

Висновок

Узагальнюючи отримані результати фізико-хімічних досліджень, можна зробити наступні висновки:

1. Зі зростанням концентрації розчину осаджува-ча нікол (II) гідроксиду в досліджуваному діапазоні лужності відбувається утворення більш структурова-ного кристалічного продукту, який має меншу питому поверхню, а отже більшу термічну стійкість.

2. Міжшарова вода, іммобілізована у процесі осад-ження нікол (II) гідроксиду і вода гідроксильних груп міцніше утримується у кристалічній ґратці зразка, який отримано при більш високому надлишку розчину NaOH.

3. Ni(OH)₂, що утворюється при осадженні розчи-ном натрій гідроксиду у досліджуваних умовах можна

класифікувати як β-Ni(OH)₂. Зафіксована присутність незначного вмісту міжшарової води не призвела до збільшення параметра кристалічної ґратки до розмірів, характерних для фази α-Ni(OH)₂.

Література

1. Чалый В.П. Гидроокиси металлов / В. П. Чалый. - Киев: Наук, думка, 1972.- 158 с.;
2. Вольтский В.В. Механизация процесса изготовления активных масс положительных электродов / В. В. Вольтский и др. // Электрохимическая энергетика. 2006. - Т.6. - № 4. - С. 199-201.
3. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. / У. Харрисон.-М.: Мир, 1983.-332 с.

УДК 544.272

КОЕФІЦІЄНТИ В'ЯЗКОСТІ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИХ ПРОСТИХ РІДИН ТА КОМПОНЕНТІВ РОЗЧИНІВ

О.Ю. Хавунко

Провідний інженер*

Контактний тел.: 067-273-92-42

E-mail: hav.ok@yandex.ru

Ю.Г. Медведєвських

Доктор хімічних наук, доцент

Головний науковий співробітник*

Контактний тел.: 063-216-99-63

*Відділення фізико-хімії горючих копалин

Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка

НАН України

вул. Наукова, 3а, м. Львів, Україна, 79053

Встановлено, що коефіцієнт в'язкості чистої низькомолекулярної рідини підпорядковується співвідношенню $\eta=3RT\tau/V$, а для компонента розчину справедливим є $\eta_i=3RT\tau_i/V_i$. Описано вираз в'язкості розчину

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

Установлено, что коэффициент вязкости чистой низкомолекулярной жидкости подчиняется соотношению $\eta=3RT\tau/V$, а для компонента раствора справедливо $\eta_i=3RT\tau_i/V_i$. Описано выражение вязкости раствора

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

It was determined, that the viscosity coefficient of pure liquid is ordered to the relation $\eta=3RT\tau/V$, and for the component of the solution the following ratio $\eta_i=3RT\tau_i/V_i$ is valid. The viscosity of the solution is determined by the equation

Key words: chemical potential, the viscosity of pure liquids, the characteristic time of viscous flow

1. Вступ

Температурна залежність коефіцієнта в'язкості про-стих рідин добре описується емпіричним рівнянням Арреніуса

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

в якому E – енергія активації в'язкої течії. Проте теоретич-на інтерпретація передекспоненціального множника A нашо-вхується на значні труднощі, неодолені до тепер.

Серед молекулярно-кінетичних теорій в'язкості низько-молекулярних рідин, які описуються рівняннями Ньютона, виділимо дві основні, сформульовані Френкелем [1,2] та Ейрінгом [3-5].

За Френкелем, при наявності напруження зсуву σ швидкий шар рідини залучає повільний зі швидкістю Δv :

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

тут u – рухливість частинки, δ – відстань між частинками.

Замінивши Δv на $\frac{dv}{dy}\delta$, де dv/dy - градієнт швидкості

гідродинамічного потоку вздовж осі y , нормальної до пото-

ку, та використовуючи рівняння Ньютона у формі $\eta \frac{dv}{dy} = \sigma$, 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 переносу 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, необхідного для переносу частинки:

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

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

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

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

Підчас 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 пояснює ці розбіжності залежністю E від температури, що спостерігається дуже рідко.

В молекулярно-кінетичній теорії Ейрінга вихідне положення полягає в тому, що дія сили, яка викликає

течію рідини, зменшує висоту енергетичного бар'єра підчас руху частинки в прямому напрямку 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. В результаті 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 однієї ступені 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 однієї ступені свободи коливального руху, в іншому випадку в (10) не з'явився би співмножник kT/h . Позбавляти Q^* ще однієї ступені свободи, саме поступального, фізично зовсім не виправдано.

Хоча вираз (12) у цьому випадку 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) проявляється 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 використовують поняття коефіцієнт в'язкості компонента розчину, а описують в'язкість через коефіцієнти в'язкості чистих рідин. Припускаючи, що в'язкість розчину можна описати рівняннями, аналогічними (8) та (11), але 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 Ареніус та Кендал [6].

Для бінарного розчину Френкель запропонував складніше рівняння

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

В цих рівняннях 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 веде до співвідношень (15) та (16), які містять загальний феноменологічний чинник $RT\tau/V$, що потребує обґрунтування на основі більш загальних міркувань. Коефіцієнти в'язкості компонентів розчину в цьому підході не враховуються.

