

Z Katedry Fizyki Ogólnej Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UMCS
Kierownik: doc. dr Armin Teske

Stanisław SZPIKOWSKI

**Wyznaczanie stałych potencjału wodoru, dwutlenku węgla
i mieszaniny $H_2 - CO_2$**

**Определение постоянных потенциала интермолекулярных сил
водорода, двуокиси углерода и смеси $H_2 - CO_2$**

**Determination of the Potential Parameters of H_2 , CO_2 and $H_2 - CO_2$
Mixture**

I. WSTĘP

Potencjały sił międzycząsteczkowych, jakie są obecnie brane pod uwagę, mają wszystkie wspólną cechę: są potencjałami o symetrii kulistej. Założenie symetrii kulistej jest przybliżeniem i to dla cząsteczek, które takiej symetrii wyraźnie nie wykazują — dość grubym, spowodowanym brakiem opracowań zjawisk przepływu dla potencjałów niesymetrycznych, wobec znacznych trudności zarówno zasadniczych, jak i rachunkowych.

Aczkolwiek już przy bardzo uproszczonym potraktowaniu cząsteczek jako sztywnych, sprężystych kulek otrzymuje się pewne teoretyczne rezultaty, to jednak dopiero potencjały międzycząsteczkowe typu Lennarda-Jonesa, czy Buckingham'a zastosowane w teorii kinetycznej gazów w sposób dużo pełniejszy ujmują dane doświadczalne.

Przeprowadzone w tej pracy rachunki opierają się na dwóch typach potencjału Lennarda-Jonesa i na zmodyfikowanym potencjale Buckingham'a:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^8 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right] \quad 1$$

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad 2$$

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha'}} \left\{ \frac{6}{\alpha'} \exp \left[\alpha' \left(1 - \frac{6}{\alpha'} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \quad 3$$

gdzie ε = minimum energii potencjalnej, r = odległość dwóch cząsteczek, r_o = odległość cząsteczek, dla której $\varphi(r_o) = 0$, r_m = odległość cząsteczek, dla której $\varphi(r_m) = \varepsilon$, α' = dodatkowy parametr określający stromość krzywej potencjału sił odpychających*).

Zmodyfikowany potencjał Buckinghama zawiera pewną niedogodną osobliwość. Oto dla $r \rightarrow 0$, $\varphi(r) \rightarrow -\infty$, a zatem przy odpowiednio małym r_{\max} , $\varphi(r)$ osiąga maksimum, a następnie maleje. Analiza jednak wykazuje, że r_{\max} jest tak małe, że nie wchodzi w rachubę przy zwykłych zderzeniach cząsteczek. Możemy więc przyjąć słuszność wzoru 3 dla $r > r_{\max}$, zaś $\varphi(r) = \infty$ dla $r < r_{\max}$.

Stałe ε , r_o , r_m , α' są określane osobno dla każdego gazu. Natomiast w przypadku zderzeń cząsteczek dwóch składników gazowych I i II, przyjmuje się taki sam kształt krzywej potencjału z odpowiednimi stałymi ε_{12} , $(r_o)_{12}$, $(r_m)_{12}$, α'_{12} .

Stałe r_o i r_m są zależne. Z przyrównania pochodnej potencjału do zera można prosto wyliczyć stosunek tych stałych (tab. 1).

Tab. 1. Stosunek odległości r_o , dla której $\varphi(r_o) = 0$ (tzn. odległości przy zderzeniu o bardzo małej prędkości początkowej) do odległości r_m dla której $\varphi(r_m)$ osiąga minimum

Charakter potencjału	$\frac{r_o}{r_m}$
Lennard Jones (8,4)	0,8409
„ „ (12,6)	0,8909
Buckingham $\alpha' = 12$	0,8761
„ $\alpha' = 13$	0,8832
„ $\alpha' = 14$	0,8891
„ $\alpha' = 15$	0,8942

II. STAŁE POTENCJAŁU WODORU I DWUTLENKU WĘGLA

W ostatecznych wyrażeniach na współczynniki gazowe (przewodnictwa cieplnego, lepkości, dyfuzji i termodyfuzji), otrzymanych z teorii przy założeniu odpowiedniego oddziaływania międzycząsteczkowego występują stałe potencjału ε , r_o , r_m , α' , o których była wyżej mowa. W związku z tym zarysowują się dwa kierunki postępowania w zależności od wytkniętego celu. Po pierwsze, mając z doświadczenia określone wartości

*) Stała termodyfuzji α jest zupełnie inną wielkością, niż parametr α' występujący w potencjale Buckinghama.

danego współczynnika gazowego w danym przedziale temperatur można przez porównanie z teorią, tak wyznaczyć stałe potencjału, by zgodność teorii z doświadczeniem była jak najlepsza. Po drugie, mając już określone stałe potencjału można je wykorzystać przy teoretycznym wyliczaniu mierzonych w doświadczeniu współczynników gazowych.

Celem tej pracy jest określenie stałych ε , r_0 , a' , przy czym stałe te dla wodoru i dwutlenku węgla (oddzielnie) określane będą z zależności lepkości tych gazów od temperatury, zaś dla mieszaniny H₂ — CO₂ z zależności stałej termodyfuzji α od temperatury. Przy wyznaczaniu tych stałych w przypadku wodoru i dwutlenku węgla zastosowałem oryginalną metodę liczenia, natomiast w przypadku mieszaniny tych gazów oparłem się na metodzie B. N. Sriwastawa i K. P. Sriwastawa (1).

Wzór na lepkość jednorodnego gazu według Chapmana (2) jest następujący:

$$\eta = \frac{5}{8} \cdot \frac{kT}{\Omega^{(2)}(2)} \quad 4$$

gdzie k = stała Boltzmana, T = temperatura bezwzględna, $\Omega^{(2)}(2)$ = tzw. całka zderzeń Chapmana (2).

Przy opracowaniu poszczególnych przypadków potencjału różni autorzy wprowadzali swoiste oznaczenia, różniące się między sobą i między oznaczeniami wprowadzonymi pierwotnie przez Chapmana.

Rozpatrzmy kolejno poszczególne przypadki.

1. Potencjał Lennarda — Jonesa (8,4)

Dokładna jego forma została wprowadzona przez piszącego w analogii do tej formy, jaką użyli Hirschfelder, Bird i Spotz (3):

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^8 - \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right]$$

R. C. Jones (4) wprowadza za Enskogiem całkę zderzeń $\Omega^{(2,7)}$, wiążącą się z całką Chapmana $\Omega^{(2)}(2)$ następującą zależnością:

$$\Omega^{(2)}(2) = \frac{4}{3} r_0^2 \left[\frac{4kT\varepsilon}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{4}} \Omega^{(2,7)} \quad 5$$

gdzie μ jest masą zredukowaną $\frac{m \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ (dla gazu jednorodnego $\mu = \frac{m}{2}$).

Zatem wzór 4 na lepkość dla jednorodnego gazu po uwzględnieniu 5, przyjmie postać

$$\eta = \frac{15}{64} \cdot \frac{\left(\frac{kT}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}}{r_0^2 \Omega^{(2,7)}} \quad 6$$

Wzoru powyższego nigdzie w literaturze nie spotkałem.

2. Potencjał Lennarda — Jonesa (12, 6)

Hirschfelder, Bird i Spotz (3) przy opracowywaniu tego przypadku wprowadzili jeszcze inną całkę zderzeń $W^{(1)}(n)$, która wiąże się z całką zderzeń Chapmana zależnością

$$\Omega^{(1)}(n) = r_0^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} W^{(1)}(n)$$

Po uwzględnieniu, że $\mu = \frac{m}{2}$ otrzymamy

$$\Omega^{(2)}(2) = 2r_0^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}} W^{(2)}(2)$$

a więc

$$\eta = \frac{5}{16} \cdot \frac{\left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}}{r_0^2 W^{(2)}(2)}$$

7

Wzór ten podają Hirschfelder, Bird i Spotz w swojej pracy.

3. Zmodyfikowany potencjał Buckingham a

E. Mason (5), który opracował teorię tego przypadku, wprowadził całkę zderzeń, którą oznaczył $\Omega^{*(1,n)}(T^*)$. Jest to po prostu całka zderzeń Chapmana podzielona przez wartość tej całki przy założeniu, że cząsteczki zachowują się jak sprężyste, sztywne kulki.

