

03;15

## Изменения энтропии при вязком течении дисперсных систем с фазовым переходом в их частицах

© Л.П. Семихина, С.В. Штыков

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия  
E-mail: Semihina@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 4 июля 2022 г.

Принято к публикации 5 июля 2022 г.

На основе компенсационного эффекта разработан способ корректного расчета по уравнению Эйринга изменений энтропии при вязком течении жидких дисперсных систем. Обосновано наличие в дисперсных системах с жидкоподобным состоянием частиц дисперсной фазы специфического фазового перехода, при котором в этих системах в диапазоне температур  $313 \pm 10$  К претерпевают скачок изменения энтальпии и энтропия.

**Ключевые слова:** уравнение Эйринга, дисперсные системы, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.17.53277.19213

Единая точка зрения на процессы, происходящие внутри жидких дисперсных систем (ДС) при их вязком течении, отсутствует даже в случае ДС с твердыми частицами дисперсной фазы [1]. Еще менее изученными являются жидкие ДС с жидкоподобным состоянием частиц, размеры которых могут изменяться под воздействием температуры, сдвиговых деформаций и фазовых переходов. Примерами таких систем являются нефтяные дисперсные системы (НДС) с частицами дисперсной фазы в виде наноагрегатов из молекул асфальтенов, смол и парафинов [2–8]. В [7,8] показано, что аналогами НДС по вязкостным свойствам являются жидкие концентрированные мицеллярные дисперсные системы (МДС) с частицами дисперсной фазы из мицелл поверхностно-активных веществ и их агрегатов.

Рассмотрим, какую информацию о вязком течении НДС и МДС позволяет получить термодинамический метод их исследования. Этот метод основан на уравнении Эйринга для динамической вязкости жидкостей  $\mu = B \exp(\Delta G/RT)$  (где  $\Delta G$  — изменение свободной энергии Гиббса,  $R$  — универсальная постоянная,  $B$  — предэкспонента уравнения Эйринга,  $T$  — температура). На основании его подобия уравнениям Аррениуса и Френкеля  $\mu = C \exp(E/RT)$  иногда полагается, что по экспериментальным зависимостям  $\ln \mu$  от  $1/T$  находятся значения энергии активации вязкого течения  $E = \Delta G$ . Однако найденные таким образом значения  $E$  в случае НДС и МДС, как правило, увеличиваются по мере увеличения скорости сдвига из-за разрушения их частиц сдвиговыми деформациями, что не согласуется с наблюдающимся при этом снижением их вязкости [6–8]. Данное противоречие снимается лишь при учете влияния на вязкость ДС энтропии, что обеспечивается использованием в уравнении Эйринга выражения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  — изменения энтальпии и энтропии. В результате уравнение Эйринга после логарифмирования

преобразуется к виду

$$\ln \mu = \Delta H/RT - (\Delta S/R - \ln B) = \Delta H/RT - A. \quad (1)$$

Из (1) следует, что по экспериментальной зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  находятся значения не  $\Delta G$  и  $B$ , а  $\Delta H$  и  $A$ , причем  $\Delta H$  является некоторым аналогом  $E$  ( $\Delta G = \Delta H = E$  только при  $\Delta S = 0$ ), а значения  $\Delta S \neq 0$  для НДС и НДС можно находить по величине  $A$  в (1):

