

УДК 544.272

Юрій МЕДВЕДЕВСЬКИХ, Оксана ХАВУНКО

ФЕНОМЕНОЛОГІЧНІ КОЕФІЦІЄНТИ В'ЯЗКОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПРОСТИХ РІДИН І РОЗЧИНІВ

*Відділення фізико-хімії горючих копалин,
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненко
Національної академії наук України,
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна
e-mail: hav.ok@yandex.ru*

З загальних феноменологічних визначень потоку речовини під дією градієнта хімічного потенціалу та аналізу сил зсуву і відповідних напружень, які виникають у потоці, виявлено, що коефіцієнт в'язкості чистої рідини підпорядковується співвідношенню $\eta = 3RT\tau/V$, а для компонента розчину правильне є $\eta_i = 3RT\tau_i/V_i$. Передекспоненціальний множник τ_0 у виразі для характеристичного часу τ в'язкої течії визначається не лише частотою коливального руху частинок у квазірешиці рідини, а й ентропійним чинником. Отримане рівняння для ентропії активації $\Delta S^* = \Delta H^*/T^*$ пояснює низькі значення $\tau_0 \ll 2h/kT$ для асоційованих рідин та антибатний зв'язок між τ_0 та енергією активації в'язкого потоку. Запропоновано вирази, які дають змогу обчислити коефіцієнти самодифузії та дифузії за відповідними коефіцієнтами в'язкості чистих рідин і розчинів.

Ключові слова: хімічний потенціал, в'язкість чистих рідин, характеристичний час в'язкої течії.

1. Вступ

Температурна залежність коефіцієнта в'язкості простих рідин добре описується емпіричним рівнянням Арреніуса

$$\eta = A \exp\{E/RT\}, \quad (1)$$

в якому E – енергія активації в'язкої течії. Проте теоретична інтерпретація передекспоненціального множника A нашою виходить на значні труднощі, неподолані до тепер.

Серед молекулярно-кінетичних теорій в'язкості низькомолекулярних рідин, які описуються рівнянням Ньютона, виділимо дві головні, які сформулювали Френкель [1, 2] та Ейрінг [3–5].

Якщо наявне напруження зсуву σ , то швидкий шар рідини залучає повільний зі швидкістю $\Delta\vartheta$ (за Френкелем)

$$\Delta\vartheta = u\sigma\delta^2. \quad (2)$$

Тут u – рухливість частинки; δ – відстань між частинками.

Замінивши $\Delta \mathcal{G}$ на $\frac{d\mathcal{G}}{dy} \delta$, де $d\mathcal{G}/dy$ – градієнт швидкості гідродинамічного потоку вздовж осі y , нормальної до потоку, та використовуючи рівняння Ньютона у формі $\eta \frac{d\mathcal{G}}{dy} = \sigma$, Френкель вивів співвідношення

$$\eta = (u\delta)^{-1}. \quad (3)$$

Підставивши в (3) рівняння Ейнштейна

$$u = D/kT, \quad (4)$$

$$D = \delta^2/6\tau \quad (5)$$

отримаємо кінцевий результат

$$\eta = 6kT\tau/\delta^3. \quad (6)$$

Тут D – коефіцієнт дифузії; τ – характеристичний час перенесення частинок з одного рівноважного положення в інше, яке також можна назвати характеристичним часом в'язкої течії.

Згідно з Френкелем τ визначається частотою коливання частинки в квазірешітці рідини та ймовірністю утворення дірки, тобто відповідного вільного об'єму, потрібного для перенесення частинки

$$\tau = \tau_0 \exp\{E/RT\}. \quad (7)$$

Отже, тут τ_0 – характеристичний час коливального руху частинки в квазірешітці рідини; E – енергія утворення дірки або вільного об'єму в рідині, достатнього для перенесення частинки з одного положення рівноваги в інше.

Об'єднавши (6) та (7), рівняння Френкеля набуде вигляду

$$\eta = \frac{6kT}{\delta^3} \tau_0 \exp\{E/RT\}. \quad (8)$$

Під час обчислень Френкель приймав $\tau_0=10^{-13}$ с, що рівносильне визначенню

$$\tau_0 = h/kT. \quad (9)$$

Проте розрахунки передекспоненціального множника у (8) іноді дають значення більші за експериментальні на 2–3 порядки. Френкель пояснив ці розбіжності залежністю E від температури, що трапляється дуже рідко.

В молекулярно-кінетичній теорії Ейрінга вихідне положення полягає в тому, що дія сили, яка викликає течію рідини, зменшує висоту енергетичного бар'єра під час руху частинки в прямому напрямі та збільшує в зворотньому.

Константа швидкості κ перенесення частинки через потенціальний бар'єр описується стандартним рівнянням теорії абсолютних швидкостей реакцій

$$\kappa = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q} \exp\{-E/RT\}, \quad (10)$$

в якому Q та Q^* – статистичні суми частинки на одиницю об'єму в основному та активованому станах, відповідно.