Przy użyciu tej całki zderzeń wzór na lepkość jednorodnego gazu, jak podaje Mason, wyraża się następująco:

$$\eta = \frac{5}{16} \cdot \left(\frac{MR T}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{N_0 r_m^2 \Omega^{*(2,2)}(T^*)}$$

M = masa cząsteczkowa gazu, R = stała gazowa, N_0 = liczba Avogadro,

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}$$

Wprowadzając stałą Boltzmana, otrzymuje się

$$\eta = \frac{5}{16} \cdot \frac{\left(\frac{mkT}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}}{r_m^2 \Omega^{*(2,2)}(T^*)}$$

Tabele wartości całki zderzeń podane są u Masona jednak nie dla $\Omega^{*(2,2)}(T^*)$, lecz dla $Z^{(2,2)} = \left[T^* \left(1 - \frac{6}{\alpha'} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \Omega^{*(2,2)}(T^*)$

Zatem

$$\eta = \frac{5}{16} \cdot \frac{T \left(\frac{mk}{\pi k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{6}{\alpha'} \right)^{\frac{1}{2}}}{r_m^2 Z^{(2,2)}}$$

8

W tej pracy rozważane będą dwa krańcowe przypadki związane z potencjałem Buckingham'a dla $\alpha' = 12$ i dla $\alpha' = 15$ (Mason podaje wartości całek zderzeń $Z^{(2,2)}$ dla $\alpha' = 12, 13, 14$ i 15).

$$\text{Wówczas} \quad \eta_{\alpha' = 12} = \frac{5}{16} \cdot \frac{T \left(\frac{mk}{2\pi \frac{\varepsilon}{k}} \right)^{\frac{1}{2}}}{r_m^2 Z^{(2,2)}} \quad 9$$

$$\eta_{\alpha' = 15} = \frac{5}{16} \cdot \frac{T \left(\frac{3mk}{5\pi \frac{\varepsilon}{k}} \right)^{\frac{1}{2}}}{r_m^2 Z^{(2,2)}} \quad 10$$

We wszystkich omawianych wyżej przypadkach potencjału wartości całek zderzeń $\Omega^{(2,7)}$, $W^{(2,2)}$, $Z^{(2,2)}$ zostały podane nie w zależności od T , lecz od $T^* = \frac{T}{\frac{\varepsilon}{k}}$ (R. C. Jones podaje w zależności od $^{1/2}(T^*)^{1/2}$). Z drugiej

strony we wszystkich wzorach występuje średnica cząsteczek r_0 (lub r_m). Powstaje więc problem, jak dobrać najlepiej tę parę parametrów: $\frac{\varepsilon}{k}$ i r_0 , by zgodność wyliczonych wartości współczynnika lepkości η w porównaniu z doświadczeniem była najlepsza.

Jeżeli wykreślić krzywe $\eta_{\text{dośw.}} = \eta(T)$ oraz $\eta_{\text{teor.}} = A\eta(T^*)$, to okazuje się, że są to krzywe monotoniczne rosnące, tak że trudno znaleźć przynajmniej dwa punkty odpowiadające sobie na obu krzywych. Natomiast w przypadku wykreślenia krzywych $f_1(T) = \frac{\eta_{\text{dośw.}}}{T}$ oraz $f_2(T^*) = A \frac{\eta_{\text{teor.}}}{T^*}$ (A — pewna stała), obie krzywe wykazują charakterystyczne maksima. Jeżeli te maksima zachodzą dla T_0 oraz T_0^* , to z ich odpowiedniości na obu krzywych otrzymamy

$$\frac{\varepsilon}{k} = \frac{T_0}{T_0^*} \quad 11$$

Oczywiście, możnaby podać szereg innych działań tego typu, prowadzących do wyszukiwania punktów odpowiadających sobie na obu krzywych. Dlatego też otrzymana w ten sposób wartość $\frac{\varepsilon}{k}$ była uważana za orientacyjną (choć w przypadku potencjału (12,6) była zupełnie dokładna).

Zanim przejdę do omówienia dalszego postępowania, wypiszę dokładne postaci funkcji $f_2(T^*)$ dla poszczególnych przypadków potencjału.

$$\text{Przypadek (8,4)} \quad f_2(T^*) = \frac{64r_0^2}{15 \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{mk}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\eta_{\text{teor.}}}{T^*} = \frac{1}{(T^*)^{1/4} \Omega^{(2,7)}} \quad 12$$

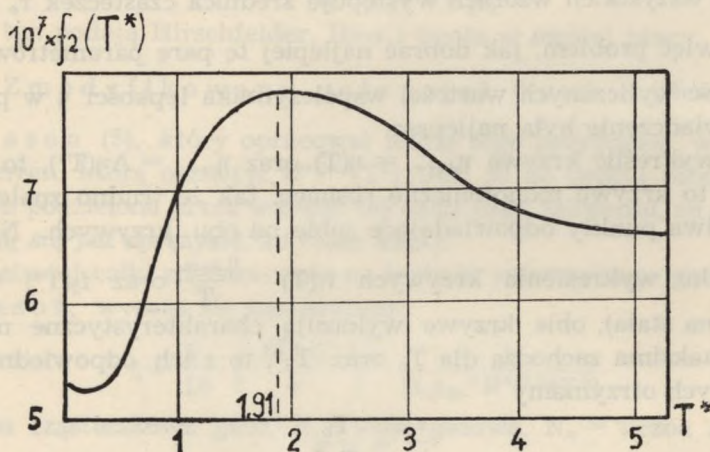
$$\text{Przypadek (12,6)} \quad f_2(T^*) = \frac{16r_0^2}{5 \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{mk}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\eta_{\text{teor.}}}{T^*} = \frac{1}{(T^*)^{1/2} W^{(2)}(2)} \quad 13$$

Przypadek (exp. 6)

$$\alpha' = 12: \quad f_2(T^*) = \frac{16r_m^2}{5 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{mk}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\eta^{\text{teor.}}}{T^*} = \frac{1}{Z_{\alpha'=12}^{(2,2)}} \quad 14$$

$$\alpha' = 15: \quad f_2(T^*) = \frac{16r_m^2}{5 \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{mk}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{\eta^{\text{teor.}}}{T^*} = \frac{1}{Z_{\alpha'=15}^{(2,2)}} \quad 15$$

Stałe przy funkcjach $f_2(T^*)$ zostały dobrane tak, by te funkcje można było określić dla temperatur, w zakresie których podawane są odpowiednie całki zderzeń. Z przytoczonych wzorów 12—15 widać, że kształt tych funkcji nie zależy od rodzaju gazu. Odpowiednie wykresy podane są na rys. 1—4. Natomiast wykresy funkcji $f_1(T) = \frac{\eta^{\text{dośw.}}}{T}$ oddzielnie dla H_2 i dla



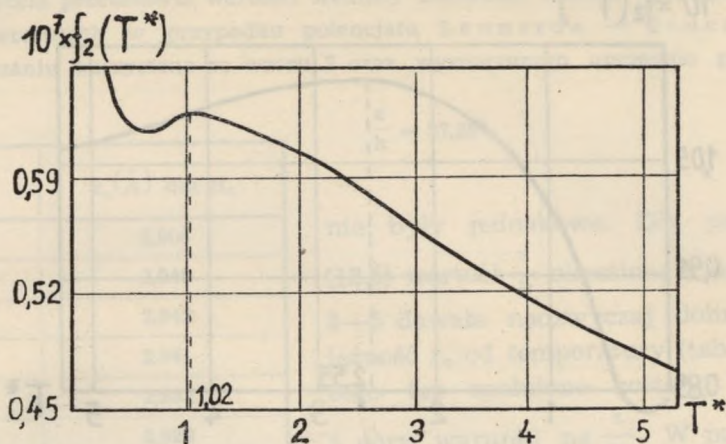
Rys. 1. Zależność funkcji $f_2(T^*) = A \cdot \frac{\eta^{\text{teor.}}}{T^*}$ od $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ dla przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6)

CO_2 zostały umieszczone na rys. 5 i 6. Do tych ostatnich wykresów użyto średnich wartości współczynników lepkości z pomiarów dokonanych przez różnych autorów (6).

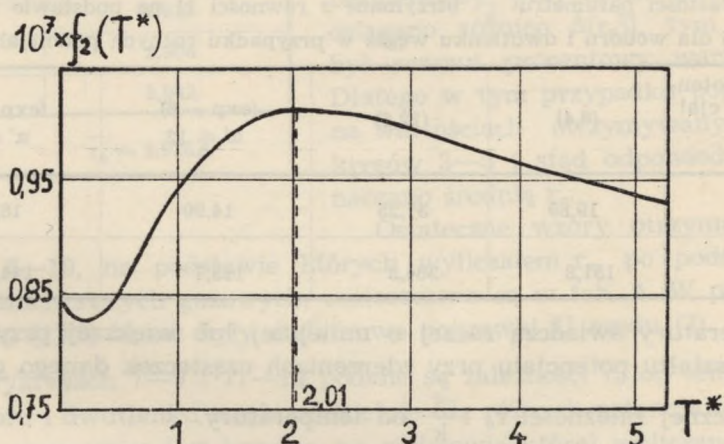
Na podstawie zależności 11 otrzymano orientacyjne dane stosunków $\frac{\varepsilon}{k}$ dla H_2 i CO_2 .

Wyniki umieszczono w tabeli 2.

Na podstawie danych $\frac{\varepsilon}{k}$ dla danego gazu przy danym potencjale sił międzycząsteczkowych można ze wzorów 6—8 obliczyć r_0 lub r_m , jeżeli za η weźmie się odpowiednie wartości doświadczalne. Wyliczenia takie wykonałem dla różnych temperatur w zakresie od $100^\circ K$ do $1200^\circ K$ (śred-

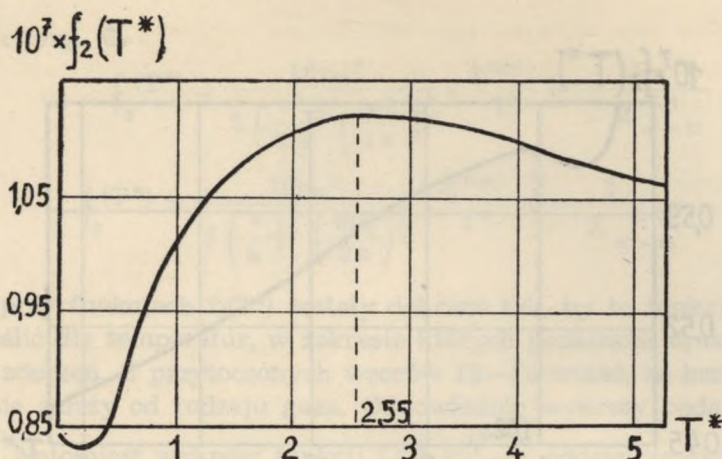


Rys. 2. Zależność funkcji $f_2(T^*) = A \cdot \frac{\eta_{\text{teor.}}}{T^*}$ od $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ dla przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (8,4)



Rys. 3. Zależność funkcji $f_2(T^*) = A \cdot \frac{\eta_{\text{teor.}}}{T^*}$ od $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$ dla przypadku potencjału Buckingham'a przy parametrze $\alpha' = 12$

nio biorąc). Otrzymałem na ogół różniące się w pewnym stopniu wartości na r_0 lub r_m w zależności tylko od temperatury. Oczywiście, zarówno r_0 jak i $\frac{\epsilon}{k}$ mogą się zmieniać wraz z temperaturą. Ale we wszystkich rozważaniach prowadzących do określenia całek zderzeń, ze względu na i tak skomplikowane rachunki przyjmowano te wielkości za stałe. Dlatego też różnice w otrzymywanych wartościach r_0 (czy r_m) w zależności



Rys. 4. Zależność funkcji $f_2(T^*) = A \cdot \frac{\eta_{\text{teor.}}}{T^*}$ od $T^* = \frac{kT}{\varepsilon}$ dla przypadku potencjału

Buckingham'a przy parametrze $\alpha' = 15$

Tab. 2. Wartości parametru $\frac{\varepsilon}{k}$ otrzymane z równości 11 na podstawie wykresów 1—6 dla wodoru i dwutlenku węgla w przypadku różnych potencjałów

Potencjał \ Gaz	(8,4)	(12,6)	(exp — 6) $\alpha' = 12$	(exp — 6) $\alpha' = 15$
H ₂	19,89	37,25	14,90	18,89
CO ₂	151,8	284,3	113,7	144,1

od temperatury świadczą raczej o mniejszej lub większej przydatności danego kształtu potencjału przy zderzeniach cząsteczek danego gazu, niż o teoretycznej zależności r_0 i $\frac{\varepsilon}{k}$ od temperatury.

Powyzsze stwierdzenie wziąłem za punkt wyjścia przy wyznaczaniu dokładnych wartości r_0 i $\frac{\varepsilon}{k}$. Mianowicie takie wartości dla danego gazu i przy danym potencjale uważałem za najwłaściwsze, przy których pomocy wyliczone wartości r_0 jak najmniej zmieniają się wraz z temperaturą. Średnie wartości r_0 dla takiego przypadku dawały jednocześnie średnicę cząsteczki H₂ lub CO₂.

W ten sposób zostały określone stałe $\frac{\varepsilon}{k}$ oraz r_0 dla H₂ w przypadku potencjału (8,4), oraz dla CO₂ w przypadku wszystkich rozważanych potencjałów. Natomiast stałe $\frac{\varepsilon}{k}$ dla H₂ w przypadku potencjału (12,6) i (exp-6) określono bezpośrednio z wykresów 2—5, chociaż powody tego

Tab. 3. Tabela przedstawia wartości średnicy cząsteczki wodoru wyliczone w różnych temperaturach w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6). Przy wyliczaniu korzystano ze wzoru 7 oraz wyznaczonego uprzednio parametru

$$\frac{\varepsilon}{k} = 37,25^\circ$$

T° K	r ₀ (Å) dla H ₂
100	2,906
200	2,940
300	2,942
400	2,941
500	2,939
600	2,929
700	2,925
800	2,923
900	2,917
1000	2,913
1100	2,906
1200	2,942
$\bar{r}_0 = 2,926\text{Å}$	

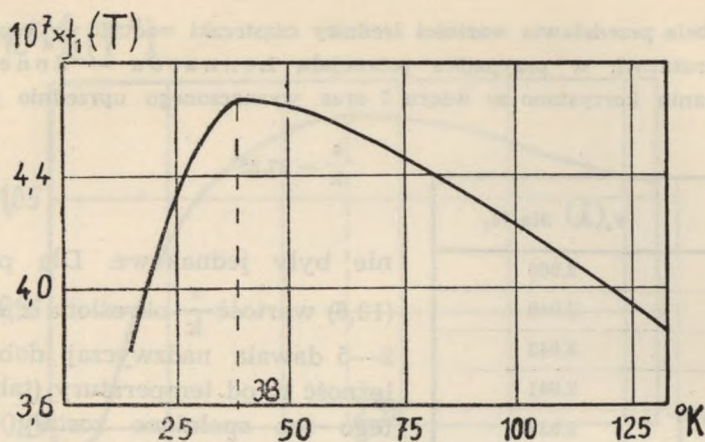
nie były jednakowe. Dla potencjału (12,6) wartość $\frac{\varepsilon}{k}$ określona z wykresów 2—5 dawała nadzwyczaj dobrą niezależność r₀ od temperatury (tab. 3), dlatego też spełnione zostały nałożone z góry warunki na $\frac{\varepsilon}{k}$. W przypadku potencjału (exp-6) dla różnych wartości $\frac{\varepsilon}{k}$ otrzymywano różne zależności r₀ od temperatury, przy czym im mniejsze osiągnano różnice $\Delta(r_0^2)$, tym większy był rozrzut procentowy wartości r₀². Dlatego w tym przypadku porzeczano na wartościach otrzymywanych z wykresów 3—5 i stąd odpowiednio wyznaczano średnią r₀.

Ostateczne wzory otrzymane z zależności 6—10, na podstawie których wyliczałem r₀, po podstawieniu odpowiednich stałych gazowych, umieszczone są w tab. 4. W przypadku potencjału (12,6) brane były dodatkowo poprawki II rzędu (3).

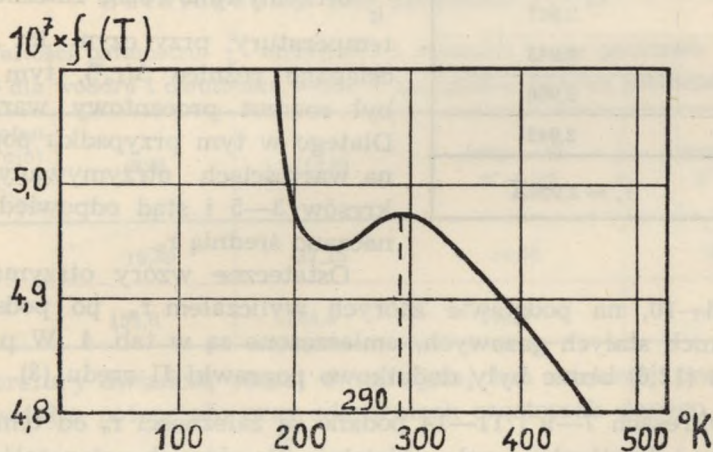
Na wykresach 7—9 i 11—14 podane są zależności r₀ od temperatury dla wodoru i dwutlenku węgla oddzielnie dla różnych potencjałów. Grubszą linią zaznaczona jest krzywa, na podstawie której wyliczano średnie wartości r₀. Natomiast na wykresach 10 i 15 zebrano uzyskane wyniki. Dzięki tej samej skali wykresy te pokazują, w jakich przypadkach potencjałów wykreślone krzywe spełniają najlepiej nałożony warunek niezależności od temperatury.

W tab. 5 umieszczono ostateczne wartości $\frac{\varepsilon}{k}$ i r₀.

