

УДК 541.8

Г.А. Рудницька, Т.А. Каменська,
І.О. Ренський**ЗВ'ЯЗОК МІЖ ПАРАМЕТРАМИ РІВНЯННЯ
КІНЕТИЧНОГО КОМПЕНСАЦІЙНОГО ЕФЕК-
ТУ В ТЕРМОДИНАМІЦІ АКТИВАЦІЇ В'ЯЗ-
КОЇ ТЕЧІЇ РІДИН І СТРУКТУРОЮ РОЗЧИ-
НІВ****Вступ**

Природа кінетичного компенсаційного ефекту, що спостерігається в термодинаміці активації в'язкої течії рідин і описується рівнянням

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = A + B\Delta S_{\eta}^{\ddagger}, \quad (1)$$

детально аналізувалась М.І. Шахпароновим [1]. Параметр B в рівнянні (1), названий ізокінетичною температурою, в теорії в'язкої течії рідин Шахпаронова є коливальною температурою реакційного центра активованого комплексу. Крім цього, вельми абстрактного, визначення коефіцієнта B ізокінетичної залежності (1) ніяких інших тлумачень його змісту в літературі не зустрічалось. Про зміст коефіцієнта A взагалі немає ніяких відомостей. Слід зазначити, що в науковій періодиці зовсім не розглядалось питання про зв'язок між значеннями A і B з іншими активаційними параметрами в'язкої течії і з властивостями, що віддзеркалюють структуру рідкого середовища.

Раніше ми виявили наявність концентраційного компенсаційного ефекту в ряді водних розчинів йодидів лужних металів [2] і хлориду калію [3]. У статті [3] було показано, що в серії однотипових об'єктів (гомологи одного ряду, розчини солей різних концентрацій) параметри рівняння (1) є координатами точки перетину політерм енергії Гіббса активації в'язкості $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, обчисленої за рівнянням теорії перехідного стану Ейрінга для в'язкої течії [4]:

$$\eta = \frac{N_A h}{\chi V_M} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (2)$$

де N_A – число Авогадро; η – динамічна в'язкість, мПа·с; V_M – молярний об'єм рідини, см³/моль; R – універсальна газова стала.

З даних статті [3] випливає, що значення ізокінетичної температури B в серії однотипових об'єктів не залежить від трансмісійного коефіцієнта χ , який входить у вираз для обчислення $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, а параметр A є функцією цієї властивості.

Постановка задачі

Для подальшого вивчення активаційних характеристик в'язкої течії рідин у межах теорії Ейрінга [4] та з'ясування природи компенсаційного ефекту ми поставили собі за мету проаналізувати характер зміни параметрів A і B рівняння (1) в концентраційних серіях водних розчинів галогенідів лужних металів та порівняти ці закономірності із зміною деяких структурозалежних властивостей даних рідких систем.

Об'єкти і методи дослідження

Для розв'язання поставленої задачі, крім частково вивчених раніше термодинамічних характеристик активації в'язкої течії водних розчинів йодидів лужних металів [2], використано також дані про активаційні параметри в'язкості розчинів деяких хлоридів та бромідів цих металів.

Енергію Гіббса активації в'язкої течії було обчислено за рівнянням (2). Враховуючи значення констант в одиницях СІ, які входять до цього рівняння, та покладаючи $\chi = 1$, рівняння (2) записуємо у вигляді

$$\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = RT(\ln \eta + \ln V_M + 0,9187). \quad (3)$$

Ентропію активації в'язкості $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ було обчислено диференціюванням по температурі апроксимаційних поліномів другого степеня $\Delta G_{\eta}^{\ddagger} = f(T)$, одержаних в інтервалі температур 283,15–363,15 К, за відомим співвідношенням

$$\Delta S_{\eta}^{\ddagger} = -\partial \Delta G_{\eta}^{\ddagger} / \partial T.$$

Ентальпія активації $\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$ обчислювалась за рівнянням

$$\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = \Delta G_{\eta}^{\ddagger} + T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}.$$

Значення густини і в'язкості взято з [5].

Параметри A і B лінійної залежності (1) було одержано при $T = 298,15$ К для концентраційних серій водних розчинів галогенідів лужних металів, що містять 0–0,05 молярних часток солі.

Значення істинного трансмісійного коефіцієнта χ в рівнянні (2) визначалось на основі теорії Шахпаронова [1] із співвідношення

$$R \ln \chi = -A/B.$$

Експериментальна частина

В табл. 1 і 2 наведено ентальпії і ентропії активації в'язкої течії води та водних розчинів деяких галогенідів лужних металів, обчислених при температурі 298,15 К.

