

Кластерно-ассоциатная модель вязкости бромида серебра

¹МАКАШЕВА Астра Мундуковна, д.т.н., профессор, академик, astra_mun@mail.ru,

^{1*}БЕКБАЕВА Ләззат Ақылбайқызы, докторант, lyazzat.bekbaeva@mail.ru,

¹НАО «Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова», Казахстан, Караганда, пр. Н. Назарбаева, 56,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Статья посвящена разработке обобщенной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости, основанной на концепции хаотизированных частиц для расплавов неорганических соединений. Помимо практической важности, изучение вязкости расплавов неорганических соединений представляет и большой научный интерес, так как вязкость является наиболее структурно-чувствительной характеристикой вещества, дающей представление о силах межмолекулярного взаимодействия и о механизме процессов молекулярного переноса в жидкостях. Накопление знаний в этой области позволяет решить многие вопросы, связанные с теорией жидкого состояния. Экспериментальный материал по вязкости расплавов неорганических соединений довольно ограничен, что объясняется серьезными трудностями, связанными с проведением соответствующих исследований. Поэтому предлагается для изучения вязкости использование кластерно-ассоциатной модели, что значительно приближает к решению многих задач, связанных с теорией жидкости. В данной статье разработана кластерно-ассоциатная модель вязкости бромида серебра в полном диапазоне жидкого состояния. Сравнение разработанной кластерно-ассоциатной модели динамической вязкости бромида серебра, основанной на концепции хаотизированных частиц, со справочными данными по вязкости показало высокую адекватность предлагаемой модели.

Ключевые слова: концепция хаотизированных частиц, распределение Больцмана, динамическая вязкость, бромид серебра, кластер, ассоциат.

Введение

В книге [1] авторы разработали модель температурной зависимости вязкости на базе концепции хаотизированных частиц. Она названа кластерно-ассоциатной моделью вязкости, так как учитывает образование кластеров и ассоциатов из кластеров, формирующихся из кристаллоподвижных частиц. Концепция хаотизированных частиц является дополнением классической теории вязкости. Авторы концепции полагают, что возможно разделение твердого, жидкого и газообразного состояния веществ с помощью различных по энергетической величине частиц. Эти частицы находятся в постоянном обмене энергиями и способностью преодолевать определенные тепловые барьеры, например, плавление и кипение. Они разделены на три класса хаотизированных частиц: кристаллоподвижные (crystal-mobile), жидкоподвижные (liquid-mobile) и пароподвижные (vapor-mobile). Модель температурной зависимости вязкости названа кластерно-ассоциатной моделью вязкости, так как учитывает образование кластеров и ассоциатов из кластеров, формирующихся из кристаллоподвижных частиц.

Кластерно-ассоциатная модель динамической

вязкости выглядит как:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_3/T)^b}, \quad (1)$$

где η_1 – реперная точка вязкости при температуре T_1 (К); a – показатель степени ассоциации кластеров; b – показатель степени агрегации ассоциатов. Показатели a и b находятся по уравнениям:

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}, \quad (2)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (3)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (4)$$

Проведем исследование по температурной зависимости вязкости на примере одного из неорганических соединений бромида серебра. Соединение бромаргирит [2] находится в совокупности с некоторой долей примесных атомов хлора и йода. Иллюстрация бромаргирита – это иллюстрация прозрачных и малопрозрачных кристаллитов в достаточно широком спектре цветов – от желто-зеленого до коричневого оттенков. Месторождения Южной Америки и Европы, а также

примеси, входящие в него, напрямую влияют на цвет самого бромаргирита.

Бромаргирит, или иначе – бромид серебра, выступает в роли катализатора при получении монокарбоновых жирных кислот и олефинов (алкенов) с долей реактива Гриньяра.

Возможность гидрометаллургической переработки бромида серебра исследовалась авторами [3], в работе которых, показана высокая степень выщелачивания с использованием тиосульфата натрия и бинарной смеси: тиосульфат натрия – раствор аммиака. В работе авторы также отображают данные о двухстадийном выщелачивании серебра и трансфера бромида серебра в металлическую фазу, результатом которого является реализация процесса цементирования цинком и железом.