Warto zaznaczyć, że na wykresach zostały przedstawione zależności r₀², a nie r₀, od temperatury dlatego, że do wzoru na współczynnik lepkości η wchodzi właśnie kwadrat średnicy cząsteczki. Zatem odchylenia krzywych przedstawionych na wykresach od prostej poziomej wyrażają jed-



Rys. 5. Zależność funkcji $f_1(T) = \frac{\eta^{\text{dośw.}}}{T}$ od temperatury dla wodoru

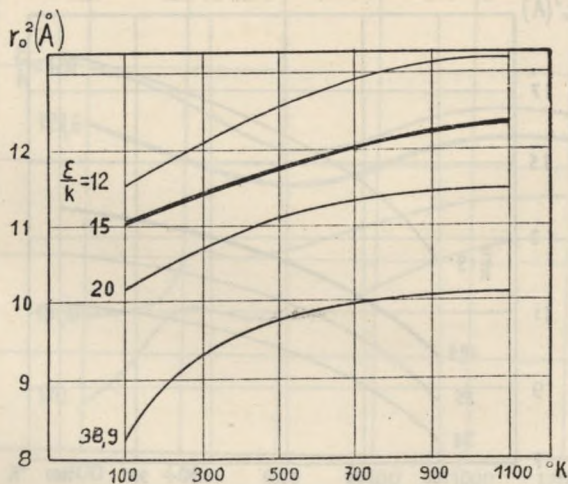


Rys. 6. Zależność funkcji $f_1(T) = \frac{\eta^{\text{dośw.}}}{T}$ od temperatury dla dwutlenku węgla

nocześnie odchylenia wyliczonych na drodze teoretycznej wartości współczynnika lepkości (dla odpowiednio ustalonych $\frac{\epsilon}{k}$ i r_0) od odpowiednich wartości doświadczalnych. Dlatego też zgodność z doświadczeniem przy obliczaniu współczynnika lepkości jest najlepsza dla takiego przypadku potencjału i przy takich wartościach $\frac{\epsilon}{k}$ i r_0 , dla którego odpowiedni wykres zależności r_0^2 od temperatury jak najmniej odchyła się od linii poziomej.

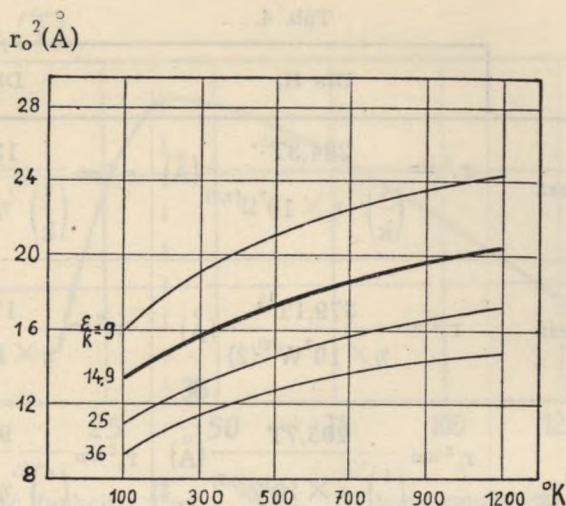
Tab. 4.

	Dla H ₂	Dla CO ₂
Potencjał Lennarda — Jonesa (8,4)	$r_o^2 = \frac{284,3T^{3/4}}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1/2} \eta \times 10^7 \Omega^{(2,7)}} (\text{Å})$	$r_o^2 = \frac{1328T^{3/4}}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1/2} \eta \times 10^7 \Omega^{(2,7)}} (\text{Å})$
Potencjał Lennarda — Jonesa (12,6)	$r_o^2 = \frac{379,1T^{1/2}}{\eta \times 10^7 W^{(2)}(2)} (\text{Å})$	$r_o^2 = \frac{1771T^{1/2}}{\eta \times 10^7 W^{(2)}(2)} (\text{Å})$
Potencjał Buckingham (exp,6) $\alpha' = 12$	$r_o^2 = \frac{205,7T}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1/2} \eta \times 10^7 Z^{(2,2)}} (\text{Å})$	$r_o^2 = \frac{961,0T}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1/2} \eta \times 10^7 Z^{(2,2)}} (\text{Å})$
Potencjał Buckingham (exp,6) $\alpha' = 15$	$r_o^2 = \frac{225,2T}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1/2} \eta \times 10^7 Z^{(2,2)}} (\text{Å})$	$r_o^2 = \frac{1053T}{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)^{1/2} \eta \times 10^7 Z^{(2,2)}} (\text{Å})$

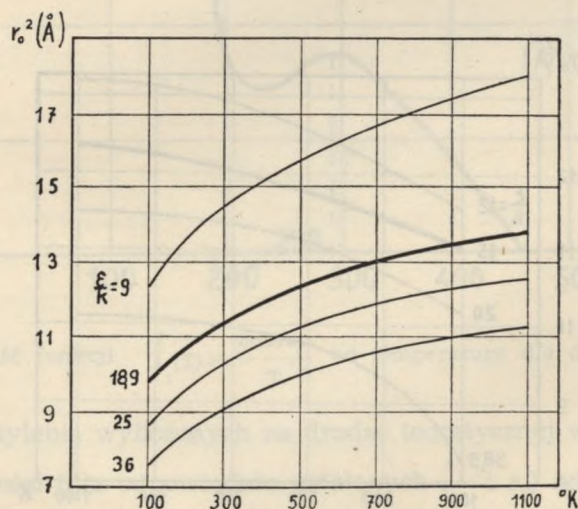


Rys. 7. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki wodoru od temperatury dla różnych wartości $\frac{\varepsilon}{k}$ w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (8,4).

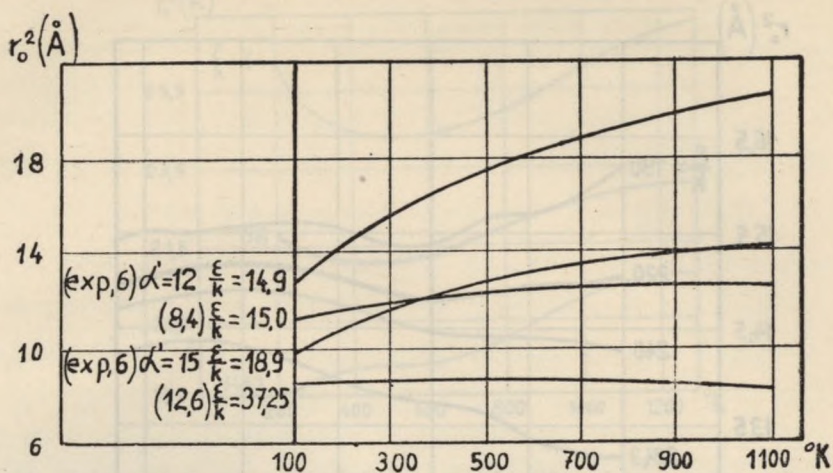
Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



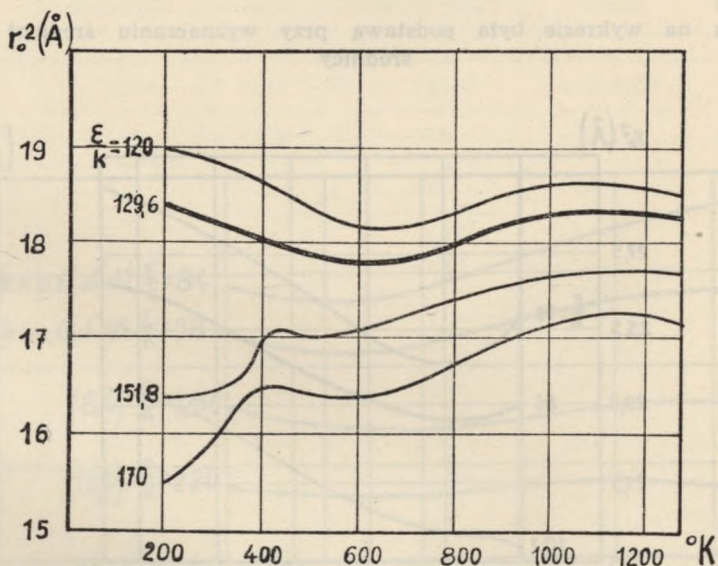
Rys. 8. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki wodoru od temperatury dla różnych wartości $\frac{\epsilon}{k}$ w przypadku potencjału Buckingham'a $\alpha' = 12$. Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



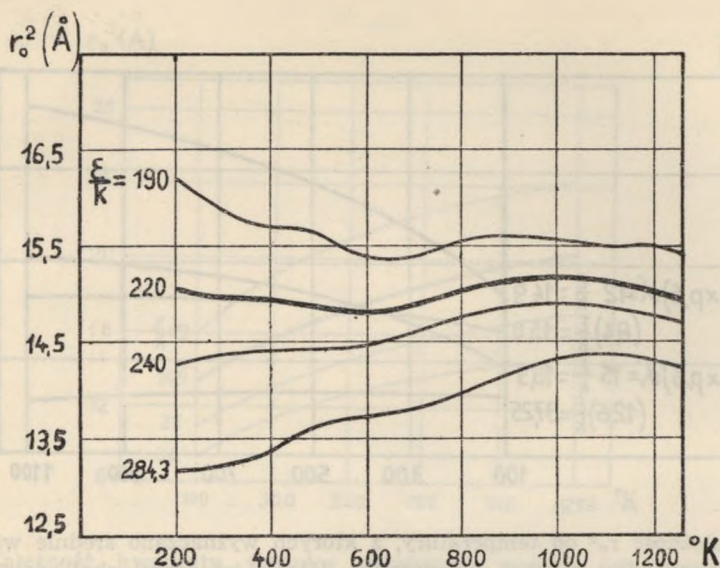
Rys. 9. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki wodoru od temperatury dla różnych wartości $\frac{\epsilon}{k}$ w przypadku potencjału Buckingham'a $\alpha' = 15$. Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