Дані табл. 1 і 2 свідчать про те, що і в ряді йодидів, і в ряді хлоридів ентальпія і ентропія активації в'язкої течії зменшуються як при зростанні концентрації солі в розчині, так і при збільшенні радіуса катіона лужного металу. В обох випадках така поведінка термодинамічних характеристик активації в'язкості пояснюється впливом розчиненої солі на структуру води, а отже, й на структуру розчину в цілому. Очевидно, що чим більша концентрація електроліту в розчині, тим істотнішим є ефект руйнування асоційованої структури води. Крім

того, чим більший однозарядний катіон, тим менше він гідратується. Відомо [4], що руйнування структури води поблизу таких іонів, зумовлене деполімеризацією молекул розчинника під дією електричних полів, які створюють ці іони, призводить до зниження в'язкості розчинів, внаслідок чого активаційні параметри процесу в'язкої течії також зменшуються.

Значення параметрів A і B рівняння (1), одержані внаслідок лінійної апроксимації залежностей $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = f(\Delta S_{\eta}^{\ddagger})$ за даними табл. 1 та 2, наведено в табл. 3. У цій таблиці також наведено коефіцієнти кореляції R даних лінійних залежностей, значення істинних трансмісійних коефіцієнтів χ , граничні молярні електропровідності розчинів λ_0 , граничні коефіцієнти дифузії D_0 [6], а також коефіцієнти B рівняння в'язкості розчинів електролітів Джонса–Дола [4].

З даних, наведених у табл. 3, видно, що характер зміни ізокінетичної температури B і коефіцієнта A рівняння (1) в концентраційних рядах солей відповідає закономірній зміні всіх інших властивостей, кожна з яких більшою чи меншою мірою пов'язана із структурою розчинів. Вважається [1], що чим менше значення χ , тим більш структурованою є рідина. Також

Таблиця 1. Термодинамічні характеристики активації в'язкої течії водних розчинів йодидів лужних металів

Молярна частка солі	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, кДж/моль				$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, Дж/(моль·К)			
	LiI	NaI	KI	CsI	LiI	NaI	KI	CsI
0	16,8				25,8			
0,01	16,3	16,0	15,3	15,0	23,5	22,9	20,9	20,1
0,02	16,0	15,2	14,5	13,6	22,4	20,1	18,3	15,5
0,03	15,8	14,6	13,9	12,2	21,3	17,9	16,2	11,1
0,04	15,5	14,2	13,3	11,4	20,0	16,1	14,4	8,2
0,05	15,3	14,0	12,9	—	18,8	15,1	12,8	—

Таблиця 2. Термодинамічні характеристики активації в'язкої течії водних розчинів хлоридів лужних металів та бромиду калію

Молярна частка солі	$\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$, кДж/моль				$\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, Дж/(моль·К)			
	NaCl	KCl	CsCl	KBr	NaCl	KCl	CsCl	KBr
0	16,8				25,8			
0,01	16,4	15,7	15,5	15,4	24,1	21,7	21,3	21,2
0,02	16,0	15,0	14,9	14,6	22,5	19,4	19,3	18,5
0,03	15,9	14,4	14,2	14,0	22,0	17,3	17,2	16,1
0,04	15,7	13,9	13,7	13,5	21,2	15,6	15,4	14,6
0,05	15,6	13,5	13,3	13,1	20,6	14,2	14,1	13,4

Таблиця 3. Параметри A , B , електропровідності λ_0 та коефіцієнти R , χ , D_0 , B при температурі 298,15 К для водних розчинів галогенідів лужних металів

Сіль	A , Дж/моль	B , К	R	$\chi \cdot 10^2$	λ_0 , $\frac{\text{См} \cdot \text{см}^2}{\text{моль}}$	$D_0 \cdot 10^9$, $\text{м}^2/\text{с}$	B , л/моль
LiI	11180	217	0,9985	0,20	115,4	1,37	0,081
NaCl	10740	235	0,9993	0,41	126,5	1,61	0,079
NaI	9930	265	0,9988	1,1	126,9	1,62	0,018
KCl	9450	285	0,9998	1,8	149,9	1,99	-0,014
KBr	9170	295	0,9998	2,4	151,6	2,02	-0,048
CsCl	9070	300	0,9997	2,6	153,6	2,04	-0,052
KI	8990	302	0,9998	2,8	150,3	2,00	-0,075
CsI	8830	308	0,9998	3,2	154,0	2,05	-0,114

відомо [4], що додатні значення коефіцієнта B рівняння Джонса–Дола свідчать про впорядкованість структури розчину завдяки іон-дипольній взаємодії, а від'ємні – про руйнування структури рідкого середовища внаслідок взаємодії молекул розчинника з іонами розчиненої солі. Граничні молярні електропровідності і граничні коефіцієнти дифузії електролітів у водних розчинах безпосередньо пов'язані із швидкостями руху іонів. Останні, в свою чергу, залежать від розмірів заряджених частинок у гідратованому стані, тобто, в решті-решт, від інтенсивності взаємодії іонів із молекулами води.

