

ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ СТЕКЛУЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЫ

В. П. ПЕТРОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 IV 1984

Рассмотрен механизм активации кинетических элементов стеклующейся системы. Уточнена формула энергии активации. Разработан способ определения энтропии системы.

Рис. 5, библиографические ссылки 7.

Экспериментальные исследования температурного изменения коэффициента вязкости η стеклующихся систем показали что η принимает большие значения в температурном интервале, близком к температуре стеклования образца T_c . Вместе с тем, в области высоких температур, лежащих выше температуры T_p перехода вещества в расплав, наблюдается линейная зависимость $\ln \eta$ от $1/T$. Такая закономерность температурного изменения $\ln \eta$ позволяет оценить энергию активации кинетических элементов жидкого состояния вещества. Величины этой энергии U , а также T_c и T_p являются параметрами вещества. С их помощью можно характеризовать физические состояния исследуемой системы. Разработка способа оценки энтропии стеклующейся системы посредством указанных параметров является задачей настоящей работы.

Для решения поставленной задачи необходимо было изучить механизм активации кинетических элементов вещества.

Каждая частица конденсированной фазы вещества связана определенными силами межмолекулярного взаимодействия с каким-либо его локальным объемом. Вокруг равновесного положения она совершает колебательные движения. Выход частицы из него ограничен потенциальным барьером U : причем $U > kT$.

В веществе переходные явления могут возникать за счет флуктуации тепловой энергии [1—3]. Для определения вероятности активации кинетического элемента вещества условно выделим такой элемент, который наделен усредненными по всем подобным элементам параметрами. Пусть $dW(\Delta E)$ — вероятность возникновения в локальной области выделенного объема тепловой энергии ΔE , тогда

$$dW(\Delta E) = A \exp\left(-\frac{\Delta\Phi}{kT}\right) d(\Delta E), \quad (1)$$

где A — нормирующий множитель, а $\Delta\Phi$ — работа перевода частицы из начального (равновесного) положения в промежуточное («возбужденное») состояние. Схема такого процесса показана на рис. 1.

Величина $\Delta\Phi$ определяется условием:

$$\Delta\Phi = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V, \quad (2)$$

где ΔS и ΔV — флуктуации энтропии и объема выделенной подсистемы. Если принять, что активация кинетического элемента происходит без изменения локального объема, занимаемого кинетическим элементом, то $\Delta V = 0$ и

$$\Delta\Phi = \Delta E - T\Delta S \quad (3)$$

Величина флуктуации энтропии ΔS зависит от ΔE . Полагая, что

$$\Delta S \cong \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_v \Delta^2 E, \quad (4)$$

а также учитывая условия:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_v = \frac{1}{T} \quad (5)$$

и

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_v = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_v = -\frac{N_A}{T^2 C_{v,1}}, \quad (6)$$

найдем

$$\Delta\Phi = \frac{N_A}{2TC_{v,1}} \Delta^2 E \quad (7)$$

В последних соотношениях N_A показывает число Авагадро, а $C_{v,1}$ — ту часть молярной теплоемкости образца, измеренной при постоянном его объеме, которая соответствует рассматриваемому виду движения частиц.

Вероятность W_1 перехода кинетического элемента из равновесного состояния 1 в активированное состояние 3 равна величине:

$$W_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dW(\Delta E) \quad (8)$$

или

$$W_1 = A \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\Delta^2 E}{2RT^2 C_{v,1}}\right) d(\Delta E) \quad (9)$$

Здесь ΔE рассчитывается на 1 моль вещества.

Нормирующий множитель A определится из условия:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dW(\Delta E) = 1, \quad (10)$$

поэтому

$$A = (2\pi RT^2 C_{v,1})^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

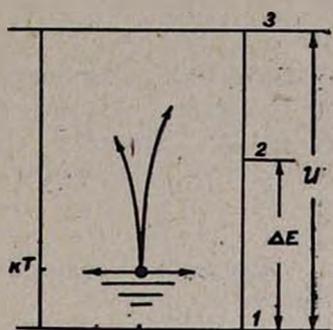


Рис. 1. Схематическое представление процесса активации кинетического элемента вещества: 1 — равновесное, 2 — „возбужденное“, 3 — активированное состояние.