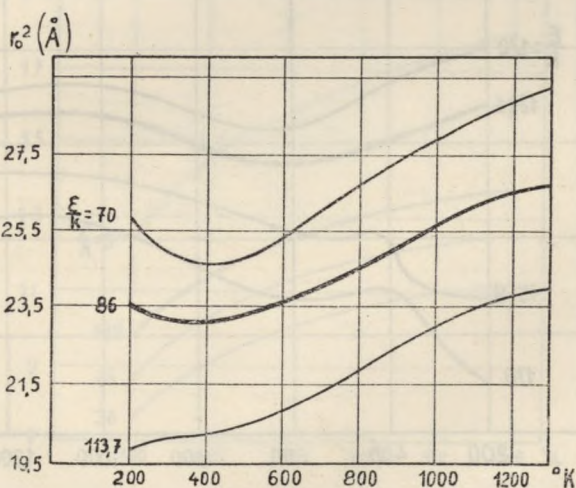
Rys. 10. Zależność r_0^2 od temperatury, z których wyznaczano średnie wartości r_0 wodoru w przypadku różnych potencjałów. Użycie tej samej skali daje wyraźną miarę porównawczą tych zależności



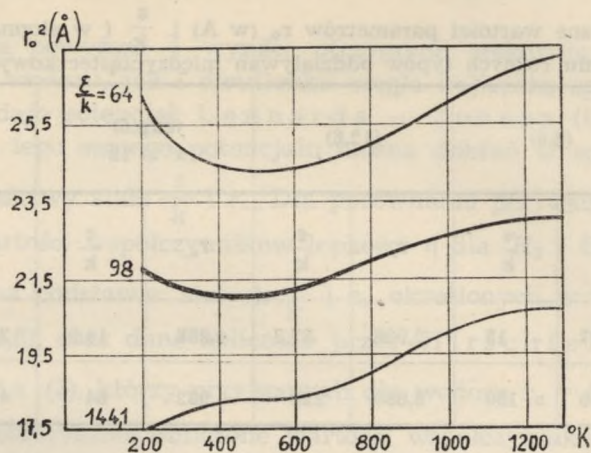
Rys. 11. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki CO₂ od temperatury dla różnych wartości $\frac{\epsilon}{k}$ w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (8,4). Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



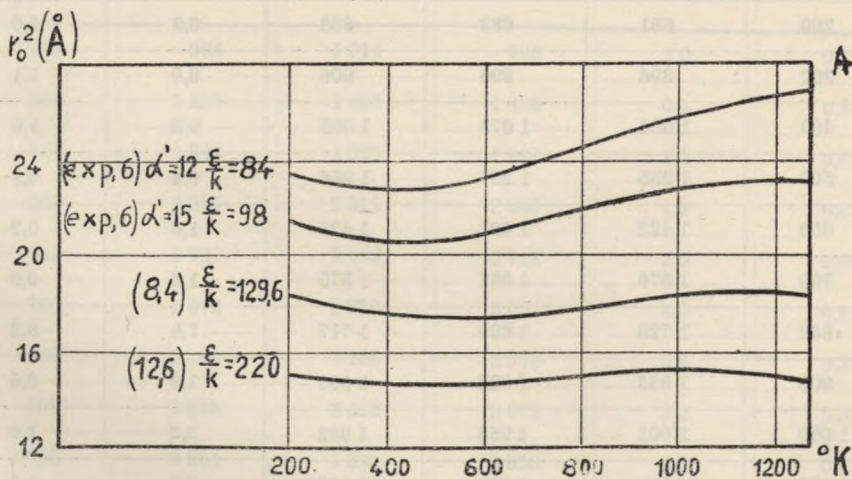
Rys. 12. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki CO_2 od temperatury dla różnych wartości $\frac{\epsilon}{k}$ w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6). Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



Rys. 13. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki CO_2 od temperatury dla różnych wartości $\frac{\epsilon}{k}$ w przypadku potencjału Buckingham'a $\alpha' = 12$. Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



Rys. 14. Zależność kwadratu średnicy cząsteczki CO₂ od temperatury dla różnych wartości $\frac{\epsilon}{k}$ w przypadku potencjału Buckingham'a $\alpha' = 15$. Zależność wyróżniona na wykresie była podstawą przy wyznaczaniu średniej wartości średnicy



Rys. 15. Zależności r_0^2 od temperatury, z których wyznaczano średnie wartości r_0 dla CO₂ w przypadku różnych potencjałów. Użycie tej samej skali daje wyraźną miarę porównawczą tych zależności

Tab. 5. Ostateczne wartości parametrów r_0 (w Å) i $\frac{\epsilon}{k}$ (w stopniach) przy założeniu różnych typów oddziaływań międzycząsteczkowych

Potencjał Gaz	(8,4)		(12,6)		(exp,6) $\alpha' = 12$		(exp,6) $\alpha' = 15$	
	r_0	$\frac{\epsilon}{k}$	r_0	$\frac{\epsilon}{k}$	r_0	$\frac{\epsilon}{k}$	r_0	$\frac{\epsilon}{k}$
H ₂	3,197	15	2,926	37,3	4,288	14,9	3,541	18,9
CO ₂	4,260	130	3,880	220	4,982	84	4,801	98

Tab. 6. Porównanie danych doświadczalnych z wyliczonymi współczynnika lepkości wodoru w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6). W kolumnie III podane są wyliczenia Hirschfelder, Bird i Spatz'a przy parametrach $r_0 = 2,968$ Å, $\frac{\epsilon}{k} = 33,3^\circ$, zaś w kolumnie IV wyliczenia dokonane w niniejszej pracy na podstawie stałych $r_0 = 2,926$ Å, $\frac{\epsilon}{k} = 37,3^\circ$

T°K	η dośw.	η teor. HBS	η teor.	$(\Delta\eta)\%$ HBS	$(\Delta\eta)\%$
100	421	416	415	1,2	1,5
200	681	683	688	0,3	1,0
300	896	896	906	0,0	1,1
400	1 084	1 073	1 095	0,3	1,0
500	1 255	1 237	1 266	0,4	0,9
600	1 422	1 407	1 425	1,0	0,2
700	1 576	1 552	1 575	1,6	0,0
800	1 720	1 689	1 717	1,5	0,2
900	1 863	1 829	1 852	1,8	0,6
1 000	2 002	1 958	1 982	2,2	1,0
1 100	2 137	2 085	2 108	2,5	1,3
1 200	2 205	2 205	2 220	0,0	0,7
R a z e m				12,8	9,5

Rozważania powyższe i wyniki otrzymane wskazują, że zarówno w przypadku wodoru, jak i dwutlenku węgla najlepszą zgodność z doświadczeniem daje potencjał Lennarda — Jonesa (12,6). Niemniej na podstawie tego samego potencjału można dobrać w sposób bardziej lub mniej właściwy stałe $\frac{\varepsilon}{k}$ i r_0 . Dla porównania przytoczyłem w tabelach 6 i 7 wartości współczynników lepkości η dla H₂ i CO₂ wyliczone przeze mnie na podstawie stałych $\frac{\varepsilon}{k}$ i r_0 określonych w tej pracy dla potencjału (12,6), oraz dane obliczone przez Hirschfeldera, Birda i Spotza (3), którzy przyjmowali dla wodoru $r_0 = 2,968 \text{ \AA}$, $\frac{\varepsilon}{k} = 190^\circ$. Te teoretycznie obliczone wartości współczynnika η porównane są z danymi doświadczalnymi. W kolumnie piątej tabel 6 i 7 podałem odchylenia procentowe od wartości doświadczalnych, danych, wyliczo-

Tab. 7. Porównanie danych doświadczalnych z wyliczonymi współczynnikami lepkości dwutlenku węgla w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6). W kolumnie III podane są wyliczenia Hirschfelder, Bird i Spotza przy parametrach $r_0 = 3,996 \text{ \AA}$, $\frac{\varepsilon}{k} = 190^\circ$, zaś w kolumnie IV wyliczenia dokonane w tej pracy na podstawie stałych $r_0 = 3,880 \text{ \AA}$, $\frac{\varepsilon}{k} = 220^\circ$.

T°K	η dośw.	η teor HSB	η teor	$(\Delta\eta)\%$ HSB	$(\eta\Delta)\%$
200	994	1 014	998	2,0	0,4
300	1 493	1 495	1 488	0,1	0,3
400	1 944	1 922	1 935	1,1	0,6
500	2 354	2 311	2 340	1,9	0,6
600	2 737	2 659	2 711	2,9	0,9
700	3 076	2 982	3 051	3,0	0,8
800	3 380	3 286	3 370	2,8	0,3
900	3 693	3 573	3 672	2,2	0,5
1 000	3 924	3 339	3 953	2,2	0,9
1 100	4 200	4 100	4 231	2,4	0,7
1 200	4 468	4 349	4 491	2,4	0,5
1 300	4 749	4 595	4 748	3,2	0,0
R a z e m				26,2	6,5

nych przez wymienionych wyżej autorów, zaś w kolumnie szóstej tych tabel takie same odchylenia procentowe współczynnika lepkości η wyliczonego przeze mnie.

Jak widać z przytoczonych tabel otrzymałem dużo lepszą zgodność z danymi doświadczalnymi, szczególnie w przypadku dwutlenku węgla.