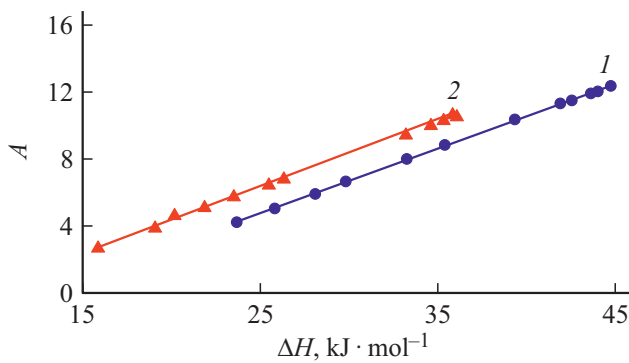
$$A = \Delta S/R - \ln B. \quad (2)$$

Сложность расчета  $\Delta S$  связана с неопределенностью константы  $B$  в (2). В [2,9,10] и большом числе других работ значения  $B$  находят по соотношению Эйринга

$$B = RT/(fV_M) = hN_a/V_M, \quad (3)$$

где  $f \approx 6 \cdot 10^{12}$  Hz — частота, с которой по гипотезе Эйринга молекулы жидкостей перемещаются на новое положение равновесия,  $h$  — постоянная Планка,  $N_a$  — число Авогадро,  $V_M$  — молярный объем жидкости. Однако в [8] показано, что вязкость НДС и НДС определяется релаксационными процессами на частотах, на пять-семь порядков меньших, чем полагалось Эйрингом. Поэтому для использования термодинамического метода исследования ДС необходима разработка способа корректного расчета константы  $B$  в (1), (2).

В настоящей работе способ независимого определения значений двух слагаемых в выражении (2) для  $A$  основывается на исследовании вязкости ДС в зависимости от двух факторов: температуры и скорости сдвига. Способ заключается в расчетах по уравнениям линейных аппроксимаций зависимостей  $\ln \mu$  от  $1/T$  при нескольких скоростях сдвига для данной ДС набора значений  $\Delta H$  и  $A$ , по которым затем графически находится зависимость  $A(\Delta H)$ . На примере большого числа НДС и МДС (десятки образцов) установлено, что для



**Рис. 1.** Зависимости  $A(\Delta H)$  на примере образцов МДС (98% неонол АФ 9-12) (1) и НДС (нефть Западно-Сальмского месторождения, Россия) (2). Свойства образцов приведены в [6].

таких ДС зависимости  $A(\Delta H)$  являются линейными, что продемонстрировано на рис. 1.

Поэтому данные зависимости можно представить в виде уравнений

$$A = \Delta S/R - \ln B = \beta \Delta H - A_o. \quad (4)$$

Приравнивая постоянные и переменные величины в (4), получаем, что  $\ln B = A_o$ , а величина  $\Delta S$  равна

$$\Delta S = \beta R \Delta H = R(A + A_o). \quad (5)$$

Поскольку в выражении для  $\Delta S = \beta R \Delta H$  значения  $\beta$  и  $\Delta H$  положительны, для исследуемых в работе НДС и МДС значения  $\Delta S$  только положительны.

Учитывая (5), изменения потенциала Гиббса можно представить в виде

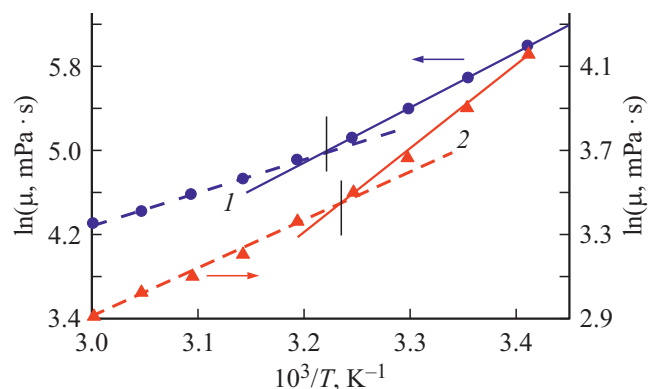
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta H(1 - \beta RT) = \Delta H(1 - T/T^{**}), \quad (6)$$

где  $T^{**} = 1/\beta R$  — температура, при которой  $\Delta G = 0$ . Подставляя (6) в (1), приходим к выводу, что величина  $B$  много больше используемых в литературе значений, так как оказывается численно равной вязкости ДС при температуре  $T^{**}$ , а не при  $T \rightarrow \infty$ , как полагалось ранее.

Согласно рис. 2, температура  $T^{**}$  равна  $T^* \sim 313$  К, при которой у ДС на зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  наблюдаются перегибы из-за скачкообразного изменения значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$ . Подобные перегибы на зависимостях  $\ln \mu$  от  $1/T$  обнаружены в ряде работ. В [2–4] полагается, что в случае НДС их причиной является фазовый переход, обусловленный плавлением содержащихся в НДС парафинов. Однако в [5] показано, что фазовый переход, соответствующий плавлению парафинов в НДС, приводит к перегибам зависимостей  $\ln \mu$  от  $1/T$  при  $T < 273$  К, а в [6,7] установлено, что перегибы на зависимостях  $\ln \mu$  от  $1/T$  при  $T^* \sim 313 \pm 5$  К наблюдаются у МДС и НДС независимо от температур плавления содержащихся в них компонентов (в настоящее время выявлены системы с  $T^* \sim 313 \pm 10$  К).

Причина этого эффекта выясняется на основании продемонстрированного на рис. 2 равенства температур  $T^*$  и  $T^{**} = 1/\beta R$  для ДС, из которого следует, что диапазон изменений этих температур должен определяться значениями коэффициента  $\beta$  в (4), (5). Проведенные расчеты подтвердили хорошее соответствие значений  $\beta = (384 \pm 12) \cdot 10^{-6}$  mol/J и диапазона изменения  $T^* = T^{**} = 313 \pm 10$  К для исследованных МДС и НДС, что фактически подтверждает и корректность полученных в настоящей работе соотношений (5), (6) для  $\Delta S$  и  $\Delta G$ .

Следствием проведенного исследования является выявление высокой значимости компенсационного эффекта для вязкости НДС и МДС. Лишь на основании компенсационного эффекта объясняется причина типичного для НДС и МДС снижения вязкости по мере повышения скорости сдвига, несмотря на происходящее при этом увеличение значений  $\Delta H$  из-за распада частиц их дисперсной фазы на более мелкие агломераты [6–8]. Как оказалось, изменения под действием сдвиговых деформаций двух определяющих вязкость НДС и МДС термодинамических функций, энтальпии и энтропии, таковы, что влияние увеличения  $\Delta H$  на их вязкость компенсируется пропорциональным увеличением  $\Delta S$ . В [6–8] этот вывод сделан для значений  $\Delta S$ , найденных по формуле (2) с точностью до неопределенной константы. Полученное в настоящей работе выражение (5) для  $\Delta S = \beta R \Delta H$  позволяет установить, что при  $T = T^* = T^{**}$  величина  $\Delta H$  полностью компенсируется значением  $\Delta S$ , т.е.  $\Delta G = 0$ . При  $T > T^*$  значения  $\Delta G < 0$ , что с точки зрения классической термодинамики указывает на самопроизвольный переход ДС в более стабильное равновесное состояние с меньшими размерами частиц. Учтем также, что в случае фазовых переходов на макроуровне скачки претерпевают либо первые производные от потенциала Гиббса (фазовые переходы первого рода), либо вторые (фазовые переходы второго рода). При темпе-



**Рис. 2.** Типичные температурные зависимости вязкости МДС и НДС, полученные при скорости сдвига  $6.6$  (1) и  $26.6 \text{ s}^{-1}$  (2), на примере тех же образцов, что и на рис. 1. 1 — МДС (98% неонол АФ 9-12), 2 — НДС (нефть Западно-Сальмского месторождения, Россия). Вертикальными линиями отмечены температуры  $T^{**} = 1/\beta R$  для этих образцов.

ратуре  $T^*$  выявленного в настоящей работе фазового перехода скачки претерпевают обе производные от потенциала Гиббса по температуре (внешнее давление  $p \approx 10^5 \text{ Pa} = \text{const}$  во всех экспериментах). На скачок первой производной  $(\partial G/\partial T)_p = -S$  указывает наличие при  $T^*$  скачка  $\Delta S$ , а на скачок второй производной — наличие скачка  $\Delta H$ , который обуславливает скачок теплоемкости  $C_p$ :

$$(\partial^2 G/\partial T^2)_p = -(\partial S/\partial T)_p = -(\partial H/\partial T)_p/T = -C_p/T.$$

На наличие скачков  $\Delta S$  и  $\Delta H$  ( т.е. на наличие  $\Delta(\Delta S)$  и  $\Delta(\Delta H)$ ) при температуре  $T^*$  указывает изменение углов наклона зависимостей  $\ln \mu$  от  $1/T$  при  $T < T^*$  и  $T > T^*$  на рис. 2.

В таком случае фазовый переход в МДС и НДС, фиксируемый по перегибу температурной зависимости их вязкости в переменных  $\ln \mu$  и  $1/T$ , является новым, не имеющим аналога на макроуровне специфическим фазовым переходом, при котором происходит скачкообразное изменение значений  $\Delta H$  и  $\Delta S = \beta R \Delta H$ , а его температура  $T^*$  определяется коэффициентом  $\beta$  в выражениях (4) и (5) для компенсационного эффекта. Фиксировать данный фазовый переход в НДС и МДС по перегибу зависимости  $\ln \mu$  от  $1/T$  следует лишь при напряжениях сдвига  $\tau < \tau^* \approx 10 \text{ Pa}$ . При  $\tau > \tau^*$  эти перегибы исчезают, поскольку под воздействием значительных сдвиговых деформаций происходит распад лабильных частиц дисперсной фазы в НДС и МДС практически в той же степени, что и при их нагреве до  $T > T^*$  [6,7].

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Е.А. Кирсанов, В.Н. Матвеевко, *Неньютоновское поведение структурированных систем* (ТЕХНОСФЕРА, М., 2016), с. 9–14.  
technosphere.ru>files/boo\_pdf/0/book\_481\_489.pdf
- [2] М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, Бутлеровские чтения, **52** (11), 35 (2017). DOI: jbc-01/17-52-11-35
- [3] А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, М. Амро, Изв. СПбГТИ (ТУ), № 44, 45 (2018).  
DOI: 10.15217/issn1998984-9.2018.44.45
- [4] А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, М.Ю. Доломатов, Инж.-физ. журн., **90** (6), 1581 (2017). [А.А. Voitsova, N.K. Kondrasheva, M.Yu. Dolomatov, J. Eng. Phys. Thermophys., **90** (6), 1506 (2017).  
DOI: 10.1007/s10891-017-1712-9].
- [5] И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев, М.А. Могильниченко, Бурение и нефть, № 11, 32 (2018). 2018\_bur\_neft\_1.pdf
- [6] Л.П. Семихина, А.М. Пашнина, И.В. Ковалева, Д.В. Семихин, Вестн. ТюмГУ. Физ.-мат. моделирование. Нефть, газ, энергетика, **4** (3), 36 (2018).  
DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-3-36-52
- [7] Л.П. Семихина, И.В. Ковалева, Изв. Уфимского научного центра РАН, № 2, 5 (2019).  
DOI: 10.31040/2222-8349-2019-0-2-5-14
- [8] Л.П. Семихина, Д.Д. Коровин, Вестн. ТюмГУ. Физ.-мат. моделирование. Нефть, газ, энергетика, **7** (3), 89 (2021).  
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-3-89-105
- [9] F.J. Rubio-Hernández, A.I. Gómez-Merino, R. Delgado-García, N.M. Páez-Flor, Powder Technol., **308**, 318 (2017).  
DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.071
- [10] M. Moosavi, A. Daneshvar, E. Sedghamiz, J. Mol. Liq., **209** (9) 693 (2015). DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.029