная, ϕ - межмолекулярный потенциал, a - малый параметр намного меньший интересующих значений r .

Выберем молекулярный объем V в виде сферы радиуса r_0 , причем так, чтобы положение центра инерции фиксированного диполя совпадало с центром ячейки. При фиксированных координатах ω

первого диниоля, т.е. $\theta_1 = \psi_1 = 0$ (см. рис.), угловая часть потенциала несколько упрощается и (7) примет вид

$$g_{ik} = 1 + \frac{1}{4\pi v} \int_{z_0}^{\infty} dz \int_0^{\pi} d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\psi_2 \int_0^{\pi} d\theta_3 \int_0^{2\pi} d\psi_3 \cos\theta_2 \sin\theta_2 \sin\theta_3 \times \\ \times z^2 \exp \left\{ -\frac{4\zeta_{ik}}{\kappa T} \left(\frac{\sigma_{ik}^{12}}{(z+a)^{12}} - \frac{\sigma_{ik}^6}{(z+a)^6} \right) \right\} \exp \left\{ -\frac{m_i m_k}{(z+a)^3 \kappa T} [\cos\theta_2 - \right. \\ \left. - 3 \cos\theta_3 (\cos\theta_2 \cos\theta_3 + \sin\theta_2 \sin\theta_3 \cos(\psi_3 - \psi_2))] \right\} \quad (15)$$

Для выполнения интегрирования по углам вторую экспоненту в выражении (15) разложим в ряд. Получающиеся при этом интегралы путем замены переменной $x = \left(\frac{\sigma}{z+a} \right)^6$ сводятся к вычисляемым интегралам вида [8]

$$\int_0^{\infty} \exp \{ -\beta x^2 + \gamma x \} x^{\nu-1} dx = (2\beta)^{-\frac{\nu}{2}} \Gamma(\nu) \exp \left(\frac{\gamma^2}{8\beta} \right) D_{-\nu} \left(-\frac{\gamma}{\sqrt{2\beta}} \right), \quad (16)$$

где $D_{-\nu}(z)$ - функция параболического цилиндра; а для интегралов типа

$$\int_{x_0}^{\infty} \exp \{ -\beta x^4 + \gamma x \} x^{\nu} dx, \quad (17)$$

где $x_0 = \left(\frac{\sigma}{z_0+a} \right)^6$, интегрированием по частям получается удобное асимптотическое выражение. Оценка показывает, что вклад (17) невелик по сравнению со вкладом (16) и им можно пренебречь.

Возвращаясь к (15) отметим, что в результате разложения второй экспоненты под знаком интеграла появляются множители вида $\frac{z^2}{(z+a)^n}$. Записывая $z^2 = (z+a)^2 - 2az - a^2$, каждый из интегралов ряда сводим к трем интегралам, причем два из них пропорциональны a и a^2 , где

$$a = \sigma \sqrt[6]{2} - \sqrt[3]{v}$$

Так как $\frac{a}{\sigma} \ll 1$, то членами, пропорциональными $\frac{a}{\sigma}$ и более высоким степеням, можно пренебречь. Фактически в принятом приб-

лижении знание конкретного значения параметра a и не требуется.

Окончательно, с учетом первых шести членов разложения, можно записать

$$g_{ik} = 1 + \frac{m_i^3 m_k^3 10^{-2}}{\sum_{ik}^3 \sigma_{ik}^6 v} \left\{ 2,47 T^{*-5/2} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) \left[1 + \Phi\left(\frac{1}{\sqrt{T^*}}\right)\right] - \right. \\ \left. - 3,45 \cdot 10^{-2} \left(\frac{m_i m_k}{\sum_{ik}^3 \sigma_{ik}^3}\right)^2 T^{*-4} \left[\sqrt{\frac{\pi}{T^*}} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) \left[1 + \Phi\left(\frac{1}{\sqrt{T^*}}\right)\right] + 1\right] \right\} \quad (18)$$

Здесь $T^* = \frac{\kappa T}{\sum_{ik}^3}$, $\Phi(x)$ - интеграл вероятности.

В случае наличия в смеси неполярного компонента ($m_b = 0$), из (II) следует

$$\frac{(\epsilon_{см} - 1)(2\epsilon_{см} + 1)}{\epsilon_{см}} = N_a^2 \frac{(\epsilon_a - 1)(2\epsilon_a + 1)}{\epsilon_a} \quad (19)$$

Вводя обозначение

$$C = N_a^2 \frac{(\epsilon_a - 1)(2\epsilon_a + 1)}{\epsilon_a}, \quad (20)$$

можем окончательно записать для диэлектрической постоянной смеси:

$$\epsilon_{см} = \frac{1+C}{4} + \sqrt{\left(\frac{1+C}{4}\right)^2 + \frac{1}{2}} \quad (21)$$

Проверим формулу (21) на примере смеси $CH_3COCH_3 - CS_2$. Параметры потенциала Штокмайера для полярного ацетона $b = 3,76 \text{ \AA}$ и $\sum/k = 520^\circ K$, а дипольный момент $m = 2,74 \text{ Д}$. CS_2 неполярный компонент смеси. В принятой модели диэлектрическая постоянная любого чистого неполярного вещества постоянная и равна единице.

Ниже в таблице приведены результаты вычисления диэлектрической проницаемости смеси в зависимости от мольной доли CS_2 (6 - компонента). Для сравнения приведены экспериментальные данные из работы [9].