III. STAŁE POTENCJAŁU MIESZANINY $H_2 - CO_2$

Parametr $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ dla mieszaniny $H_2 - CO_2$ wyliczałem z zależności stałej dyfuzji termicznej α od temperatury. Stała dyfuzji termicznej (która bynajmniej stałą nie jest), związana jest ze współczynnikiem dyfuzji termicznej D_T i współczynnikiem dyfuzji zwykłej D_{12} zależnością

$$\alpha = \frac{D_T}{x_1 x_2 D_{12}}$$

gdzie x_1 i x_2 oznaczają koncentracje dwóch dyfundujących składników gazowych.

Pierwsze przybliżenie stałej α w oznaczeniach Chapmana jest

$$\alpha = 5(C-1)g \quad 16$$

gdzie

$$C = \frac{2\Omega_{12}^{(1)}(2)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)} \quad 17$$

$$g = \frac{x_1 S_1 - x_2 S_2}{x_1^2 Q_1 + x_2^2 Q_2 + x_1 x_2 Q_{12}} \quad 18$$

$$S_1 = M_1 E_1 - 4A M_1 M_2 - 3M_2(M_2 - M_1)$$

$$Q_1 = E_1[6M_2^2 + (5 - 4B)M_1^2 + 8M_1 M_2 A]$$

$$Q_{12} = 3(M_1 - M_2)^2(5 - 4B) + 4M_1 M_2 A(11 - 4B) + 2E_1 E_2$$

$$A = \frac{\Omega_{12}^{(1)}(2)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)}$$

$$B = \frac{5\Omega_{12}^{(1)}(2) - \Omega_{12}^{(1)}(3)}{5\Omega_{12}^{(1)}(1)}$$

$$E_1 = \frac{\Omega_1^{(2)}(2)}{5M_2 \Omega_{12}^{(1)}(1)}$$

$$E_2 = \frac{\Omega_2^{(2)}(2)}{5M_1 \Omega_{12}^{(1)}(1)}$$

$$M_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

$$M_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

} 19

S₂, oraz Q₂ powstają z S₁ i Q₁ przez zamianę wskaźników 1 na 2 i odwrotnie.

Wskaźniki 1, 2 przy całkach zderzeń Ω oznaczają, że dana całka obliczana jest dla przypadku zderzeń dwóch różnych cząsteczek mieszaniny gazowej, bądź też jednego tylko rodzaju.

Czynnik g we wzorze 18 prawie nie zależy od temperatury. Przykładowo, w tab. 8 podałem wyliczone wartości tego czynnika w zakresie

Tab. 8. Wartości współczynnika g (wzór 18) obliczone przykładowo na podstawie potencjału Lennarda — Jonesa (8,4). Tabela pokazuje, że praktycznie

wielkość g nie zależy od temperatury, co zostało wyzyskane przy obliczeniu $\frac{\epsilon_{12}}{k}$

dla mieszaniny H₂ — CO₂

T°K	200	250	300	400	500	600
g	0,545	0,535	0,531	0,527	0,525	0,527

temperatur 200°K — 600°K dla potencjału Lennarda — Jonesa (8,4).

Po zlogarytmowaniu wzoru 16 otrzymamy

$$\log \alpha = \log[5(C - 1)] + \log(g)$$

natomiast logarytmowanie zależności $T = T^* \frac{\epsilon_{12}}{k}$ daje

$$\log T = \log T^* + \log \frac{\epsilon_{12}}{k}$$

Jeżeli teraz wykreślimy dwie zależności

$$1. \quad f_1(\log T^*) = \log[5(C - 1)] \quad 20$$

na podstawie danych tablicowych dla danego potencjału,

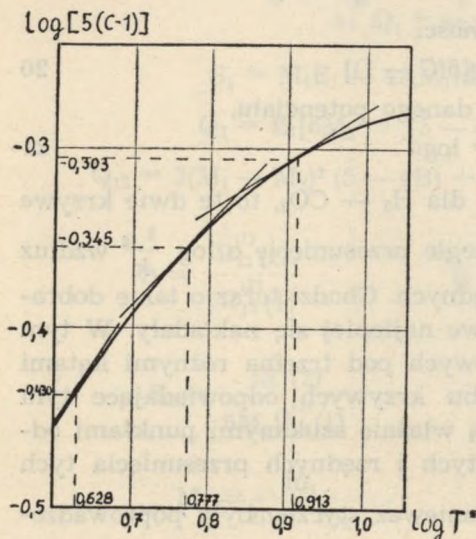
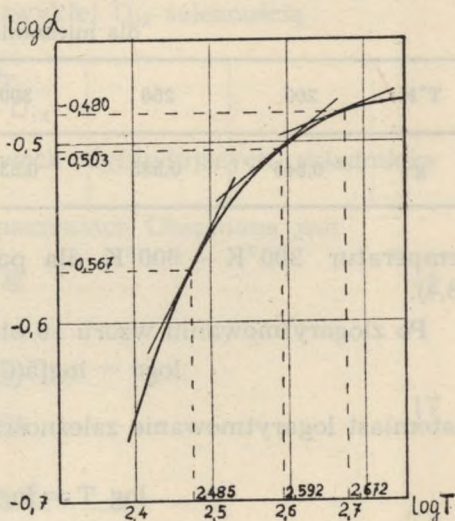
$$\text{oraz } 2. \quad f_2(\log T) = \log \alpha \quad 21$$

na podstawie danych doświadczalnych dla H₂ — CO₂, to te dwie krzywe powstają jedna z drugiej przez równoległe przesunięcie o $\log \frac{\epsilon_{12}}{k}$ wzdłuż osi odciętych i o $\log(g)$ wzdłuż osi rzędnych. Chodzi teraz o takie dobranie punktów odpowiedniości, by krzywe najlepiej się nakładały. W tym celu wykreślono styczne do obu krzywych pod trzema różnymi kątami (rys. 16—20). Punkty styczności na obu krzywych odpowiadające tym samym kątom nachylenia stycznych są właśnie szukanymi punktami odpowiedniości. Odczytane na osi odciętych i rzędnych przesunięcia tych punktów wyznazają $\log \frac{\epsilon_{12}}{k}$ i $\log(g)$. Ponieważ styczne były poprowadzo-

ne pod trzema różnymi kątami, przeto ostateczne wartości $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ i g są otrzymane jako średnie z trzech wyliczeń.

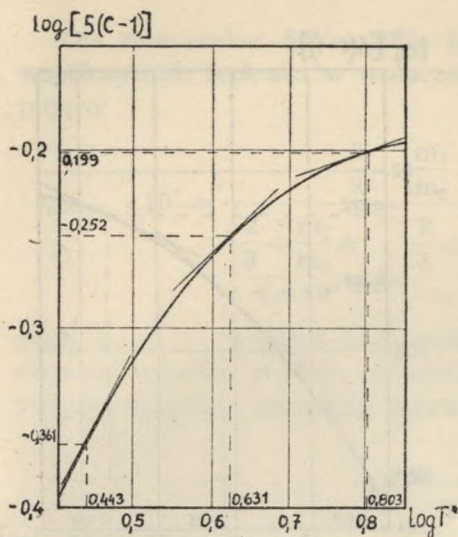
Jeśli chodzi o wykreślenie krzywych teoretycznych (wzór 20) na podstawie różnych przypadków potencjału, to zadanie rachunkowe w stosunku do wyliczania współczynnika lepkości było nieco ułatwione. Do wielkości C , którą należało wyliczać, wchodzi stosunek dwóch całek (wzór 17). I chociaż te całki zderzeń mają różne postaci w zależności od założonego potencjału, to jednak przy dzieleniu zostaje zredukowany stały czynnik, o który się różnią w stosunku do całek zderzeń w oznaczeniu Chapmana. Z tego względu określenie wielkości C podane we wzo-

Rys. 16. Logarytmiczny wykres zależności doświadczalnych wartości stałej dyfuzji termicznej α od temperatury (wzór 21). Na wykresie wyrysowano trzy styczne nachylone pod kątami, których tangensy kolejno wynoszą $\frac{1}{2}$, 1, 2. Punkty styczności były porównywane z odpowiednimi punktami krzywych teoretycznych



tg α	$\frac{1}{2}$	1	2	średnia
g	0,730	0,695	0,665	0,695
$\frac{\varepsilon}{k}$	72,0	65,3	57,4	64,9

Rys. 17. Wykres funkcji (wzór 20) obliczonej przy założeniu potencjału Lenarda — Jonesa (8,4). Punkty styczności w porównaniu z odpowiednimi punktami krzywej doświadczłej (rys. 16) pozwalają na wyliczenie $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ (wyniki zamieszczono w tabelce przy wykresie)

