

УДК 541.13

ЭНЕРГИЯ ГИББСА АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ

АЗИЗОВ Н. Д., ЗЕЙНАЛОВА А. Б.

Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

Рассчитаны мольные объемы и энергия Гиббса активации вязкого течения в водных растворах $Ba(NO_3)_2$ и $Ca(NO_3)_2$ при температурах 298-573 К и давлениях до 30 МПа в интервале концентраций 2-8% ($Ba(NO_3)_2$) и 10-40 % ($Ca(NO_3)_2$).

В каждом химико-технологическом процессе имеет место явление переноса и, в частности, вязкое течение. В связи с этим изучению этого явления со стороны специалистов, занимающихся теплофизическими свойствами жидкостей, уделяется большое внимание. Вместе с тем, сложность и трудоемкость экспериментов, требования высокой точности результатов наряду с большим разнообразием интересующих объектов исследований не позволило на сегодняшний день достаточно полно изучить целые классы веществ. Современное состояние науки о явлениях переноса характеризуется противоречивостью в интерпретации получаемых результатов, а в ряде случаев и расхождением результатов экспериментов. В связи с этим, прогресс в объяснении процессов вязкого течения как составной части процесса переноса, может быть достигнут, на наш взгляд, при более глубоком и всестороннем как экспериментальном изучении, так и разнообразной обработке получаемых из опыта данных. В данной работе мы рассчитали энергию Гиббса активации вязкого течения, являющейся основной термодинамической функцией в теории вязкого течения по Эйрингу. В рамках этой теории автором сделано предположение, что в процессе вязкого течения молекулы при движении относительно друг друга должны преодолевать энергетический барьер между двумя соседними положениями. При этом считается, что молекулы жидкости, перейдя из первоначального положения в новое положение равновесия, остаются в этом положении достаточно долго, чтобы рассеялась энергия, приобретенная при переходе через энергетический барьер.

Исследуя вязкость, можно перейти от рассмотрения относительного движения двух прилегающих слоев жидкости к перемещению молекул внутри одного из слоев из одного временного положения равновесия в другое. Такой перескок станет возможным, если поблизости от данного положения равновесия имеется вакансия, достаточная по размеру, чтобы вместить молекулу растворителя. Для того чтобы такая вакансия образовалась, требуется определенное количество энергии.

В соответствии с этой теорией уравнение вязкости имеет вид:

$$\eta = \frac{hN}{V} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (1)$$

где N - число Авогадро, R - универсальная газовая постоянная, h - постоянная Планка.

Уравнение (1) - основной вывод теории Эйринга. Отсюда можно рассчитать энергию Гиббса активации вязкого течения:

$$\Delta G^* = RT \ln \frac{\eta V}{hN} \quad (2)$$

Мольный объем растворов V рассчитывался нами с использованием собственных экспериментальных PVTX-данных по уравнению

$$V = M_{cp} \nu_p \quad (3)$$

где ν_p - удельный объем раствора, M_{cp} - средняя молекулярная масса,

$$M_{cp} = \frac{1000 + mM_2}{\frac{1000}{M_1} + m} \quad (4)$$

Погрешность величин ΔG^* практически не превышает погрешности определения вязкости (не более 1,8 %).

В таблице 1 приведены значения мольного объема и энергии Гиббса, вычисленные по экспериментальным данным о вязкости растворов [1, 2], и их плотности [3, 4]. Также в таблице приведены значения относительной энергии Гиббса (отношение ΔG^* раствора к ΔG^*_0 воды).

Таблица 1. Энергия Гиббса активации вязкого течения и мольный объем в растворах нитрата бария.

C=2 %, p=10 МПа				C=4 %, p=10 МПа		
T, °C	V _M	G* кДж/моль	G*/G* ₀	V _M	G* кДж/моль	G*/G* ₀
25	18,011	9,210	1,007	18,05	9,274	1,014
50	18,20	8,733	1,009	18,24	8,809	1,017
75	18,44	8,372	1,011	18,49	8,460	1,021
100	18,75	8,145	1,012	18,80	8,245	1,025
125	19,13	8,000	1,014	19,17	8,113	1,029
150	19,57	7,911	1,016	19,60	8,037	1,032
200	20,70	7,857	1,02	20,72	8,009	1,040
250	22,37	7,972	1,023	22,34	8,150	1,046
300	25,10	8,341	1,025	24,99	8,539	1,049
C=6 %, p=10 МПа				C=6 %, p=30 МПа		
T, °C	V _M	G* кДж/моль	G*/G* ₀	V _M	G* кДж/моль	G*/G* ₀
25	18,10	9,338	1,021	17,94	9,316	1,021
50	18,30	8,885	1,026	18,14	8,887	1,026
75	18,55	8,547	1,032	18,39	8,561	1,031
100	18,85	8,344	1,037	18,70	8,371	1,037
125	19,22	8,224	1,043	19,07	8,267	1,042
150	19,65	8,161	1,048	19,50	8,223	1,048
200	20,74	8,159	1,059	20,56	8,269	1,059
250	22,33	8,324	1,069	22,00	8,480	1,068
300	24,89	8,732	1,073	24,08	8,896	1,073