2. Коефіцієнт в'язкості чистої рідини

Вихідним для аналізу прийемо 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

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

Якщо η – коефіцієнт в'язкості рідини, то згідно рівняння Ньютонна

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

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

Зіставивши (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.1а.

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 з'являються внаслідок залежності F_{xx} від y .

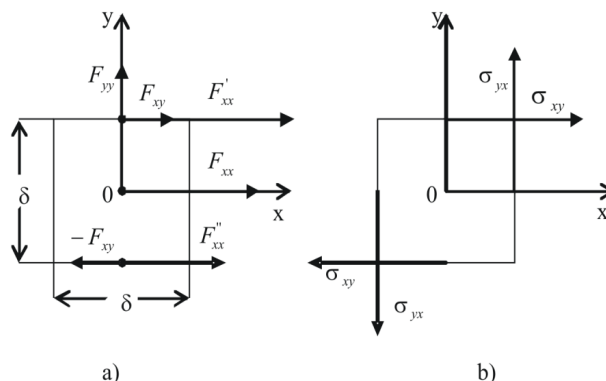


Рис. 1. Схема утворення сил зсуву F_{xy} (а) та напружень σ_{xy} (б) при залежності нормальної сили F_{xx} від координати y .

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

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

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

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

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

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

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} в залежності від x , тому $\sigma_{xy} = \sigma_{yx}$, так як це показано на рис. 1б.

Підставляючи (32) в (24), отримаємо

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

Далі скористаємося співвідношенням Ейнштейна для коефіцієнта перенесення

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

яке враховує випадковість блукання частинки у всіх трьох напрямках простору, на завершення знаходимо:

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

3. Парціальні коефіцієнти в'язкості компонентів розчину

Потоки i -го компонента розчину вздовж осей x та 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 в баромембранному процесі [8]. В баромембранному процесі 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 є 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. Таким чином, 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

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

де ϕ_i - об'ємна частка даного компонента, тоді вираз (36) можна записати у вигляді

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

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 $\phi_i \partial P / \partial x$ - 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 , але й від об'ємної частки ϕ_i . Тому постулюємо залежність

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

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

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

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

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

Зіставивши (41) та (39) маємо

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

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, $-\phi_i \partial P / \partial x$. Врахувавши об'єм кубика, отримаємо

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

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

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

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

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 напрямку F_{ixx} напруження зсуву на верхній грані кубика дорівнюватиме:

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

Використовуючи це співвідношення в (43), отримаємо

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

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

$$\eta_i = 3RT\tau_i / \bar{V}_i. \quad (49)$$

Отож, постульована залежність (40) приводить до виразу (49) для коефіцієнта в'язкості компонента роз-

чину в тій самій формі, що й для чистої рідини. Проте коефіцієнт в'язкості η_i є функцією складу розчину.

Підставляючи (49) в (40) з врахуванням (37) дає підстави виразити в'язкість розчину зручнішим з практичної точки зору 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) дозволяє за експериментальними значеннями в'язкості η знайти чисельні значення τ_i та їхню залежність від складу розчину.

Висновки

Аналіз молекулярно-кінетичних теорій Френкеля та Ейрінга приводить до виразу 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, що виникають в потоці та відповідних напружень доведено, що коефіцієнт в'язкості чистої рідини відповідає співвідношенню $\eta = 3RT\tau/V$, а для компонента розчину $\eta_i = 3RT\tau_i / \bar{V}_i$. Причому, в'язкість розчину буде визначатися теоретично строгим рівнянням $\eta = \sum_i \eta_i \phi_i$.

Література

1. Frenkel J. Uber die Warmebewegung in festen und flussigen Korpern / J. Frenkel // Z. Phys. – 1926. – Vol. 35. – P.652 - 669.
2. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости / Я.И. Френкель - Л.: Наука, 1975. – 592с.
3. Eyring H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates / H. Eyring // J.Chem.Phys. – 1936. - Vol. 4. – P. 283 - 291.
4. Ewell R.H. Theory of the Viscosity of Liquids as a Function of Temperature and Pressure / R.H. Ewell, H. Eyring // J.Chem.Phys. – 1937. – Vol. 5. – P.726 - 736.
5. Глестон С. Теория абсолютный скоростей реакции / С.Глестон, К.Лейдлер, Г.Эйринг – М.: Инострань., 1948. - 583 с.
6. Kendall J. The Viscosity of Liquids. II. The Viscosity – Composition Curve for Ideal Liquid Mixtures / J. Kendall, K.P. Monroe // J. Amer. Chem. Soc. - 1917. – Vol. 39. - P. 1787-1802.
7. Lonsdale H.K. Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes / H.K. Lonsdale, U. Merten, R.L. Riley // J. Appl. Polymer. Sci. – 1965. – Vol. 9. – P. 1341 - 1349.
8. Медведевских Ю.Г. Связь между потоками и критерий разделимости компонентов в баромембранном процессе / Ю.Г. Медведевских, А.А. Туровський, Г.Е.Заиков // Хим. физика, 1998. – т.17. - №8 –С. 141 - 144.