З даних табл. 3 також випливає, що характер зміни всіх структурозалежних властивостей розчинів – трансмісійного коефіцієнта, граничної молярної електропровідності, коефіцієнтів дифузії та коефіцієнта B рівняння Джонса–Дола – свідчить про ослаблення структури водних розчинів в ряді наведених у таблиці солей. Враховуючи те, що ізокінетична температура B в цьому ряді закономірно зростає, а параметр A рівняння (1), навпаки, зменшується, можна зробити висновок, що їх зміна також віддзеркалює цю тенденцію. Отже, наве-

дені коефіцієнти рівняння компенсаційного ефекту (1) можуть бути критеріями ступеня упорядкованості рідкої системи принаймні в серіях однотипових розчинів на основі спільного розчинника.

Висновки

Порівняльний аналіз характеру зміни деяких структурозалежних властивостей водних розчинів галогенідів лужних металів та коефіцієнтів рівняння компенсаційного ефекту в термодинаміці активації в'язкої течії рідин показав, що параметри A і B рівняння (1) закономірно змінюються внаслідок ослаблення структури розчину. Звідси випливає, що зазначені параметри можна використовувати як критерії при оцінюванні структурованості водних розчинів електролітів.

Для підтвердження цього висновку є доцільним подальше вивчення термодинамічних характеристик активації в'язкої течії водних розчинів солей з багатозарядними іонами, а також дослідження рідких систем на основі неводних розчинників.

А.А. Рудницкая, Т.А. Каменская, И.А. Ренский

СВЯЗЬ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ УРАВНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО КОМПЕНСАЦИОННОГО ЭФФЕКТА В ТЕРМОДИНАМИКЕ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И СТРУКТУРОЙ РАСТВОРОВ

Проанализирована связь между коэффициентами A и B уравнения $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = \Delta G_{\eta}^{\ddagger} + T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$, кото-

A.A. Rudnitskaya, T.A. Kamensk'ka, I.O. Renskii

RELATION BETWEEN THE PARAMETERS OF THE COMPENSATION EFFECT EQUATION IN THE ACTIVATION THERMODYNAMICS OF LIQUIDS VISCOUS FLOW AND SOLUTION STRUCTURE

This paper shows the relation between the A and B coefficients of equation $\Delta H_{\eta}^{\ddagger} = \Delta G_{\eta}^{\ddagger} + T\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$,

рое описывает компенсационный эффект в термодинамике активации вязкого течения жидкостей Эринга, и некоторыми, зависящими от структуры ионсодержащих растворов, свойствами, такими, как предельная молярная электропроводность, предельный коэффициент диффузии, коэффициент B уравнения вязкости растворов электролитов Джонса–Дола. Показано, что в ряду водных растворов галогенидов щелочных металлов по мере ослабления их структуры параметр A закономерно уменьшается, а постоянная B , напротив, растет, на основании чего можно утверждать, что коэффициенты A и B уравнения компенсационного эффекта могут быть использованы в качестве критериев при оценке степени структурированности водных электролитных растворов.

describing the compensation effect for liquids viscous flow in the activation thermodynamics of Eyring, and highlighting some structural properties of ion-containing solutions, such as limit molar conductivity, limit coefficient diffusion and B constant of Jones-Dole equation for electrolytes solutions. We show that the A parameter steadily decreases, while the B constant increases in the series of aqueous solutions of halogen salt alkaline metals with weakening of their structure. We can conclude that the A and B coefficients in the compensation effect equation can be used as criteria of evaluation of the degree of structuredness of electrolyte solutions.

1. Шахпаронов М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях / Михаил Иванович Шахпаронов. – М.: Высш. шк., 1980. – 352 с.
2. Ренский И.А., Рудницкая А.А., Фиалков Ю.Я. Термодинамические характеристики активации вязкого течения водных растворов йодидов щелочных металлов // Журн. физ. химии. – 2003. – 77, № 2. – С. 370–372.
3. Рудницкая Г.А., Ренский И.О., Каменська Т.А. Про компенсаційний ефект у термодинаміці активації в'язкої течії рідин // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2005. – № 5. – С. 132–135.
4. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах / Пер. с англ. Н.С. Лидоренко, Ю.А. Мазитова. – М.: Мир, 1976. – 592 с.
5. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов / Пер. с англ. А. Н. Фрумкина. – М.: ИЛ, 1963. – 648 с.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
16 травня 2008 року