Интеграл равенства (9) можно рассчитать приближенно. Для этого представим его в виде:

$$W_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} \exp(-x^2) dx, \quad (12)$$

где

$$a = \frac{U}{T\sqrt{2RC_{v,1}}} \quad (13)$$

и

$$x = \frac{\Delta E}{T\sqrt{2RC_{v,1}}} \quad (14)$$

Проведем последовательное интегрирование величины W_a по частям:

$$\begin{aligned} W_a &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} e^{-x^2} dx = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_a^{\infty} \frac{de^{-x^2}}{2x} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{e^{-a^2}}{2a} - \int_a^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{2x^2} dx \right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{e^{-a^2}}{2a} - \frac{e^{-a^2}}{4a^3} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{4} \int_a^{\infty} \frac{e^{-x^2}}{x^4} dx \right) = \dots \end{aligned} \quad (15)$$

При выбранных условиях параметр $a > 1$, поэтому в последнем выражении можно сохранить только первый член:

$$W_a \cong \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-a^2}}{2a} = \frac{T\sqrt{2RC_{v,1}}}{2\sqrt{\pi}U} \exp\left(-\frac{U^2}{2T^2RC_{v,1}}\right) \quad (16)$$

Значение W_a можно определить и как отношение времен пребывания частицы в активированном и равновесном состояниях, т. е. величин τ_0 и τ , соответственно. Действительно,

$$W_{II} = \frac{\tau_0}{\tau + \tau_0} \cong \frac{\tau_0}{\tau}, \quad (17)$$

т. к. $\tau_0 \ll \tau$.

Из двух последних соотношений получаем:

$$\tau = 2a\sqrt{\pi}\tau_0 \exp\left(\frac{U^2}{2T^2RC_{v,1}}\right). \quad (18)$$

Представляя τ в виде формулы Аррениуса

$$\tau = 2a\sqrt{\pi}\tau_0 \exp\left(\frac{G}{RT}\right), \quad (19)$$

где G —энергия активации, найдем:

$$G = \frac{U^2}{2TC_{v,1}} \quad (20)$$

Последнее соотношение показывает зависимость энергии активации G как от величины потенциального барьера частицы U , так и от теплоемкости $C_{v,1}$.

Из последнего соотношения можно получить:

$$C_{v,1} = \frac{U^2}{2TG} \quad (21)$$

Величина энергии активации кинетических элементов может быть найдена по данным коэффициента вязкости стеклующейся системы. На рис. 2 схематически показана закономерность изменения величины $\ln \eta$ от $1/T$. Если для η воспользоваться соотношением

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{G}{RT}\right), \quad (22)$$

то

$$G = RT \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (23)$$

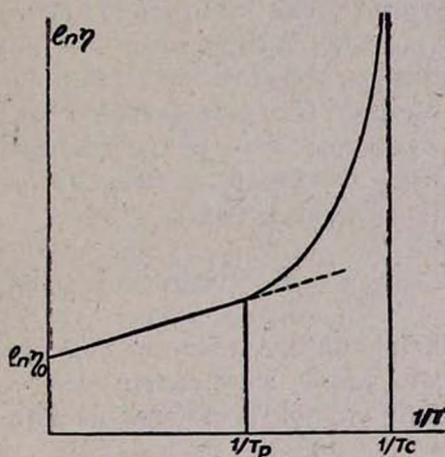


Рис. 2. Кривая температурного изменения величины $\ln \eta$ для стеклующейся системы.

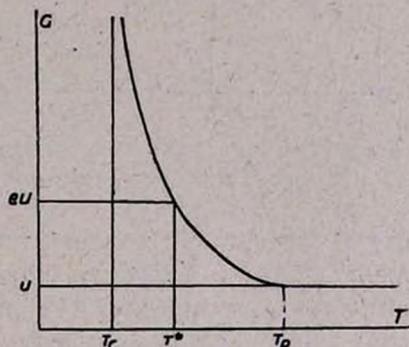


Рис. 3. Кривая температурного изменения энергии активации кинетического элемента.