Продолжение таблицы 1

C=8 %, p=10 МПа			C=8 %, p=30 МПа		
T, °C	V _M	G* кДж/моль	G*/G* ₀	V _M	G* кДж/моль
25	18,17	9,402	1,028	18,00	9,380
50	18,37	8,960	1,035	18,21	8,962
75	18,62	8,634	1,042	18,46	8,648
100	18,92	8,442	1,049	18,77	8,470
125	19,29	8,334	1,057	19,14	8,346
150	19,71	8,283	1,064	19,56	8,346
200	20,79	8,306	1,078	20,61	8,417
250	22,34	8,494	1,090	22,01	8,652
300	24,82	8,920	1,096	24,03	9,089

На рис.1 показана температурная зависимость относительной энергии Гиббса, а на рис.2 температурная зависимость энергии Гиббса активации вязкого течения в водных растворах нитрата бария.

Зависимость энергии Гиббса активации вязкого течения от температуры имеет экстремальный характер. С ростом температуры ΔG^* убывают, достигая минимума в области температур 420-470 К, и затем, при дальнейшем повышении температуры увеличиваются.

Обращает на себя внимание тот факт, что с повышением солесодержания наблюдается смещение минимума ΔG^* в сторону меньших температур. Исключение, возможно, составляет раствор сульфата лития, для которого в изученном интервале концентраций минимум ΔG^* приходится на 470 К.

При низких температурах фактор давления в незначительной степени влияет на величину ΔG^* , но при средних и высоких температурах повышение давления приводит к росту свободной энергии. Характерным является то, что с добавлением в раствор соли, влияние давления на ΔG^* усиливается.

Необходимо также отметить о влиянии давления на положение температурного минимума ΔG^* . Четко просматривается смещение экстремума ΔG^* в область меньших температур при повышении давления.

Таблица 2. Энергия Гиббса активации вязкого течения и мольный объем в растворах нитрата кальция

C=10 %, p=30 МПа				C=20 %, p=30 МПа		
T, °C	V _M	G*	G*/G* ₀	V _M	G*	G*/G* ₀
25	18,26	9,587	1,050	18,87	10,269	1,125
50	18,46	9,220	1,064	19,09	9,970	1,151
75	18,72	8,949	1,078	19,36	9,765	1,176
100	19,03	8,807	1,091	19,68	9,687	1,20
125	19,40	8,746	1,103	20,05	9,686	1,221
150	19,82	8,739	1,114	20,45	9,736	1,241
200	20,85	8,841	1,132	21,40	9,943	1,273
250	22,20	9,086	1,144	22,60	10,279	1,294
300	24,12	9,522	1,149	24,27	10,790	1,302

C=30 %, p=10 МПа				C=30 %, p=30 МПа		
T, °C	V _M	G*	G*/G* ₀	V _M	G*	G*/G* ₀
25	19,83	11,324	1,238	19,71	11,308	1,239
50	20,10	11,027	1,273	19,97	11,035	1,274
75	20,39	10,839	1,308	20,26	10,859	1,308
100	20,72	10,779	1,340	20,59	10,812	1,339
125	21,08	10,794	1,369	20,95	10,843	1,367
150	21,47	10,858	1,395	21,34	10,926	1,393
200	22,39	11,081	1,439	22,23	11,198	1,433
250	23,61	11,428	1,467	23,33	11,596	1,460
300	25,48	11,982	1,473	24,81	12,174	1,469
C=40 %, p=10 МПа				C=40 %, p=30 МПа		
T, °C	V _M	G*	G*/G* ₀	V _M	G*	G*/G* ₀
25	20,02	12,698	1,238	20,89	12,683	1,39
50	21,34	12,415	1,434	21,21	12,424	1,434
75	21,66	12,244	1,478	21,54	12,265	1,478
100	21,01	12,201	1,517	21,88	12,235	1,516
125	22,37	12,235	1,552	22,25	12,286	1,549
150	22,76	12,318	1,395	22,63	12,388	1,579
200	23,64	12,582	1,633	23,48	12,700	1,626
250	24,78	12,971	1,665	24,51	13,144	1,655
300	26,51	13,589	1,670	25,88	13,789	1,664

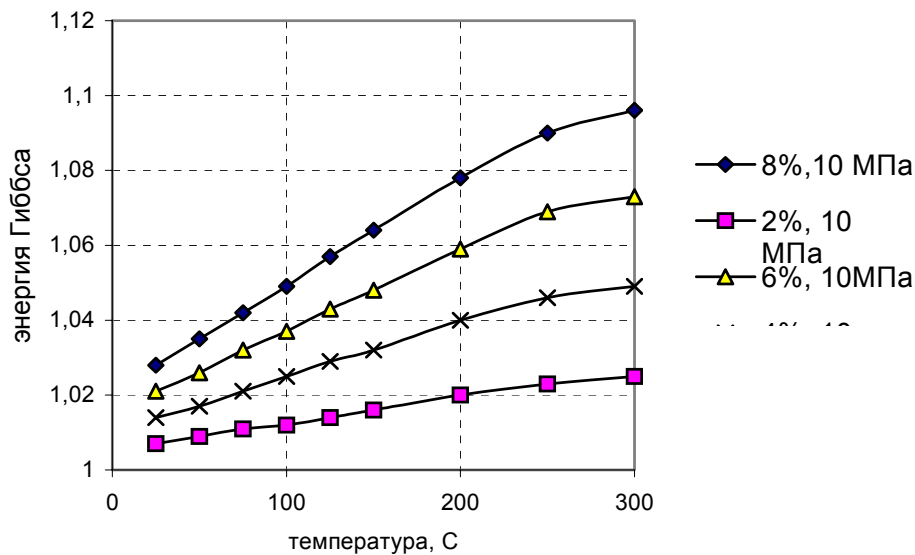


Рис.1. Относительная энергия Гиббса активации вязкого течения в растворах Ba(NO₃)₂

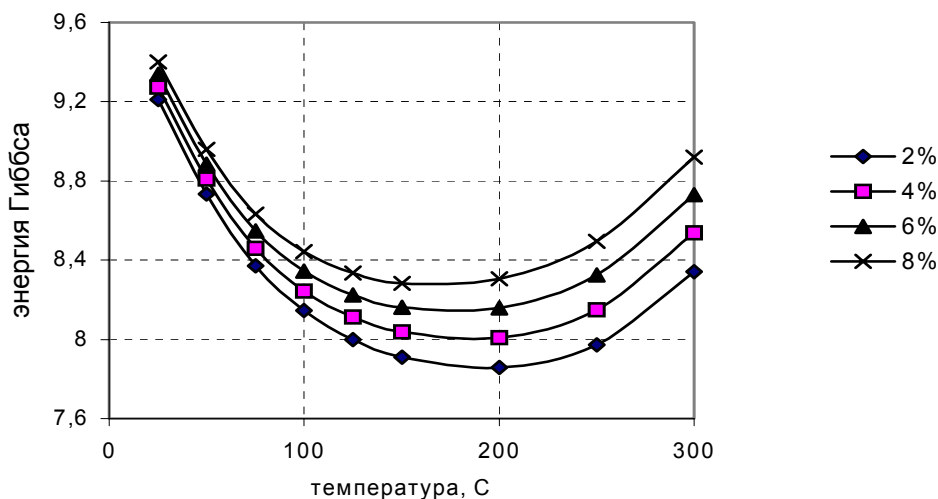


Рис. 2. Температурная зависимость энергии Гиббса активации вязкого течения в растворах $Ba(NO_3)_2$

1. Зейналова А.Б., Искендеров А.И., Таиров А.Д., Ахундов Т.С.//Нефть и газ.-1991.-№1.-с.53.
2. Ахундов Т.С., Искендеров А.И., Зейналова А.Б.//Нефть и газ.-1991.-№5.-с.64.
3. Ахундов Т.С., Ахмедова И.Н., Таиров А.Д., Искендеров А.И., Иманова М.В.//Тем.сб.науч.тр. "Результаты исследований процессов водоподготовки, водного режима на ТЭС и теплофизических свойств растворов теплоносителей".-АЗИНЕФТЕХИМ.-1988.-с.244.
4. Ахундов Т.С., Ахмедова И.Н., Искендеров А.И., Таиров А.Д.//Нефть и газ.-Баку,1989.-№8.-с.95.

$Ba(NO_3)_2$ VƏ $Ca(NO_3)_2$ SULU MƏHLULLARININ ÖZLÜLÜ AXININ AKTİVASIYA QİBBS ENERJİSİ

ƏZİZOV N.D., ZEYNALOVA A.B.

$Ba(NO_3)_2$ və $Ca(NO_3)_2$ sulu məhlullarının 298-573 K temperaturda, 30 MPa təzyiqə qədər, 2-8% ($Ba(NO_3)_2$) və 10-40 % ($Ca(NO_3)_2$) konsentrasiyalarda mol həcmələri və özlülük axının aktivasiya Qibbs enerjisi hesablanmışdır.

GIBBS ENERGY ACTIVATION OF VISCOUS FLOW IN AQUEOUS SOLUTION NITRATES OF BARIUM AND CALCIUM

AZIZOV N.D., ZEYNALOVA A.B.

Molar volumes and Gibbs energy of activation of viscous flow for $Ba(NO_3)_2$ and $Ca(NO_3)_2$ aqueous solutions at temperatures 298-573 K and pressure up to 30 MPa in an interval of concentrations 2-8 % ($Ba(NO_3)_2$) and 10-40 % ($Ca(NO_3)_2$) are calculated.