Т а б л и ц а
Диэлектрическая проницаемость смеси
эцетон - сероуглерод

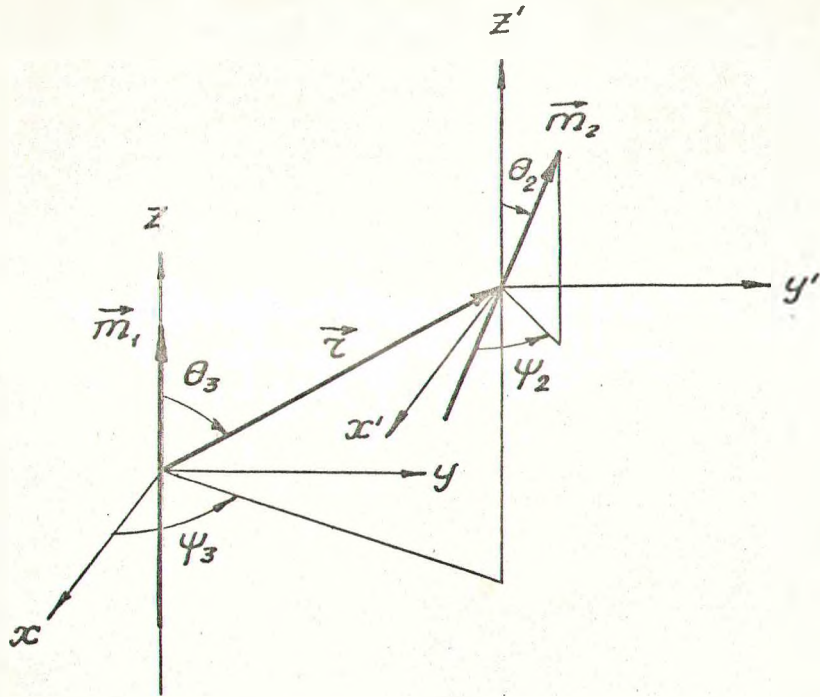
<i>N</i> _в	$\epsilon_{\text{выч}}$	$\epsilon_{\text{эксп}}$	<i>N</i> _в	$\epsilon_{\text{выч}}$	$\epsilon_{\text{эксп}}$
0	34,35	20,9	0,515	9,79	11,33
0,1	29,4	19,13	0,608	9,4	9,56
0,16	26,6	18,04	0,725	5,6	7,32
0,197	25,2	17,41	0,808	4,2	5,8
0,31	20,4	15,26	0,909	1,85	4,1
0,416	16,27	13,18	1	1	2,64

Учитывая принятую модель жестких диполей, можно полагать, что статистическое рассмотрение позволяет в главном уяснить механизм дипольной поляризации смеси. Это особенно видно на выявленной роли корреляционной зависимости между пространственными и угловыми координатами частиц, которая быстро увеличивается с понижением температуры. Если пренебречь указанной корреляционной зависимостью, т.е. считать, что распределение угловых координат диполя не зависит от направления вектора $\vec{r}$ в междипольном потенциале, то расхождение между вычисленными и экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости достигает почти целого порядка (при более низких температурах).

Тогда выражение для параметра g_{ik} при отсутствии указанной выше корреляции имеет вид

$$g_{ik} = 1 + \frac{\pi}{9} \frac{m_i m_k}{T^* \sum_{i,k} v} \left\{ 4 \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) + \frac{2\sqrt{\pi}}{5} \left(\frac{m_i m_k}{\sum_{i,k} \sigma_{ik}^3} \right)^2 T^{*-3/2} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \phi\left(\frac{1}{\sqrt{T^*}}\right) \right] - \frac{1}{35} \left(\frac{m_i m_k}{\sum_{i,k} \sigma_{ik}^3} \right)^4 T^{*-3} \left[\sqrt{\frac{\pi}{T^*}} \exp\left(\frac{1}{T^*}\right) \left[1 + \phi\left(\frac{1}{\sqrt{T^*}}\right) \right] + 1 \right] \right\} \quad (22)$$

Наличие в действительности сильной корреляционной связи приводит к понижению диэлектрической проницаемости. Это и отражает статистические особенности в микроструктуре жидкости.



Л и т е р а т у р а

1. Фрёлих Г., Теория диэлектриков, ИЛ, М., 1962.
2. F. Harris, B. Alder, J. Chem. Phys. , 22, 1806 (1954).
3. A.D. Buckingham, Proc. Roy. Soc. , A38, 235 (1956).
4. Э.Т.Брук-Левинсон, В.Б.Немцов, Л.А.Ротт, ЖФХ (в печати).
5. Л.А.Ротт, В.Б.Немцов, Э.Т.Брук-Левинсон, ДАН БССР (в печати).
6. Л.А.Ротт, ЖФХ, 32, 2845, 1958.
7. В.С.Вихренко, В.Б.Немцов, Л.А.Ротт, Тепло-и массообмен, т.7, Физические параметры тепло-и массопереноса, стр.470, изд. Наука и техника, Минск, 1968.
8. И.С.Градштейн, И.М.Рымик, Таблицы интегралов, рядов, сумм и произведений, М., 1962.
9. Henri Loiseleur. Contribution a l'étude des systèmes binaires liquides. Thèses. Lion, 1965.

Печатается в соответствии с постановлением Президиума Академии Наук СССР № 830 от 6 октября 1961 г.

В печать 07.10/3 69

Тир. 22

Цена 65 коп.

Зак. 29186

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ
Люберцы, Октябрьский пр. 403