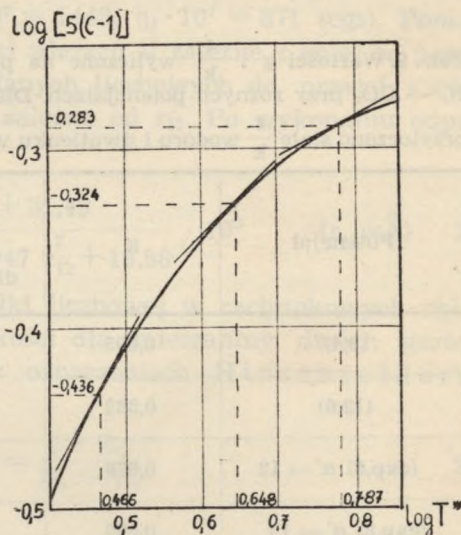


tg α	$\frac{1}{2}$	1	2	średnia
g	0,662	0,561	0,524	0,582
$\frac{\varepsilon}{k}$	110,1	91,4	74,0	91,8

Rys. 18. Wykres funkcji (wzór 20) obliczanej przy założeniu potencjału Lenarda — Jonesa (8,4). Punkty styczności w porównaniu z odpowiednimi punktami krzywej doświadczalnej (rys. 16) pozwalają na wyliczenie $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ (wyniki zamieszczono w tabelce przy wykresie)

tg α	$\frac{1}{2}$	1	2	średnia
g	0,740	0,662	0,635	0,679
$\frac{\varepsilon}{k}$	104,5	87,9	76,7	89,7

Rys. 19. Wykres funkcji (wzór 20) obliczanej przy założeniu potencjału Buckingham'a $\alpha' = 12$. Punkty styczności w porównaniu z odpowiednimi punktami krzywej doświadczalnej (rys. 16) pozwalają na wyliczenie $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ (wyniki zamieszczono w tabelce przy wykresie)

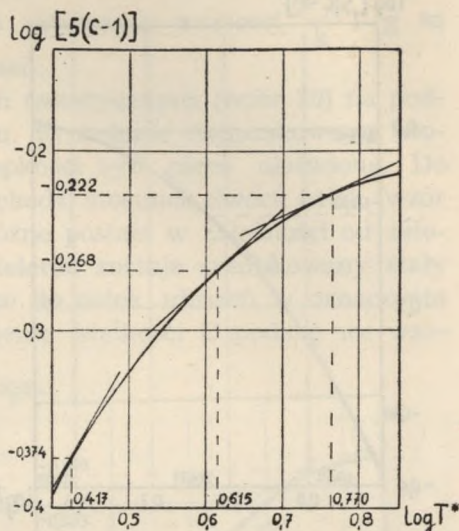


rze 24 nie zmienia się bez względu na to, jakie z omawianych typów całek zderzeń doń wstawić. W cytowanej już pracy Hirschfelder, Bird i Spotz'a podane są wyliczone wartości wielkości C w zależności od temperatury, a Mason podaje tabelę wartości $C^* = \frac{5}{6}C$.

W tab. 9 podane są wartości g i $\frac{\varepsilon}{k}$ otrzymane z wyliczeń przeprowadzonych na podstawie wykresów 16—19 przy różnych potencjałach międzycząsteczkowych.

tg α	$1/2$	1	2	średnia
g	0,552	0,582	0,641	0,592
$\frac{\varepsilon}{k}$	116,9	94,8	79,6	97,1

Rys. 20. Wykres funkcji (wzór 20) obliczonej przy założeniu potencjału Buckingham'a $\alpha' = 15$. Punkty styczności w porównaniu z odpowiednimi punktami krzywej doświadczalnej (rys. 16) pozwalają na wyliczenie $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ (wyniki zamieszczone w tabelce przy wykresie)



Tab. 9. Wartości g i $\frac{\varepsilon}{k}$ wyliczone na podstawie wykresów 16—20 dla mieszaniny $H_2 - CO_2$ przy różnych potencjałach. Dla porównania w kolumnie czwartej i piątej przytoczono stałe $\frac{\varepsilon}{k}$ wodoru i dwutlenku węgla wyznaczone ze współczynnika lepkości

Potencjał	g	$\frac{\varepsilon}{k}$	$\frac{\varepsilon}{k}$	$\frac{\varepsilon}{k}$
		dla CO_2-H_2	dla H_2	dla CO_2
(8,4)	0,695	64,9	15,0	130
(12,6)	0,582	91,8	37,3	220
(exp,6) $\alpha' = 12$	0,679	89,7	14,9	84
(exp,6) $\alpha' = 15$	0,592	97,1	18,9	98

Ostatnia wielkość, jaka pozostała do określenia, to stała r_{12} mieszaniny $H_2 - CO_2$ (w pierwszym przybliżeniu jest to średnia arytmetyczna średnic obu cząsteczek). Skorzystamy znowu z doświadczalnie wyznaczonego współczynnika lepkości (7), tylko tym razem dla mieszaniny $H_2 - CO_2$. Ze względu na znaczną komplikację rachunków ograniczę się do wyznaczenia stałej r_{12} w przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6), który, jak wykazały wyżej przeprowadzone rozważania i obliczenia, jest najbardziej odpowiedni w rozważanych przypadkach.

Dla mieszaniny 50⁰/₀—50⁰/₀ (stosunki cząsteczkowe) dwóch gazów współczynnik lepkości w oznaczenia Chapmana wyraża się następująco:

$$\eta_{\text{miesz.}} \times 10^7 = \frac{\frac{8}{3} + \left(\frac{m_1}{m_2} + \frac{m_2}{m_1}\right) A + \frac{E}{2\eta_{11}} + \frac{E}{2\eta_{22}} - 2A}{\frac{2}{3} + \frac{m_1}{m_2} A + \frac{2}{3} + \frac{m_2}{m_1} A + \frac{E}{2\eta_{11}\eta_{22} \times 10^7} + \frac{4A(m_1 + m_2)^2}{3E m_1 m_2 \times 10^7}} \quad 22$$

gdzie $\eta_{\text{miesz.}}$ — współczynnik lepkości mieszaniny gazowej, η_1 — współczynnik lepkości jednego składnika gazowego (CO₂), η_2 — współczynnik lepkości drugiego składnika gazowego (H₂),

$$E = \frac{kT}{8M_1 M_2 \Omega_{12}^{(1)}} \quad 21$$

Porównania z doświadczeniem dokonałem dla temperatury T = 291°K. Wówczas $\eta_{\text{miesz.}} \cdot 10^7 = 1453$, $\eta_1 \cdot 10^7 = 1448$, $\eta_2 \cdot 10^7 = 871$ (cgs). Ponieważ do oznaczeń A i E wchodzi całki zderzeń Ω zależne z kolei od parametru r_{12} , przeto po podstawieniu danych liczbowych do prawej części wzoru 22 otrzymuje się wyrażenie zależne od r_{12} . Po wykonaniu odpowiednich rachunków otrzymałem

$$\eta_{\text{miesz.}} \times 10^7 = \frac{4,268 r_{12}^2 + 31,49}{0,05731 r_{12}^4 + 2,947 r_{12}^2 + 13,58} \cdot 10^3 \quad (r_{12} \text{ w } \text{\AA}) \quad 23$$

W celu ustrzeżenia się od pomyłki liczbowej w rachunkowych obliczeniach ten sam współczynnik lepkości dla mieszaniny dwóch gazów wyliczyłem ze wzoru podanego w oznaczeniach Hirschfeldera, Bird'a i Curtiss'a (8):

$$\eta_{\text{miesz.}} \times 10^7 = \frac{1 + Z_\eta}{X_\eta + Y_\eta} \quad 24$$

gdzie

$$\left. \begin{aligned} X_\eta &= \frac{x_1^2}{\eta_1} + \frac{2x_1 x_2}{\eta_{12}} + \frac{x_2^2}{\eta_2} \\ Y_\eta &= \frac{3}{5} A_{12}^* \left\{ \frac{x_1^2}{\eta_{11}} \cdot \frac{m_1}{m_2} + \frac{2x_1 x_2}{\eta_{12}} \cdot \frac{(m_1 + m_2)^2}{4m_1 m_2} \cdot \frac{\eta_{12}^2}{\eta_{11}\eta_{22}} + \frac{x_2^2}{\eta_{22}} \cdot \frac{m_2}{m_1} \right\} \\ Z_\eta &= \frac{3}{5} A_{12}^* \left\{ x_1^2 \frac{m_1}{m_2} + 2x_1 x_2 \left[\frac{m_1 + m_2}{4m_1 m_2} \cdot \left(\frac{\eta_{112}}{\eta_{11}} + \frac{\eta_{112}}{\eta_{22}} \right) - 1 \right] + x_2^2 \frac{m_2}{m_1} \right\} \\ \eta_{12} &= 266,93 \cdot \frac{\sqrt{2m_1 m_2 T / (m_1 + m_2)}}{r_{12}^2 \Omega_{12}^{(2)}(2)} \end{aligned} \right\} \quad 25$$

A^*_{12} i Ω^*_{12} są odpowiednimi wyrażeniami A_{12} i Ω_{12} podzielonymi przez te wyrażenia dla przypadku cząsteczek uważanych za sprężyste, sztywne kulki.

W oznaczeniach Y_η , Z_η można dla prostoty rachunków brać zamiast mas cząsteczek wyrażonych w gramach odpowiednie masy cząsteczkowe. Natomiast w wyrażeniu na η_{12} tak został dobrany czynnik liczbowy, by też za m_1 i m_2 można było podstawić masy cząsteczkowe dwutlenku węgla i wodoru.