Бромид серебра служит исходным материалом получения металлического серебра металлургическими способами (например, гидрометаллургическим). Изучение вязкости необходимо для того, чтобы осуществлять дальнейшие процессы выщелачивания бромида серебра и перевода в металлическое состояние.

В целом, все полученные данные по вязкости неорганических веществ (не только по бромиду серебра) необходимы для создания базы справочных данных, способствующих осуществлению химических и металлургических процессов.

Известны способы получения металлического серебра из его хлоридов, бромидов, сульфидов:

1. Металлургия благородных металлов / Под ред. Чугаева Л.В. – М.: Металлургия, 1987, С. 350-355.

2. Патент № 4388109, кл. В 22 F 9/00, С 22 В 11/00, 1983 (США).

3. Патент № 2094506, С 22 В 11/02 / Громов О.Г., Куншина Г.Б., Кузьмин А.П., Локшин Э.П., Калинин В.Т. (Россия).

4. Вострикова Н.М., Рюмин А.И. Гидрометаллургическая переработка технического бромида серебра // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2012. – № 7. – С. 805-809.

5. Cui H., Anderson C. Hydrometallurgical treatment of waste printed circuit boards: Bromine leaching // Metals, 2020, 10(4), 462. doi:10.3390/met10040462

Разработка кластерно-ассоциатной модели вязкости для бромида серебра

По бромиду серебра в [4] и [5] приведены точечные зависимости динамической вязкости от температуры. Из справочника [4] были взяты три реперные точки: $T_1 = 720$ К, $\eta_1 = 3,30$ мПа·с, $T_2 = 800$ К, $\eta_2 = 2,65$ мПа·с, $T_3 = 860$ К, $\eta_3 = 2,33$ мПа·с. Данные из [5] представляются следующими значениями: $T_1 = 882$ К, $\eta_1 = 1,86$ мПа·с, $T_2 = 922$ К, $\eta_2 = 1,66$ мПа·с, $T_3 = 1076$ К, $\eta_3 = 1,19$ мПа·с. Температура плавления по [4] – 703 К.

По формулам (2-4) произведены расчеты и по-

лучены данные: $a_2 = 2,0820$; $a_3 = 1,9589$; $b = 0,8431$ [4]; $a_2 = 2,5648$; $a_3 = 2,2464$; $b = 0,8581$ [5]. Подставляя найденные значения в формулу (1), расчетные зависимости примут следующий вид:

$$\eta = 3,30(720/T)^{2,0820(800/T)^{0,8431}}, \text{ мПа·с}, \quad (5)$$

$$\eta = 1,86(822/T)^{2,5648(922/T)^{0,8581}}, \text{ мПа·с}, \quad (6)$$

где для (5) данные из [4], (6) – [5].

В таблице 1 произведено сравнение справочных данных с расчетными, а на рисунке 1 изображен общий характер обсуждаемых величин в виде графика.

Коэффициент нелинейной множественной корреляции высокий: $R = 0,999875$ и $t_R = 14440 \gg 2$ по справочным данным [4] и по уравнению (5), $R = 0,995841$ и $t_R = 207,8168 \gg 2$ по справочным данным [5] и по (6).

Полученные результаты подтверждают смысл показателя b как степени агрегации из ассоциатов и сложной природы вязкого течения.

Определим энергию активации вязкого течения по уравнению Френкеля. Для этого выберем реперные точки для каждого справочного источника и дополнительные расчетные по моделям (5), (6): $T_1 = 720$ К, $\eta_1 = 3,3$ мПа·с, $T_2 = 860$ К, $\eta_2 = 2,33$ мПа·с [4], $T_1 = 882$ К, $\eta_1 = 1,860$ мПа·с, $T_2 = 1076$ К, $\eta_2 = 1,190$ мПа·с [5].

Температуре 720 К соответствуют координаты $x_1 = 0,0014$ и $y_1 = 1,1939$, а температуре 860 К – $x_2 = 0,0012$ и $y_2 = 0,8459$ для [4].

Согласно равенствам

$$\ln \eta_0 = y_1 - \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot x_1 \quad (7)$$

$$\frac{E}{R} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (8)$$

находим:

$$\ln \eta_0 = 1,1939 - \frac{(0,8459 - 1,1939)}{(0,0012 - 0,0014)} \cdot 0,0014 = -0,944,$$

$$\eta_0 = e^{-0,944} = 0,38902 \text{ мПа·с},$$

$$\frac{E}{R} = \frac{0,8459 - 1,1939}{0,0012 - 0,0014} = 1539,394,$$

$$E = 1539,394 \cdot 8,31441 = 12799,15 \text{ Дж/моль}.$$

Температуре 882 К соответствуют координаты $x_1 = 0,0011$ и $y_1 = 0,6206$, а температуре 1076 К – $x_2 = 0,0009$ и $y_2 = 0,1740$ для [5].

Согласно равенствам (7) и (8) находим:

$$\ln \eta_0 = 0,6206 - \frac{(0,1740 - 0,6206)}{(0,0009 - 0,0011)} \cdot 0,0011 = -1,856571,$$

$$\eta_0 = e^{-1,856571} = 0,156207 \text{ мПа·с},$$

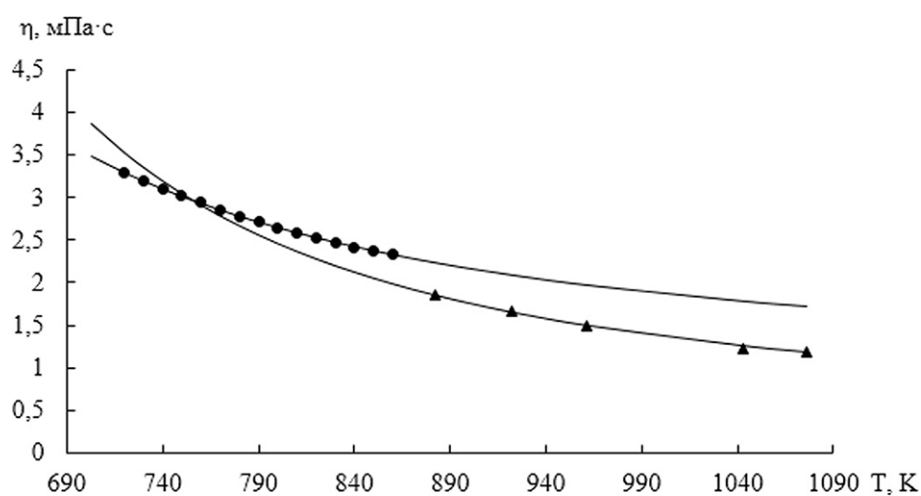
$$\frac{E}{R} = \frac{0,1740 - 0,6206}{0,0009 - 0,0011} = 2184,844,$$

$$E = 2184,844 \cdot 8,31441 = 18165,69 \text{ Дж/моль}.$$

Данные по вязкости расплава бромида сере-

Таблица 1 – Справочные [4], [5] и рассчитанные по (5) и (6) данные по динамической вязкости расплавленного бромида серебра

T, K	η [4], мПа·с	η (5), мПа·с	a	η [5], мПа·с	η (6), мПа·с	a
Tm = 703	–	3,488	2,322	–	3,876	3,237
720	3,3	3,300	2,275	–	3,540	3,171
730	3,2	3,199	2,249	–	3,365	3,134
740	3,11	3,105	2,223	–	3,204	3,098
750	3,02	3,017	2,198	–	3,056	3,062
760	2,94	2,934	2,174	–	2,919	3,027
770	2,86	2,856	2,150	–	2,793	2,994
780	2,78	2,783	2,127	–	2,676	2,961
790	2,71	2,715	2,104	–	2,568	2,929
800	2,65	2,650	2,082	–	2,468	2,897
810	2,58	2,589	2,060	–	2,374	2,866
820	2,53	2,531	2,039	–	2,287	2,836
830	2,47	2,477	2,018	–	2,206	2,807
840	2,42	2,425	1,998	–	2,130	2,778
850	2,37	2,376	1,978	–	2,059	2,750
860	2,33	2,330	1,959	–	1,992	2,723
870	–	2,286	1,940	–	1,930	2,696
880	–	2,244	1,921	–	1,871	2,670
882	–	2,236	1,918	1,86	1,860	2,664
890	–	2,205	1,903	–	1,816	2,644
900	–	2,167	1,885	–	1,764	2,619
910	–	2,131	1,868	–	1,715	2,594
920	–	2,097	1,851	–	1,669	2,570
922	–	2,090	1,847	1,66	1,660	2,565
930	–	2,064	1,834	–	1,625	2,546
961	–	1,972	1,784	1,49	1,504	2,475
1043	–	1,781	1,665	1,22	1,263	2,307
1076	–	1,720	1,622	1,19	1,190	2,246



По справочным данным [4] (по точкам) и по уравнению (5),
по справочным данным [5] (по треугольникам) и по уравнению (6)

Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости расплавленного бромида серебра от температуры

Таблица 2 – Данные по вязкости бромида серебра в логарифмических координатах

T, K	103/T	η [4], мПа·с	$\ln \eta$ [3]	η (5), мПа·с	$\ln \eta$	η [5], мПа·с	$\ln \eta$ [4]	η (6), мПа·с	$\ln \eta$
Tm = 703	1,422	–	–	3,488	1,249	–	–	3,876	1,355
720	1,389	3,3	1,194	3,300	1,194	–	–	3,540	1,264
730	1,370	3,2	1,163	3,199	1,163	–	–	3,365	1,213
740	1,351	3,11	1,135	3,105	1,133	–	–	3,204	1,164
750	1,333	3,02	1,105	3,017	1,104	–	–	3,056	1,117
760	1,316	2,94	1,078	2,934	1,076	–	–	2,919	1,071
770	1,299	2,86	1,051	2,856	1,050	–	–	2,793	1,027
780	1,282	2,78	1,022	2,783	1,024	–	–	2,676	0,984
790	1,266	2,71	0,997	2,715	0,999	–	–	2,568	0,943
800	1,250	2,65	0,975	2,650	0,975	–	–	2,468	0,903
810	1,235	2,58	0,948	2,589	0,951	–	–	2,374	0,865
820	1,220	2,53	0,928	2,531	0,929	–	–	2,287	0,827
830	1,205	2,47	0,904	2,477	0,907	–	–	2,206	0,791
840	1,190	2,42	0,884	2,425	0,886	–	–	2,130	0,756
850	1,176	2,37	0,863	2,376	0,866	–	–	2,059	0,722
860	1,163	2,33	0,846	2,330	0,846	–	–	1,992	0,689
870	1,149	–	–	2,286	0,827	–	–	1,930	0,658
880	1,136	–	–	2,244	0,808	–	–	1,871	0,627
882	1,134	–	–	2,236	0,805	1,86	0,621	1,860	0,621
890	1,124	–	–	2,205	0,791	–	–	1,816	0,597
900	1,111	–	–	2,167	0,773	–	–	1,764	0,568
910	1,099	–	–	2,131	0,757	–	–	1,715	0,540
920	1,087	–	–	2,097	0,740	–	–	1,669	0,512
922	1,085	–	–	2,090	0,737	1,66	0,507	1,660	0,507
930	1,075	–	–	2,064	0,725	–	–	1,625	0,486
961	1,041	–	–	1,972	0,679	1,49	0,399	1,504	0,408
1043	0,959	–	–	1,781	0,577	1,22	0,199	1,263	0,234

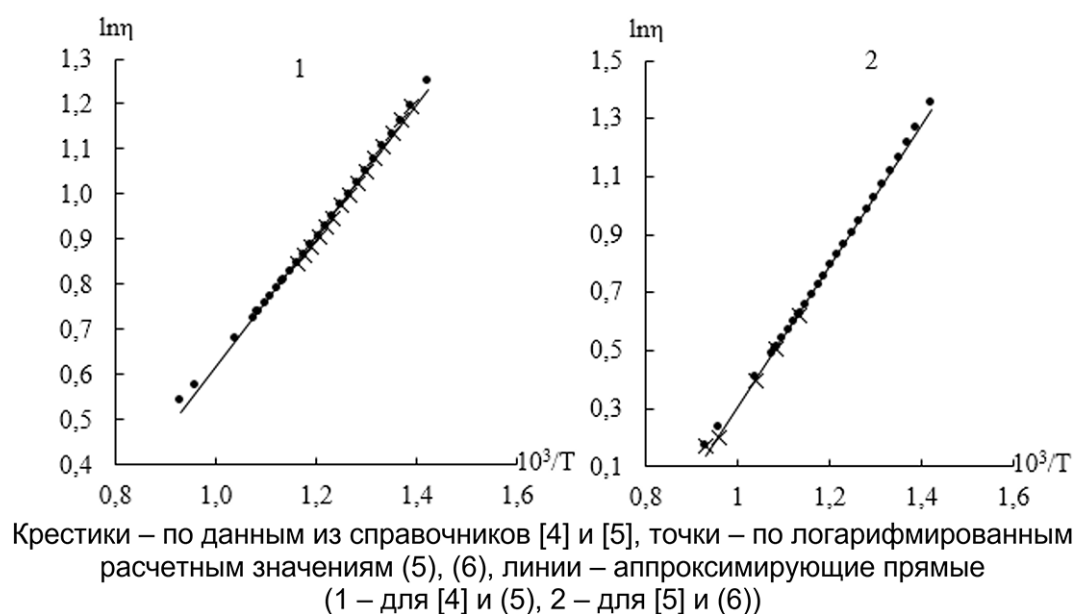


Рисунок 2 – Логарифмическая зависимость вязкости AgBr от обратной температуры

бра в логарифмических координатах размещены в таблице 2, а на рисунке 2 изображены графики логарифмической зависимости от обратной температуры.

Уравнение Френкеля для расплава бромида серебра выразится так:

$$\eta = 0,38902 \cdot e^{\frac{12799,15}{RT}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}, \quad (9)$$

$$\eta = 0,156207 \cdot e^{\frac{18165,69}{RT}}, \text{ мПа}\cdot\text{с}. \quad (10)$$

Сопоставление расчетных данных по кластерно-ассоциатным уравнениям (5), (6) и по уравнениям Френкеля (9), (10) приведены в таблице 3.

Сравнение приведенных данных указывает на близость результатов, что подтверждается высоким коэффициентом нелинейной множественной корреляции: $R = 0,9980471$ и $tR = 1304,2077 \gg 2$ по уравнениям (5) и (9), $R = 0,982483$ и $tR = 144,2589$

$\gg 2$ по уравнениям (6) и (10), и адекватностью кластерно-ассоциатных моделей вязкости.

Выводы

На основе кластерно-ассоциатной модели вязкости разработано уравнение для AgBr. Установлена высокая адекватность рассчитанных и справочных данных, что указывает на возможное применение разработанных моделей вязкости в дальнейшем. Полученные результаты позволяют прогнозировать предлагаемую зависимость как в области высоких, так и низких температур.

С помощью уравнения Френкеля определили энергию активации вязкого течения для исследуемого неорганического соединения. Высокий коэффициент корреляции кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля подтверждает их взаимное соответствие и дополнительность.

Таблица 3 – Динамическая вязкость бромида серебра по кластерно-ассоциатным уравнениям (5), (6) и уравнениям Френкеля (9), (10)

T, K	η [4], мПа·с	η (5), мПа·с	η (9), мПа·с	η [5], мПа·с	η (6), мПа·с	η (10), мПа·с
Tm = 703	–	3,488	3,475	–	3,876	3,495
720	3,3	3,300	3,300	–	3,540	3,248
730	3,2	3,199	3,205	–	3,365	3,115
740	3,11	3,105	3,115	–	3,204	2,992
750	3,02	3,017	3,030	–	3,056	2,876
760	2,94	2,934	2,949	–	2,919	2,768
770	2,86	2,856	2,872	–	2,793	2,667
780	2,78	2,783	2,800	–	2,676	2,572
790	2,71	2,715	2,730	–	2,568	2,482
800	2,65	2,650	2,665	–	2,468	2,398
810	2,58	2,589	2,602	–	2,374	2,318
820	2,53	2,531	2,543	–	2,287	2,243
830	2,47	2,477	2,486	–	2,206	2,172
840	2,42	2,425	2,431	–	2,130	2,105
850	2,37	2,376	2,380	–	2,059	2,042
860	2,33	2,330	2,330	–	1,992	1,982
870	–	2,286	2,283	–	1,930	1,925
880	–	2,244	2,237	–	1,871	1,871
882	–	2,236	2,228	1,86	1,860	1,860
890	–	2,205	2,194	–	1,816	1,819
900	–	2,167	2,152	–	1,764	1,770
910	–	2,131	2,112	–	1,715	1,723
920	–	2,097	2,073	–	1,669	1,679
922	–	2,090	2,066	1,66	1,660	1,670
930	–	2,064	2,036	–	1,625	1,637
961	–	1,972	1,930	1,49	1,504	1,517
1043	–	1,781	1,702	1,22	1,263	1,269
1076	–	1,720	1,627	1,19	1,190	1,190

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева (Макашева) А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. – М.: Научный мир, 2012. – 288 с.
2. <https://chem.ru/bromid-serebra-i.html>
3. Вострикова Н.М., Рюмин А.И. Гидрометаллургическая переработка технического бромида серебра / Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 7 (2012 5) 805-809
4. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
5. Волков А.И., Жарский И.М. Неорганические вещества и их свойства: Справочник. – М.: Букмастер, 2013. – 272 с.
6. Савельев И.В. Курс общей физики: Учебное пособие. В 3-х т. Т.1. Механика. Молекулярная физика. 8-е изд. – М.: Издательство «Лань», 2007. – 432 с.
7. Шестакова Т.П. Лекции по теоретической физике. Электродинамика. Термодинамика и статистическая физика. – М.: Ижевск, 2014. – 300 с.

Күміс бромиді тұтқырлығының кластерлі-ассоциаттық моделі

¹**МАКАШЕВА Астра Мундуковна**, т.ғ.д., профессор, академик, astra_mun@mail.ru,

¹***БЕКБАЕВА Ләззат Ақылбайқызы**, докторант, lyazzat.bekbaeva@mail.ru,

¹«Әбілқас Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті» КеАҚ, Қазақстан, Қарағанды, Н. Назарбаев даңғылы, 56,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Мақала бейорганикалық қосылыстардың балқымаларына арналған хаотизацияланған бөлшектер тұжырымдамасына негізделген динамикалық тұтқырлықтың жалпыланған кластерлі-ассоциаттық моделін жасауға арналған. Практикалық маңыздылықтан басқа, бейорганикалық қосылыстардың балқымаларының тұтқырлығын зерттеу үлкен ғылыми қызығушылық тудырады, өйткені тұтқырлық – бұл молекулааралық өзара әрекеттесу күштері мен сұйықтықтардағы молекулалық тасымалдау процестерінің механизмі туралы түсінік беретін заттың ең құрылымдық-сезімтал сипаттамасы. Осы саладағы білімнің жинақталуы сұйық күй теориясына қатысты көптеген мәселелерді шешуге мүмкіндік береді. Бейорганикалық қосылыстар балқымаларының тұтқырлығы бойынша эксперименттік материал айтарлықтай шектеулі, бұл тиісті зерттеулер жүргізумен байланысты елеулі қиындықтармен түсіндіріледі. Сондықтан тұтқырлықты зерттеу үшін сұйықтық теориясымен байланысты көптеген мәселелерді шешуге едәуір жақындататын кластерлі-ассоциаттық модельді қолдану ұсынылады. Бұл мақалада сұйық күйдің толық диапозонындағы күміс бромидінің тұтқырлығының кластерлі-ассоциаттық моделі жасалған. Күміс бромидінің динамикалық тұтқырлығының кластерлі-ассоциаттық моделін хаотизацияланған бөлшектер тұжырымдамасына негізделген тұтқырлық туралы анықтамалық мәліметтермен салыстыру ұсынылған модельдің жоғары сәйкестігін көрсетті.

Кілт сөздер: ретсіз бөлшектер туралы түсінік, Больцманның таралуы, динамикалық тұтқырлық, күміс бромиді, кластер, Ассоциация.

Cluster-associated Viscosity Model of Silver Bromide

¹**MAKASHEVA Astra**, Dr. of Tech. Sci., Professor, Academician, astra_mun@mail.ru,

¹***BEKBAYEVA Lazzat**, doctoral student, lyazzat.bekbaeva@mail.ru,

¹NPJSC «Abylqas Saginov Karaganda Technical University», Kazakhstan, Karaganda, N. Nazarbayev Avenue, 56,

*corresponding author.

Abstract. The article is devoted to the development of a generalized cluster-associated model of dynamic viscosity based on the concept of chaotic particles for melts of inorganic compounds. In addition to practical importance, the study of the viscosity of melts of inorganic compounds is also of great scientific interest, since viscosity is the most structurally sensitive characteristic of a substance, which gives an idea of the forces of intermolecular interaction and the mechanism of molecular transport processes in liquids. The accumulation of knowledge in this area allows us to solve many questions related to the theory of the liquid state. Experimental data on the viscosity of melts of inorganic compounds is rather limited, which is due to serious difficulties associated with conducting relevant studies. Therefore, it is proposed to use a cluster-associated model for studying viscosity, which significantly approaches the solution of many problems related to fluid theory. In this paper, a cluster-associated model of the viscosity of silver bromide in the full range of the liquid state is developed. Comparison of the developed cluster-associated model of dynamic viscosity of silver bromide based on the concept of chaotic particles with reference data on viscosity showed high adequacy of the proposed model.

Keywords: concept of chaotic particles, Boltzmann distribution, dynamic viscosity, silver bromide, cluster, associate.

REFERENCES

1. Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhayeva (Makasheva) A.M. Vyazkost', tekuchest' i plotnost' veshchestv kak mera ih haotizatsii. – Moscow: Nauchnyj mir, 2012. – 288 p.
2. <https://chem.ru/bromid-serebra-i.html>
3. Vostrikova N.M., Ryumin A.I. Gidrometallurgicheskaya pererabotka tekhnicheskogo bromida serebra / Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 7 (2012 5) 805-809.
4. Lidin R.A. i dr. Himicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv: Ucheb. posobie dlya vuzov. 3-e izd., ispr. – Moscow: Himiya, 2000. – 480 p.
5. Volkov A.I., Zharskiy I.M. Neorganicheskie veshchestva i ih svoystva: Spravochnik. – Moscow: Bukmaster, 2013. – 272 p.
6. Savel'ev I.V. Kurs obshchej fiziki: Uchebnoe posobie. V 3-h t. T.1. Mekhanika. Molekulyarnaya fizika. 8-e izd. – Moscow: Publ. «Lan'», 2007. – 432 p.
7. Shestakova T.P. Lekcii po teoreticheskoy fizike. Elektrodinamika. Termodinamika i statisticheskaya fizika. – Moscow: Izhevsk, 2014. – 300 p.