Температурное изменение величины G графически показано на рис. 3. С ростом температуры энергия активации уменьшается, а при приближении к температуре стеклования она становится бесконечно высокой. Описание такой закономерности температурного изменения величины G можно дать с помощью эмпирического соотношения Фогеля-Фульчера-Таммана [4—6], применяющегося при обработке опытных данных [7]:

$$G = \frac{UT}{T - T_c} \quad (24)$$

Величина $C_{v,1}$ в этом случае представится равенством:

$$C_{v,1} = \frac{U}{2} \left(-\frac{1}{T} - \frac{T_c}{T^2} \right) \quad (25)$$

Из полученного выражения следует, что $C_{v,a}$ обладает максимумом при некоторой температуре T_m . Значение этой температуры можно найти из условия:

$$\left(\frac{\partial C_{v,a}}{\partial T}\right)_{T=T_m} = 0 \quad (26)$$

Тогда оказывается, что

$$T_m = 2T_c \quad (27)$$

Температурное изменение $C_{v,a}$ показано кривой рис. 4. Теплоемкость $C_{v,a}$ показывает скорость структурных преобразований, поэтому существование максимума на кривых зависимости $C_{v,a}$ от T оправдано. Оно подтверждается и опытными данными, соответствующими кривым рис. 2. Однако условие (27) может оказаться невыполнимым. Действительно, температура $2T_c$ может оказаться за пределами температуры T_p , тогда как все структурные преобразования должны происходить

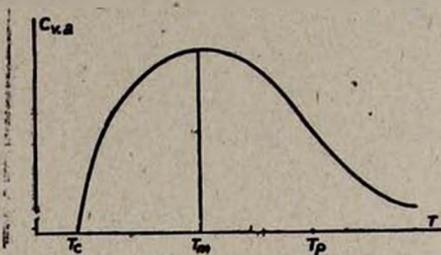


Рис. 4. Кривая изменения величины $C_{v,a}$ от температуры образца.

в интервале температур от T_c до T_p . Следовательно, необходимо применить такое эмпирическое соотношение, которое приводило бы к максимуму $C_{v,a}$ при какой-то промежуточной между T_c и T_p температуре. Таким соотношением может быть равенство:

$$G = Ue^{\frac{T^*}{T}}, \quad (28)$$

где T^* —некоторая постоянная температура, определяемая из опытных данных. Эта температура находится на кривой зависимости энергии активации от температуры образца. Учтем, что при $T=T^*$ энергия активации определяется условием:

$$G(T^*) = Ue \quad (29)$$

Функция (28) отражает закономерности изменения G от T , соответствующие кривой рис. 3. Действительно, при $T \rightarrow \infty$ величина $G \rightarrow U$, а при $T \rightarrow 0$ величина $G \rightarrow \infty$. Кроме того, это соотношение, так же как и соотношение (24), включает в себя лишь два параметра.

Применение функции (28) приводит к иному выражению для $C_{v,a}$:

$$C_{v,a} = \frac{U}{2} \cdot \frac{1}{T} e^{-\frac{T^*}{T}} \quad (30)$$

Можно показать, что в этом случае $T_m = T^*$.

Формула (30) позволяет оценить величину энтропии стеклующейся системы, пользуясь при этом известным из термодинамики соотношением:

$$dS = \frac{C_v}{T} dT, \quad (31)$$

тогда

$$S = \frac{U}{2T^*} \int \frac{T^*}{T^2} e^{-\frac{T^*}{T}} d\frac{T}{T^*} + S_0 \quad (32)$$

или

$$S = \frac{U}{2T^*} e^{-\frac{T^*}{T}} + S_0 \quad (33)$$

Постоянная интегрирования может быть определена по условию: при $T \rightarrow 0$ величина $S \rightarrow 0$, поэтому $S_0 = 0$. Следовательно,

$$S = \frac{U}{2T^*} e^{-\frac{T^*}{T}} = S_{\infty} e^{-\frac{T^*}{T}}, \quad (34)$$

где

$$S_{\infty} = \frac{U}{2T^*} \quad (35)$$

Как видно из последнего соотношения, энтропия является возрастающей функцией температуры образца, а при $T \rightarrow \infty$ величина $S \rightarrow S_{\infty}$. На рис. 5 схематически показано температурное изменение энтропии исследуемой системы. В области высоких температур энтропия достигает своего насыщения.