Після значних спрощень сила зсуву зникає з рівняння перенесення. Внаслідок чого вираз для коефіцієнта в'язкості за Ейрінгом набуде вигляду

$$\eta = \frac{hN_A}{V} \frac{Q}{Q^*} \exp\{E/RT\}. \quad (11)$$

Тут V – молярний об'єм рідини.

Вважаючи, що статистична сума Q^* частинки в активованому стані позбавлена одного ступеня свободи поступального руху, Ейрінг записував

$$\frac{Q}{Q^*} = \frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h} v_f^{1/3}, \quad (12)$$

де v_f – вільний об'єм, що припадає на одну частинку.

Зауважимо, що згідно з вихідним рівнянням (10) Q^* вже позбавлена одного ступеня свободи коливального руху, в іншому випадку в (10) не з'явився би співмножник kT/h . Позбавляти Q^* ще одного ступеня свободи, саме поступального, фізично зовсім не виправдано.

Хоча вираз (12) у цьому випадку є підгонкою теорії під результат, скористаємося ним для визначення характеристичного часу поступального руху

$$\tau_0 = \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} v_f^{1/3}. \quad (13)$$

Об'єднуючи (12) та (13) в (11), можна одержати

$$\eta = \frac{kN_A T}{V} \tau_0 \exp\{E/RT\}. \quad (14)$$

Відповідно до рівняння Френкеля (7) цей вираз можна записати у вигляді

$$\eta = RT\tau/V. \quad (15)$$

З виразу (6), якщо прийняти δ^3 за об'єм, що припадає на одну частинку, одержимо абсолютно аналогічне (15) рівняння

$$\eta = 6RT\tau/V. \quad (16)$$

Отже, незважаючи на відмінність молекулярно-кінетичних підходів Френкеля та Ейрінга до аналізу коефіцієнта в'язкості простих рідин, вони приводять до співвідношень, які містять однакову феноменологічну величину $RT\tau/V$. Різниця між (15) та (16) виявляється в числовому коефіцієнті та фізичному трактуванні τ_0 , які визначаються виразами (9) та (13). Ця різниця достатньо суттєва, оскільки τ_0 поступального руху на два порядки більший τ_0 коливального.

Аналізуючи в'язкість розчину, Ейрінг і Френкель не використовували поняття коефіцієнт в'язкості компонента розчину, а описали в'язкість через коефіцієнти в'язкості чистих рідин. Припускаючи, що в'язкість розчину можна описати рівняннями, які аналогічні до (8) та (11), приймаючи вільну енергію активації (за Ейрінгом) або просто енергію активації (за Френкелем) як функцію складу розчину. З огляду на це Ейрінг вивів рівняння

$$\ln \eta = N_1 \ln \eta_1 + N_2 \ln \eta_2, \quad (17)$$

яке раніше запропонували Арреніус і Кендал [6].

Для бінарного розчину Френкель запропонував складніше рівняння

$$\ln \eta = \frac{1}{2} N_1^2 \ln \eta_1 + \frac{1}{2} N_2^2 \ln \eta_2 + N_1 N_2 \ln \eta_{12}. \quad (18)$$

Тут N_i – мольна частка компонента; η_i – його коефіцієнт в'язкості в чистому рідкому стані; η_{12} – додаткова в'язкість, яка за Френкелем відображає різницю в енергіях взаємодії частинок першого та другого сорту між собою та між частинками одного сорту.

Зауважимо, що молекулярно-кінетичний аналіз Френкеля та Ейрінга коефіцієнтів в'язкості чистих рідин дає змогу отримати співвідношення (15) та (16), які містять загальний феноменологічний чинник $RT\tau/V$, що потребує обґрунтування на підставі загальніших міркувань. Коефіцієнти в'язкості компонентів розчину в цьому підході не враховуються. Невизначеним також залишається характеристичний час в'язкої течії. Ці проблеми розглянемо в наступних розділах.

2. Коефіцієнт в'язкості чистої рідини

Вихідним для аналізу приймемо феноменологічне визначення стаціонарного потоку J речовини, рушійною силою якого є градієнт хімічного потенціалу μ [7, 8]. Запишемо ці потоки в напрямі осей x та y

$$J_x = -\frac{L}{RT} c \frac{\partial \mu}{\partial x}, \quad J_y = -\frac{L}{RT} c \frac{\partial \mu}{\partial y}. \quad (19)$$

Тут L – коефіцієнт перенесення, що має розмірність коефіцієнта дифузії; c – мольно-об'ємна концентрація частинок.

Для чистої рідини при $T = \text{const}$ хімічний потенціал μ є функцією лише тиску P . Тому можна записати $\partial \mu / \partial x = V \partial P / \partial x$, де V – молярний об'єм. Оскільки $Vc = 1$, то замість (19) запишемо

$$J_x = -\frac{L}{RT} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad J_y = -\frac{L}{RT} \frac{\partial P}{\partial y}. \quad (20)$$

Потоки можна виразити також через швидкість u перенесення та концентрацію c : $J_i = cu_i$. Тоді з врахуванням (20) одержимо

$$u_x = -\frac{LV}{RT} \frac{\partial P}{\partial x}, \quad u_y = -\frac{LV}{RT} \frac{\partial P}{\partial y}. \quad (21)$$

Диференціюючи u_x по y , u_y по x , отримаємо

$$\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} = -2 \frac{LV}{RT} \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y}. \quad (22)$$

Якщо η – коефіцієнт в'язкості рідини, то згідно рівнянням Ньютона

$$\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}, \quad (23)$$

де $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$ – компоненти зсуву тензора напруження; перший індекс свідчить про напрям компоненти сили, другий – напрям нормалі до площини, до якої прикладається сила.

Зівставивши (22) та (23), одержимо

$$-2\eta \frac{LV}{RT} \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}. \quad (24)$$

Виділимо в рідині елементарний кубик з ребрами δ . Розріз цього кубика площиною xy зображений на рис. 1, *a*.

Нехай в центрі кубика градієнт тиску в напрямі x дорівнює $-\partial P/\partial x$.

Оскільки $-\partial P/\partial x$ – це сила, що діє на одиницю об'єму рідини, тоді повна сила F_{xx} , яка діє на весь об'єм δ^3 кубика в напрямі осі x , становитиме

$$F_{xx}(x=0, y=0) = -\frac{\partial P}{\partial x} \delta^3. \quad (25)$$

Тангенціальні сили або сили зсуву F_{xy} з'являються внаслідок залежності F_{xx} від y .

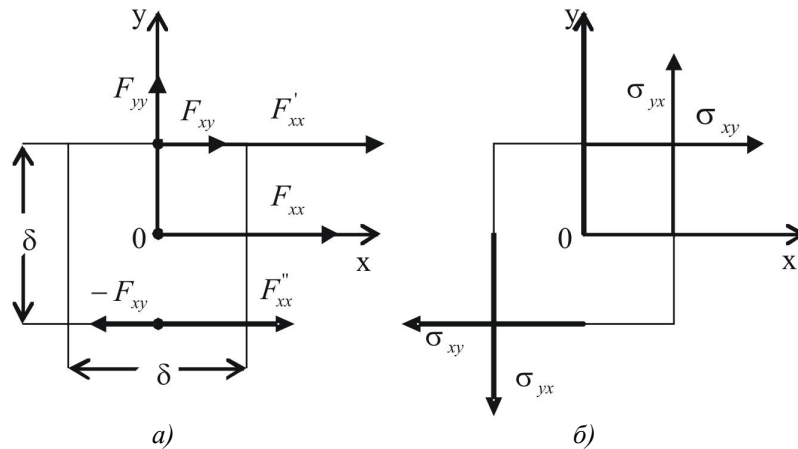


Рис. 1. Схема утворення сил зсуву F_{xy} (*a*) та напружень σ_{xy} (*б*) при залежності нормальної сили F_{xx} від координати y .

Запишемо нові сили F_{xx} при $x=0$, $y=\delta/2$ та $y=-\delta/2$:

$$F'_{xx}\left(x=0, y=\frac{\delta}{2}\right) = -\frac{\partial P}{\partial x} \delta^3 - \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^4 / 2, \quad (26)$$

$$F''_{xx}\left(x=0, y=-\frac{\delta}{2}\right) = -\frac{\partial P}{\partial x} \delta^3 + \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^4 / 2. \quad (27)$$

Різниця цих сил створює сили зсуву F_{xy} , прикладені до верхньої та нижньої граней кубика, розташованих по нормалі до осі y (див. рис. 1, *a*):

$$F_{xy} \left(x = 0, y = \frac{\delta}{2} \right) = F'_{xx} - F''_{xx} = -\frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^4, \quad (28)$$

$$F_{xy} \left(x = 0, y = -\frac{\delta}{2} \right) = F''_{xx} - F'_{xx} = \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^4. \quad (29)$$

Ці сили створюють напруження зсуву $\sigma_{xy} = F_{xy}/\delta^2$: на верхній грані

$$\sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^2, \quad (30)$$

на нижній грані

$$\sigma_{xy} = \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^2 \quad (31)$$

Отже, для вибраного напрямку сили F_{xx}

$$-\frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} = \frac{\sigma_{xy}}{\delta^2}. \quad (32)$$

Тензор напруження симетричний. Це можна показати аналогічним аналізом сили F_{yy} залежно від x , тому $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, так як це показано на рис. 1, б.

Підставляючи (32) в (24), отримуємо

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{RT}{LV} \delta^2. \quad (33)$$

Далі скористаємося співвідношенням Ейнштейна для коефіцієнта перенесення

$$L = \delta^2 / 6\tau, \quad (34)$$

яке враховує випадковість блукання частинки у всіх трьох напрямках простору. Зрештою, знаходимо:

$$\eta = 3RT\tau / V. \quad (35)$$

3. Парціальні коефіцієнти в'язкості компонентів розчину

Потоки i -го компонента розчину вздовж осей x і y визначимо за формулою (19):

$$J_{ix} = -\frac{L_i}{RT} c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad J_{iy} = -\frac{L_i}{RT} c_i \frac{\partial \mu_i}{\partial y}. \quad (36)$$

Через різницю коефіцієнтів перенесення L_i компонентів розчину формально можна припустити, що в гідродинамічному потоці можуть виникнути умови, подібні до розділення компонентів у баромембранному процесі [8]. В баромембранному процесі ці умови реалізуються завдяки високому градієнту тиску у шарі мембрани і великої різниці коефіцієнтів перенесення L_i та L_j через мембрану.

Ми вважатимемо, що при вимірюванні в'язкості гідродинамічні потоки достатньо слабкі, тому ефектом розділення можна знехтувати. Отже, рідкий розчин однорідний за складом і всі похідні dc_i/dx дорівнюють нулю. Хоча хімічний потенціал μ_i є функцією складу розчину через термодинамічну активність компонента,

похідні типу $\partial\mu_i/\partial x$ є функціями лише градієнта тиску. Отже, при $T=\text{const}$ та певному складі розчину $\partial\mu_i/\partial x = \bar{V}_i \partial P/\partial x$, де \bar{V}_i – парціально-молярний об'єм i -го компонента розчину. Оскільки

$$c_i \bar{V}_i = \varphi_i, \quad (37)$$

де φ_i – об'ємна частка цього компонента, то вираз (36) можна записати у вигляді

$$J_{ix} = -\frac{L_i}{RT} \varphi_i \frac{\partial P}{\partial x}, \quad J_{iy} = -\frac{L_i}{RT} \varphi_i \frac{\partial P}{\partial y}. \quad (38)$$

Виразивши ці потоки у формі $J_{ix} = c_i u_{ix}$, $J_{iy} = c_i u_{iy}$, з врахуванням (37) та (38) можна одержати

$$\frac{\partial u_{ix}}{\partial y} + \frac{\partial u_{iy}}{\partial x} = -2 \frac{L_i \bar{V}_i}{RT} \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y}. \quad (39)$$

Оскільки $\partial P/\partial x$ – сила, прикладена до одиниці об'єму розчину, то $\varphi_i \partial P/\partial x$ – сила, прикладена до цього компонента в одиниці об'єму. Отже, можна зробити висновок, що внесок цього компонента в загальну в'язкість розчину η залежить не лише від парціального коефіцієнта в'язкості η_i , а й від об'ємної частки φ_i . Тому постулюємо залежність

$$\eta = \sum_i \eta_i \varphi_i. \quad (40)$$

Отже, внесок i -го компонента у в'язкість розчину визначається величиною $\eta_i \varphi_i$, тому рівняння Ньютона для кожного компонента розчину треба записати у вигляді

$$\eta_i \varphi_i \left(\frac{\partial u_{ix}}{\partial y} + \frac{\partial u_{iy}}{\partial x} \right) = \sigma_{ixy} = \sigma_{iyx}. \quad (41)$$

Тут $\sigma_{ixy} = \sigma_{iyx}$ – внесок i -го компонента у відповідні повні напруження зсуву $\sigma_{ixy} = \sigma_{iyx}$, тоді

$$\sigma_{xy} = \sum_i \sigma_{ixy}. \quad (42)$$

Зіставивши (41) та (39), одержимо

$$2\eta_i \varphi_i \frac{L_i \bar{V}_i}{RT} \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} = \sigma_{ixy} = \sigma_{iyx}. \quad (43)$$

Знову повернемося до елементарного кубика об'ємом δ^3 (рис. 1). В центрі цього кубика на цей компонент діє сила в напрямі осі x , рівна, як вже було зазначено, $-\varphi_i \partial P/\partial x$. Врахувавши об'єм кубика, отримуємо

$$F_{ixx}(x=0, y=0) = -\varphi_i \frac{\partial P}{\partial x} \delta^3. \quad (44)$$

Сила F_{ixx} залежить від координати y , тому запишемо нові сили при $x=0$, але при $y = \delta/2$ та $y = -\delta/2$

$$F_{ixx}(x=0, y=\frac{\delta}{2}) = -\varphi_i \frac{\partial P}{\partial x} \delta^3 - \varphi_i \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^4 / 2, \quad (45)$$

$$F_{ixx}(x=0, y=-\frac{\delta}{2}) = -\varphi_i \frac{\partial P}{\partial x} \delta^3 + \varphi_i \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^4 / 2. \quad (46)$$

Різниця цих сил створює сили зсуву F_{ixy} , прикладені до граней кубика, розміщені по нормалі до осі y , які і визначають напруження зсуву $\sigma_{ixy} = F_{ixy}/\delta^2$. Зокрема, в напрямі F_{ixx} напруження зсуву на верхній грані кубика дорівнюватиме:

$$\sigma_{ixy} = -\varphi_i \frac{\partial^2 P}{\partial x \partial y} \delta^2. \quad (47)$$

Використовуючи це співвідношення в (43), отримаємо

$$\eta_i = \frac{1}{2} \frac{RT}{L_i V_i} \delta^2. \quad (48)$$

Виразивши коефіцієнт перенесення L_i відповідним рівнянням Ейнштейна $L_i = \delta^2/6\tau_i$, одержимо:

$$\eta_i = 3RT\tau_i/V_i. \quad (49)$$

Отож, постульована залежність (40) приводить до виразу (49) для коефіцієнта в'язкості компонента розчину в тій самій формі, що й для чистої рідини. Проте коефіцієнт в'язкості η_i є функцією складу розчину.

Підставляння (49) в (40) з врахуванням (37) дає підстави виразити в'язкість розчину зручнішим з практичного погляду співвідношенням

$$\eta = 3RT \sum_i c_i \tau_i. \quad (50)$$

Для бінарного розчину можна записати

$$\eta = 3RT(c_1 + c_2)(N_1\tau_1 + N_2\tau_2), \quad (51)$$

де N_i – мольна частка компонента.

Оскільки $c_1 + c_2 = V^{-1}$, де V – молярний об'єм розчину і дорівнює $(M_1N_1 + M_2N_2)/\rho$, з (51) випливає

$$\eta = 3RT \left(\frac{\rho}{M_1N_1 + M_2N_2} \right) (\tau_1 + N_2(\tau_2 - \tau_1)). \quad (52)$$

тут M_i – молярні маси компонентів; ρ – густина розчину цього складу.

Вираз (52) дає змогу за експериментальним значенням в'язкості η знайти чисельні значення τ_i та їхню залежність від складу розчину.

4. Характеристичний час в'язкої течії

З феноменологічних виразів (35) та (49) бачимо, що основною проблемою обчислення коефіцієнта в'язкості є визначення характеристичного часу τ в'язкої течії. За Френкелем τ можна описувати виразом (7), в якому τ_0 визначається або коливальним ступенем свободи частинок рідини, або поступальною, тобто співвідношеннями (9) або (13), відповідно.

Щоб порівняти експериментальні значення τ_0 з розрахованими за (9) та (13), ми описали за довідниковими даними температурну залежність в'язкості ряду *n*-алканів і *n*-спиртів, а також води, рівнянням Арреніуса у вигляді

$$\ln \eta = \ln A + E/RT. \quad (53)$$

Коефіцієнти цього рівняння подано в таблиці. За значенням в'язкості при температурі 293 К розраховано (35) значення τ_{293} , а потім за (7) – τ_0 . Результати обчислень подано в таблиці.

Таблиця

Довідникові та розрахункові дані з в'язкості деяких рідин

Рідина	M, г/моль	ρ , 10 ⁶ г/м ³	$\Delta H_{\text{исп}}$, кДж/моль	$\eta_{293\text{К}}$, 10 ⁻³ Па·с	$-\ln A$ (Па·с)	$\frac{E}{R}$, К	$\tau_{293\text{К}}$, 10 ⁻¹² с	τ_0 , 10 ⁻¹³ с	$\frac{\Delta S^*}{R}$	T*, К	D·10 ⁹ , м ² /с
Пентан C ₅ H ₁₂	72	0,626	26,43	0,229	11,29	851	3,61	1,98	0,50	—	15,4
Гексан C ₆ H ₁₄	86	0,655	31,55	0,320	11,12	900	5,75	2,67	0,20	—	10,6
Гептан C ₇ H ₁₆	100	0,684	36,55	0,409	11,10	970	8,21	3,04	0,07	—	8,0
Октан C ₈ H ₁₈	114	0,702	41,48	0,540	11,19	1070	12,03	3,10	0,05	—	5,8
Нонан C ₉ H ₁₉	128	0,718	39,92	0,710	11,32	1195	17,37	2,94	0,11	—	4,3
Метанол CH ₃ OH	32	0,793	38,45	0,584	11,83	1285	3,23	0,40	2,10	612	8,6
Етанол C ₂ H ₅ OH	46	0,789	42,01	1,190	12,63	1725	9,52	0,26	2,53	682	3,7
Пропанол C ₃ H ₇ OH	60	0,804	48,12	2,256	13,38	2135	23,10	0,16	3,02	707	1,8
Бутанол C ₄ H ₉ OH	74	0,810	52,3	2,950	13,74	2315	37,00	0,14	3,15	735	1,3
Пентанол C ₅ H ₁₁ OH	88	0,814	56,94	4,140	15,88	3045	61,42	0,019	5,15	591	0,9
Вода H ₂ O	18	0,997	40,66	1,005	13,22	1865	2,49	0,043	4,33	431	6,5

При T=293К характеристичний час коливального руху дорівнює $h/kT = 1,63 \cdot 10^{-13}$ с, а поступального $(2\pi m/kT)^{1/2} v_f^{1/3}$ приблизно на 2 порядки більший.

Тому експериментальні значення $\tau_0 \ll (2\pi m/kT)^{1/2} v_f^{1/3}$. Водночас для *n*-алканів τ_0 дещо більший, ніж h/kT , хоча й одного порядку, а для асоційованих рідин, *n*-спиртів та води, τ_0 значно менший h/kT . Крім того, в ряді *n*-спиртів простержується чітка антибатна залежність між енергією активації в'язкої течії та τ_0 : чим більше E , тим менший τ_0 . Обидва чинники, тобто $\tau_0 \ll h/kT$ та антибатний компенсаційний ефект, що спостерігається, не можна пояснити в рамках наближень Ейрінга та Френкеля.

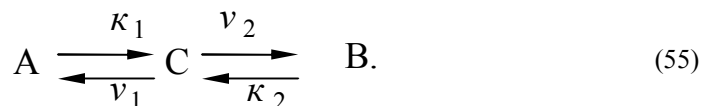
В теорії абсолютних швидкостей реакцій Ейрінга є три суттєві недоліки: а) концентрацію активованих комплексів розраховують з умови їхньої рівноваги з вихідними (або кінцевими) речовинами; б) активований комплекс позбавлений одного ступеня свободи вздовж координати реакції; в) трансмісійний коефіцієнт є емпіричним співмножником.

Підхід, який зберігає головні переваги теорії абсолютних швидкостей реакції, але усуває перелічені недоліки, детально викладений у [9]. Обмежимося коротким викладенням з конкретною метою аналізу характеристичного часу в'язкої течії.

Нехай елементарна оборотна реакція



проходить через активований комплекс С, загальний для вихідних і кінцевих речовин. Тоді можна записати



Згідно з (55), активований комплекс С може скочуватися з вершини потенціального бар'єра в обидві потенціальні ями з частотами ν_1 та ν_2 , які не є активаційними параметрами. Параметри κ_1 та κ_2 активаційні, тобто залежать від величини потенціального бар'єра, визначають частоти утворення активованих комплексів з вихідних і кінцевих речовин, відповідно.

Нехай a , b і c – концентрації А, В і С. Швидкість елементарної реакції (54) згідно з законом діючих мас

$$\nu = \overset{1}{\kappa} a - \overset{2}{\kappa} b \quad (56)$$

строго визначена, тобто має фізичний зміст лише за умови $dc/dt = 0$, якій відповідає стаціонарна концентрація c_s активованих комплексів

$$c_s = (\kappa_1 a + \kappa_2 b) / (\nu_1 + \nu_2). \quad (57)$$

У цьому випадку згідно зі схемою (55)

$$\nu = \kappa_1 a - \nu_1 c_s = \nu_2 c_s - \kappa_2 b. \quad (58)$$

Підставимо (57) у (58) і отримаємо

$$\nu = \frac{\kappa_1 \nu_1}{\nu_1 + \nu_2} a - \frac{\kappa_2 \nu_1}{\nu_1 + \nu_2} b. \quad (59)$$

Якщо в системі зберігається рівноважний максвел-больцманівський розподіл енергії між частинками та їхніми ступенями свободи, то згідно з законом діючих мас повинні виконуватися співвідношення

$$\kappa_1 / \nu_1 = K_1, \quad \kappa_2 / \nu_2 = K_2, \quad (60)$$

в яких K_1 та K_2 – константи рівноваги утворення активованих комплексів з вихідних і кінцевих речовин, відповідно.

Підставивши ці співвідношення в (59) і порівнюючи з (56), для констант швидкостей прямої та зворотної елементарної реакції (54) отримаємо вираз

$$\frac{\mathbf{r}}{\kappa} = \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} K_1, \quad \frac{\mathbf{s}}{\kappa} = \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} K_2. \quad (61)$$

Для аналізу характеристичного часу в'язкої течії константу швидкості κ перенесення частинок через потенціальний бар'єр можна зобразити аналогічним (61) виразом

$$\kappa = \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} K^*, \quad (62)$$

де K^* – константа рівноваги активованого комплексу з частинками в основному стані. Її можна описати звичайним термодинамічним співвідношенням через стандартні ентропію ΔS^* та ентальпію ΔH^* активації

$$K^* = \exp\{\Delta S^* / R\} \exp\{-\Delta H^* / RT\}. \quad (63)$$

Приймемо, що скочування активованого комплексу в обох напрямках перенесення визначається коливальними ступенями свободи $\nu_1 = \nu_2 = kT/h$. Тоді

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{kT}{h} \exp\{\Delta S^* / R\} \exp\{-\Delta H^* / RT\}. \quad (64)$$

Тут чітко визначене значення трансмісійного коефіцієнта. Характеристичний час перенесення обернено пропорційний κ , тому

$$\tau = 2 \frac{h}{kT} \exp\{-\Delta S^* / R\} \exp\{\Delta H^* / RT\}, \quad (65)$$

а для τ_0 отримаємо вираз

$$\tau_0 = 2 \frac{h}{kT} \exp\{-\Delta S^* / RT\}. \quad (66)$$

Згідно з табличними даними експериментальні значення τ_0 для *n*-алканів практично збігаються з величиною $2h/kT = 3,27 \cdot 10^{-13}$ с.

Для асоційованих рідин $\tau_0 \ll 2h/kT$, що свідчить про суттєво більше значення позитивної ентропії активації ΔS^* . Ці значення $\Delta S^*/R$, розраховані за (66), подано в таблиці. Для гомологічного ряду *n*-спиртів чітко простежується симбатна залежність ΔS^* від *E*. Для *n*-алканів такий зв'язок не спостерігається, оскільки значення ΔS^* для них малі і перебувають у межах похибки їхнього визначення за експериментальними значеннями τ_0 .

Згідно з (62) активований комплекс має не тільки однакове значення, а й такі самі ступені свободи, що й частинки в основному стані. Тому в цьому випадку не можна одержати $\Delta S^* > 0$ завдяки перерозподілу ступенів свободи при переході частинки з основного стану в активоване. Оскільки при заданих *P* і *T* активація супроводжується ростом енергії, то повинна зростати й ентропія, позаяк вона зростає при фазовому переході першого роду при $\Delta H > 0$.

Отож, ми вважаємо, що в процесі активації у в'язкій течії рідини зміну ентропії ΔS^* можна виразити через ΔH^* аналогічно як при фазовому переході першого роду. Активаційний процес при даних *P* і *T* нерівноважний, проте теоретично

завжди можна знайти при заданому P таку гіпотетичну температуру T^* , при якій активаційний перехід буде рівноважним. У підсумку при цій температурі T^*

$$\Delta S^* = \Delta H^* / T^* . \quad (67)$$

Тоді вираз (66) можна переписати у вигляді

$$\tau_0 = 2 \frac{h}{kT} \exp \left\{ - \frac{\Delta H^*}{RT^*} \right\} . \quad (68)$$

Обчислені значення T^* за (67) для n -спиртів та води подано в таблиці. Для гомологічного ряду n -спиртів значення T^* не дуже відрізняються одне від одного, що і пояснює експериментально спостережувану антибатну залежність τ_0 від $\Delta H^* \approx E$.

Зазначимо, що ентропія активації за типом (67) може бути і в хімічних процесах як одна зі складових загальної ентропії активації. Про це свідчать не лише часто спостережувані компенсаційні ефекти в ряді однотипних хімічних реакцій, а й наявність так званих швидких реакцій, опис яких не вкладається у рамки теорії Ейрінга.

5. Розрахунок коефіцієнтів дифузії за коефіцієнтами в'язкості

Експериментальне визначення коефіцієнтів дифузії D достатньо складний процес, тоді як експериментальне визначення коефіцієнтів в'язкості не становить значних труднощів.

Визначине емпіричне правило Вальдена

$$\eta D \approx const \quad (69)$$

не оцінює величину $const$ і є наближенням, але свідчить про можливість розрахунку D за експериментальним значенням η .

Для чистих рідин зв'язок між коефіцієнтом перенесення L або коефіцієнтом самодифузії D установлюється співвідношенням (33), яке можна переписати у формі правила Вальдена ($L=D$)

$$\eta D = \frac{1}{2} \frac{RT}{V} \delta^2 . \quad (70)$$

Виразивши площу перенесення δ^2 через молярний об'єм рідини

$$\delta^2 = (V / N_A)^{2/3} , \quad (71)$$

для коефіцієнта самодифузії отримаємо вираз

$$D = \frac{1}{2} \frac{RT}{\eta N_A^{2/3}} \left(\frac{\rho}{M} \right)^{1/3} \quad (72)$$

Розрахункові величини D за (72) з використанням експериментальних значень η при $T=293$ К подано в таблиці. Як бачимо, обчислені значення D мають типовий порядок для рідин подібного типу, чітко відображають залежність D від молярної маси в цьому гомологічному ряді та природи гомологічного ряду.

Для розчинів визначити коефіцієнт дифузії компонентів за в'язкістю є складнішим завданням. Згідно з (48) та (71) отримаємо

$$D_i = \frac{1}{2} \frac{RT}{\eta_i \bar{V}_i} \left(\frac{V}{N_A} \right)^{1/3} \quad (73)$$

Тут V – молярний об'єм розчину, тоді $V = M/\rho$, $M = \sum M_i N_i$ – молярна маса розчину.

Отже, обчислення коефіцієнта дифузії компонента розчину за (73) потребує знання, передусім, коефіцієнта в'язкості цього компонента і його парціально-молярного об'єму.

6. Висновки

Аналіз молекулярно-кінетичних теорій Френкеля та Ейрінга дає змогу вивести вираз для коефіцієнтів в'язкості чистих рідин, який містить співвідношення $RT\tau/V$. З загальних феноменологічних визначень потоку рідини під дією градієнта хімічного потенціалу та аналізу сил зсуву, які виникають у потоці та відповідних напружень, доведено, що коефіцієнт в'язкості чистої рідини відповідає співвідношенню $\eta = 3RT\tau/V$, а для компонента розчину $\eta_i = 3RT\tau_i/\bar{V}_i$.

Порівняння експериментальних значень характеристичних часів τ в'язкої течії з обчисленими виявляє, що передекспоненціальний множник τ_0 визначається не лише частотою коливального руху частинок у квазірешітці рідини, а й ентропійним чинником. Це дає підстави зробити висновок, що ентропія активації при в'язкій течії рідини може бути знайдена аналогічним виразом, що й ентропія при фазовому переході першого роду. Одержаний вираз для ентропії активації $\Delta S^* = \Delta H^*/T^*$ допомагає пояснити низькі значення $\tau_0 \ll 2h/kT$ для асоційованих рідин і спостережувану антибатну залежність між τ_0 та енергією активації в'язкої течії.

Запропоновано вирази, за якими можна обчислити коефіцієнти самодифузії та дифузії за відповідними коефіцієнтами в'язкості чистих рідин і розчинів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Frenkel J. Z. Phys.*, 35, 652 (1926).
2. *Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости.* Л.: Наука, 1975.
3. *Eyring H. J.Chem.Phys.* 4, 283 (1936).
4. *Ewel R.H., Eyring H. J.Chem.Phys.* 5, 726 (1937).
5. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций.* НЛМ., 1948.
6. *Kendall J., Monroe L.P. J. Amer. Chem. Soc.* 39, 1789 (1917).
7. *Lonsdale H.K., Marten U., Rilly R.L., J. Appl. Polymer. Sci.*, 9, 1341(1965).
8. *Медведевских Ю.Г., Туровський А.А., Заиков Г.Е. Хим. физика*, 17, №8, 141 (1998).
9. *Medvedevskikh Yu. G., Kytsya A. R., Bazylyak L.I., Turovsky A.A. and Zaikov G.E. Stationary and Non-Stationary Kinetics of the Photoinitiated Polymerization.* VSP. Leiden, Boston 2004, P.307.

SUMMARY

Yuriy MEDVEDEVSKIKH, Oksana KHAVUNKO

PHENOMENOLOGICAL VISCOSITY COEFFICIENTS OF THE LOW-MOLECULAR PURE LIQUIDS AND SOLUTIONS

*Physical Chemistry of Combustible Minerals Department,
L. M. Lytvynenko Institute of Physical-Organic Chemistry & Coal Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine,
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine
e-mail: hav.ok@yandex.ru*

Abstract. Starting from the general phenomenological definitions of the fluid flow under the action of the chemical potential gradient and from the analysis of the shear forces and corresponding tension appeared in the flow, it was determined, that the viscosity coefficient of pure liquid is ordered to the relation $\eta = 3RT\tau/V_i$, and for the component of the solution the following ratio $\eta_i = 3RT\tau_i/V_i$ is valid. Preexponential factor τ_0 in the expression for the characteristic time τ of the viscous flow is determined not only by the frequency of the vibration motion of particles in a liquid quasi-lattice but also by the entropic factor. The equation for the entropy of activation $\Delta S^* = \Delta H^*/T^*$ explains the low values $\tau_0 \ll 2h/kT$ for associated liquids and slope opposition between τ_0 and activation energy of the viscous flow. We proposed the expressions which allow us to calculate the self-diffusion and diffusion coefficients per appropriate viscosity coefficients of pure liquids and solutions.

Keywords: chemical potential, the viscosity of pure liquids, the characteristic time of viscous flow.

РЕЗЮМЕ

Юрий МЕДВЕДЕВСКИХ, Оксана ХАВУНКО

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЯЗКОСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

*Отделение физико-химии горючих ископаемых
Института физико-органической химии и углехимии
им. Л. М. Литвиненко Национальной академии наук Украины
ул. Научная, 3а, Львов 79053, Украина
e-mail: hav.ok@yandex.ru*

Из общих феноменологических определений потока вещества под действием градиента химического потенциала и анализа возникающих в потоке сдвиговых сил и соответствующих напряжений установлено, что коэффициент вязкости чистой жидкости подчиняется соотношению $\eta = 3RT\tau/V_i$, а для компонента раствора справедливо $\eta_i = 3RT\tau_i/V_i$. Предэкспоненциальный множитель τ_0 в выражении характеристического времени τ вязкого течения определяется не только частотой колебательного движения частиц в квазирешетке жидкости, но и энтропийным фактором. Полученное выражение для энтропии активации $\Delta S^* = \Delta H^*/T^*$ объясняет низкие значения $\tau_0 \ll 2h/kT$ для ассоциированных жидкостей и антибатную связь между τ_0 и энергией активации вязкого течения. Предложены выражения, которые позволяют рассчитывать коэффициенты самодиффузии и диффузии по соответствующим коэффициентам вязкости чистых жидкостей и растворов.

Ключевые слова: химический потенциал, вязкость чистых жидкостей, характеристическое время вязкого течения.

Надійшла 29.03.2011.
Після доопрацювання 23.06.2011.
Прийнята до друку 07.07.2011.