Po wstawieniu odpowiednich wartości liczbowych do wzorów 24—25 otrzymałem

$$\eta_{\text{miesz.}} \times 10^7 = \frac{4,268 r_{12}^2 + 31,51}{0,05727 r_{12}^4 + 2,952 r_{12}^2 + 13,59} \cdot 10^3 \quad (r_{12} \text{ w } \text{\AA}) \quad 26$$

Jak widać z porównania ze wzorem 23 zgodność jest najzupełniej zadowalająca, co wyklucza możliwość błędu rachunkowego.

Do wyliczeń parametru r_{12} wziąłem zależność na $\eta_{\text{miesz.}}$ ze średnimi współczynnikami przy r_{12} :

$$\eta_{\text{miesz.}} \times 10^4 = \frac{4,268 r_{12}^2 + 31,50}{0,05729 r_{12}^4 + 2,950 r_{12}^2 + 13,58} \quad 27$$

Zależność 27 po uporządkowaniu względem potęg r_{12} przedstawia równanie dwukwadratowe, które ma tylko jeden pierwiastek dodatni. Pierwiastek ten $r_{12} = 3,422 \text{ \AA}$ różni się nieco od średniej arytmetycznej średnic cząsteczek dwutlenku węgla i wodoru wyznaczonych w tej pracy. Średnia ta bowiem wynosi

$$\frac{r_1 + r_2}{2} = \frac{3,880 + 2,926}{2} \text{ \AA} = 3,404 \text{ \AA}$$

Nie przemawia to oczywiście na niekorzyść przeprowadzonych rachunków, gdyż taka średnia może być uważana jedynie jako pierwsze przybliżenie parametru r_{12} .

Parametry r_{12} i $\frac{\epsilon_{12}}{k}$ dla mieszaniny dwóch gazów mogą być jeszcze wyznaczone z tak zwanych zasad rekombinacyjnych. Zasady te, przytoczone niżej, mają wszystkie większe lub mniejsze uzasadnienie teoretyczne. Jeżeli formę potencjału sił międzycząsteczkowych przedstawimy w ogólnej postaci

$$\varphi(r) = Ae^{-br} - Cr^{-6},$$

to zasady rekombinacyjne mają postać

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}$$

$$r_{12} = \frac{1}{2} (r_1 + r_2) \quad 29$$

$$\frac{\alpha_{12}}{r_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_1}{r_1} + \frac{\alpha_2}{r_2} \right) \quad 30$$

$$A_{12} = \sqrt{A_1 \cdot A_2} \quad 31$$

$$C_{12} = \sqrt{C_1 \cdot C_2} \quad 32$$

W szczególności, zasady 30, 31 i 32 stosował Mason, zaś zasady 28, 30 i 32 B. N. Sriwastawa i K. P. Sriwastawa (1) dla potencjału (exp-6). W przypadku potencjału Lennarda — Jonesa (12,6) pierwsze dwie zasady pozostają bez zmian, zaś pozostałe przyjmują postać

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad 33$$

$$\varepsilon_{12} r_{12}^{12} = r_1^6 r_2^6 \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad 34$$

$$\varepsilon_{12} r_{12}^6 = r_1^3 r_2^3 \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2} \quad 35$$

Stosując do tych zasad dane, otrzymane oddzielnie dla wodoru i oddzielnie dla dwutlenku węgla, można nietrudno otrzymać parametry ε_{12} i r_{12} mieszaniny H₂ — CO₂.

W tab. 10 umieściłem w ten sposób otrzymane wartości parametrów $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ i r_{12} przy zastosowaniu różnych wzorów rekombinacyjnych.

Z tabeli wynika sprawa trochę nieoczekiwana, że najlepszą zgodność z doświadczalnie wyznaczonymi parametrami $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ i r_{12} dają najprostsze zasady rekombinacyjne 28 i 29.

Tab. 10. Wartości parametrów $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ i r_0 mieszaniny H₂ — CO₂ otrzymane z różnych wzorów rekombinacyjnych przy potencjale Lennarda — Jonesa (12,6)

	Zasady rekombinacyjne				Dane z doświadczenia
	(28),(29)	(29),(35)	(33),(35)	(34),(35)	
$\frac{\varepsilon_{12}}{k}$	90,5	85,3	96,1	90,5	91,8
$r_{12}(\text{Å})$	3,403	3,403	3,336	3,369	3,422

ZAKOŃCZENIE

Wyniki przeprowadzonych obliczeń wskazują, że do interpretacji zależności od temperatury współczynników lepkości wodoru i dwutlenku węgla najlepiej nadaje się potencjał Lennarda — Jonesa (12,6). Różnice jakie otrzymuje się między wyliczonymi na podstawie tego potencjału współczynnikami (przy odpowiednio dobranych parametrach r_0 i $\frac{\varepsilon}{k}$), a danymi doświadczalnymi dla H_2 i CO_2 wyrażają się zaledwie dziesiątymi częściami procentu i to w dużym zakresie temperatur.

Natomiast jest rzeczą charakterystyczną, że mający najlepsze uzasadnienie teoretyczne potencjał Buckingham'a nie nadaje się do interpretacji danych doświadczalnych współczynników lepkości H_2 i CO_2 . Stałe r_0 i $\frac{\varepsilon}{k}$ jakie się otrzymuje na podstawie tego potencjału znacznie odbiegają od tych, jakie się zwykle przypisuje cząsteczkom H_2 i CO_2 .

W przypadku mieszaniny H_2 — CO_2 przy interpretacji danych termodyfuzji na podstawie rozważanych przypadków potencjału, otrzymane wartości $\frac{\varepsilon}{k}$ są wszystkie do przyjęcia. Aczkolwiek występuje między

nimi różnica (szczególnie między wartością $\frac{\varepsilon}{k}$ wyliczoną na podstawie potencjału Lennarda — Jonesa (8,4), a pozostałymi wartościami), to jednak jest ona taka, że da się uzasadnić odmiennym charakterem rozważanych potencjałów.

Wreszcie należy odnotować, że przy wyliczaniu stałych potencjału r_{12} i $\frac{\varepsilon_{12}}{k}$ dla mieszaniny H_2 — CO_2 ze stałych określonych osobno dla H_2 i CO_2 , najlepsze wyniki dają najprostsze zasady rekombinacyjne:

$$r_{12} = \frac{r_1 + r_2}{2}, \quad \text{oraz} \quad \varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_2}$$

PIŚMIENNICTWO

1. Sriwastawa B. N., Sriwastawa K. P.: *Physica* **23**, 103 (1957).
2. Chapman S., Cowling T. G.: „*The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*” Cambridge 1953, s. 162, 157.
3. Hirschfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L.: *J. Chem. Phys.* **16**, 968 (1948).
4. Jones R. C.: *Phys. Rev.* **58**, 111 (1940); **59**, 1019 (1940).
5. Mason E. A.: *J. Chem. Phys.* **22**, 169 (1954).
6. Landolt — Bornstein: *Physikalisch-Chem. Tabellen*.
7. Heath H. R.: *Proc. Phys. Soc. (London)* **B66**, 362 (1953).
8. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B.: „*Molecular Theory of Gases and Liquids*” New York 1954, s. 529, 1128.

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе подвергнуто анализу применение интермолекулярных потенциалов типа Леннарда — Джонсона (12,6) и (8,4), а также Бекингема для $\alpha' = 12$ и $\alpha' = 15$ к интерпретации зависимости коэффициентов липкости водорода, двуокиси углерода и смеси H_2 — CO_2 , равно как постоянной термической диффузии этой смеси от температуры. Применение интегралов столкновений в случае потенциала Леннарда — Джонсона (8,4) к исчислению коэффициента липкости дало автору возможность найти неизвестную доселе формулу относительно этого коэффициента в рассматриваемом случае потенциала. Констатировано, что наибольшее согласование с опытом в этих пределах дает потенциал Леннарда — Джонсона (12,6). Для этого потенциала определены постоянные $\frac{\epsilon}{k}$, а также r_0 в случае H_2 , CO_2 , равно как смеси H_2 — CO_2 . Эти постоянные отличаются несколько от постоянных, полученных Гиршфельдером, Бердом и Спотцом.

Установлено очень хорошее согласование теоретических данных липкости полученных на основании потенциала Леннарда — Джонсона относительно постоянных определенных в этой работе, с экспериментальными данными.

SUMMARY

The applicability of the intermolecular potentials of Lennard — Jones (8,4) and (12,6) and the modified Buckingham types for $\alpha' = 12$ and $\alpha' = 15$, has been investigated to explain the dependence on temperature of the viscosity and thermal diffusion constant of the H_2 — CO_2 mixture and of the viscosity of pure H_2 and CO_2 . A new formula for the coefficient of viscosity has been derived with the help of the collision integrals of the Lennard-Jones (8,4) potential.

The results of the experiment corresponded most closely to the Lennard-Jones (12,6) potential. The values of its potential parameters $\frac{\epsilon}{k}$ and r_0 were found to be somewhat different from those calculated by Hirschfelder, Bird and Spatz.