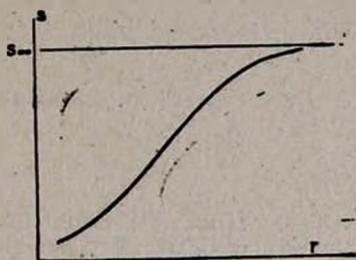


Рис. 5. Кривая температурного изменения энтропии стеклующейся системы.

В заключение автор выражает благодарность Т. К. Мелик-Бархударову за полезные советы.

ԱՊԱԿԵՏՎՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՎԻՃԱԿԻ ՖՈՒՆԿՏԻՆԱՆԵՐԸ

Վ. Պ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Դիտարկված է ապակեցվող համակարգերի կինետիկական տարրերի ակտիվացման մեխանիզմը: Մշակված է նյութի շերտոնակուսքյան որոշման մեթոդը ըստ մածուցիկության գործակցի տվյալների: Հաշվված են համակարգի ներքին էներգիան և էնտրոպիան:

FUNCTIONS OF STATES OF VITRIFIABLE SYSTEMS

V. P. PETROSSIAN

The activation mechanisms of vitrifiable systems has been discussed. A method for the determination of the thermal capacity of the substance has been elaborated according to viscosity coefficient data. The internal energy and entropy of the system have been evaluated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я. И. — Кинетическая теория жидкостей. Изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Джанбарянц А. В., Асланян В. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1971, № 1, с. 43.
3. Петросян В. П. — Изв. АН АрмССР, Физика, 1983, т. 18, № 2 с. 102.
4. Vogel H. — Phys. Zs., 1921, Bd. 22, S. 645.
5. Fulcher G. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1925, № 8, p. 339.
6. Tamman G. A. — Der Glaszustand, Leipzig, 1933, S. 123.
7. Бартнев Г. М., Лялина Н. М. — ВМС, 1967, Б18, № 5, с. 350.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 570—574 (1986 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.273—325 : 542.61

ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ КАТИОНОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ 2-ЭТИЛГЕКСАНОЛОМ ИЗ ВОДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

П. С. ШАМИРЯН, И. Н. ЛЕПЕШКОВ и Е. Е. ВИНОГРАДОВ

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, Москва

Поступило 4 VI 1986

Определены значения коэффициента распределения борной кислоты при экстракции из водных растворов, содержащих сульфаты различных металлов. Показано, что высаливающее действие катионов возрастает при увеличении заряда катиона.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 2.

При сернокислотной переработке различных боратовых руд получают растворы борной кислоты, содержащие значительное количество сернокислых солей щелочных и щелочноземельных металлов, а также железа и алюминия. В связи с этим были определены значения коэффициента распределения борной кислоты при ее экстракции из водных растворов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. В качестве экстрагента был использован 2-этилгексанол (ТУ 6-05-961-73) без дополнительной очистки. Все остальные использованные вещества были марки «х. ч.». Методика эксперимента описана в [1]. Исходная концентрация борной кислоты в водной фазе во всех опытах составляла 0,16 моль/л. Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице. На рис. 1 приводится график зависимости коэффициента распределения от концентрации высаливателя. Как видим, присутствие Na_2SO_4 и K_2SO_4 практически не сказывается на экстракции борной кислоты, в остальных случаях она сильно возрастает с увеличением концентрации высаливателя. При наличии в растворе только анионов SO_4^{2-} катионы по своему высаливающему действию располагаются в ряд:

