

УДК 532.13

**КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ФТОРИДА НАТРИЯ  
В СОПОСТАВЛЕНИИ С МОДЕЛЬЮ ФРЕНКЕЛЯ**© 2020 г. А. М. Макашева<sup>а</sup>, В. П. Малышев<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

\*e-mail: eia\_hmi@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2019 г.

После доработки 04.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Целью исследований является разработка температурной зависимости динамической вязкости для фторида натрия. Актуальность исследований связана с недостаточной изученностью природы вязкого состояния и течения жидкости, с разрозненностью температурных зависимостей вязкости, с фрагментарностью и узостью экспериментального определения этой характеристики и невозможностью ее отображения в полном температурном диапазоне жидкого состояния, особенно для расплавов. Научная новизна работы состоит в отображении температурной зависимости вязкости кластерно-ассоциатной вероятностной математической моделью, иерархическая структура которой адекватна физической природе агрегации частиц без учета их конкретного строения, но с учетом изменения степени их ассоциации с повышением температуры. Расчет данных проводился на основе нового кластерно-ассоциатного уравнения, которое было выведено в рамках концепции хаотизированных частиц. Приведены расчетные данные в температурном диапазоне от температуры плавления до точки кипения. Показано, что степень ассоциации кластеров при повышении температуры закономерно понижается, равная в среднем трех-четырёх-частичной компоновке кластеров в ассоциате. Проведено сопоставление кластерно-ассоциатной модели с уравнением Френкеля в логарифмических координатах. Аппроксимация проводилась двумя прямолинейными зависимостями, пересекающимися в области температуры 1500 К. Высокий коэффициент корреляции френкелевской и кластерно-ассоциатной моделей указывает на функциональный характер взаимосвязи, взаимное соответствие и дополнительность этих моделей.

*Ключевые слова:* распределение Больцмана, динамическая вязкость, хаотизированные частицы, ассоциат, кластер, фторид натрия

DOI: 10.31857/S0235010620050060

**ВВЕДЕНИЕ**

Авторами [1] на основе концепции хаотизированных частиц была разработана кластерно-ассоциатная модель вязкости жидкости в полном диапазоне от температуры плавления до точки кипения.

Согласно этой концепции, в соответствии с фундаментальным распределением Больцмана вязкое течение рассматривается как разрушение ассоциатов путем преодоления сил Ван-дер-Ваальсового притяжения между кластерами, что в принципе не противоречит существующим представлениям о вязком течении и подчиняется новой зависимости [2–4]:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^a, \quad (1)$$

где  $\eta_1$  – реперная экспериментальная (справочная) точка динамической вязкости при температуре  $T_1$ , К;  $a$  – степень ассоциации кластеров (среднее число кластеров в ассоциате). Для вычисления показателя  $a$  необходимо иметь вторую реперную точку  $\eta_2$ ,  $T_2$

$$a = a_2 (T_2/T)^b, \quad (2)$$

где  $b$  – степень агрегации ассоциаций кластеров. Для идентификации показателя  $b$  используется третья реперная точка  $\eta_3$ ,  $T_3$

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}, \quad (3)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (4)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (5)$$

Таким образом, общая форма двухуровневой иерархической модели будет представлена следующим образом:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}. \quad (6)$$

При этом уравнение (6) можно определить как обобщенное полуэмпирическое, поскольку, сохраняя причастность к фундаментальному распределению Больцмана, в нем используются реперные значения (при  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ ).

Реперные точки целесообразно выбирать соответственно в начале, середине и в конце всего имеющегося экспериментального массива  $\eta_i$ ,  $T_i$ . В этом случае можно ограничиться расчетом  $a_2$ ,  $a_3$  и  $b$ , не обрабатывая весь экспериментальный массив, с дальнейшим введением необходимых величин в модель (6) и вычислением  $\eta$  для сопоставления со всеми экспериментальными значениями по коэффициенту корреляции.

### ПРОВЕРКА КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ НА ПРИМЕРЕ ФТОРИДА НАТРИЯ

Фторид натрия (флюорит) является неорганическим бинарным соединением. NaF используется в качестве металлургического флюса, для защиты от окисления сплавов во время их переработки, а также в процессах брожения как ингибитор [5].

Вязкость фторида натрия представлена следующими сведениями [6]: температурой плавления –  $T_m = 1265$  К и температурой кипения  $T_b = 1973$  К.

Приведенный справочный массив данных  $\eta_i$ ,  $T_i$  [6] состоит из трех точек, которые и были использованы в качестве реперных:  $T_1 = 1288$  К,  $\eta_1 = 1.85$  мПа · с;  $T_2 = 1383$  К,  $\eta_2 = 1.41$  мПа · с;  $T_3 = 1473$  К,  $\eta_3 = 1.14$  мПа · с. По ним с помощью формул (3)–(5) рассчитаны значения  $a_2 = 3.816$ ,  $b = 0.893$  и в соответствии с моделью (6) получено расчетное уравнение вязкости

$$\eta = 1.85 \left( \frac{1288}{T} \right)^{3.816(1383/T)^{0.893}}, \quad \text{мПа} \cdot \text{с}. \quad (7)$$

Результаты расчета по этому уравнению вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2)

$$a = 3.816(1383/T)^{0.893} \quad (8)$$

**Таблица 1.** Справочные [6] и рассчитанные по (7) и (8) данные по динамической вязкости и степени ассоциации жидкого фторида натрия

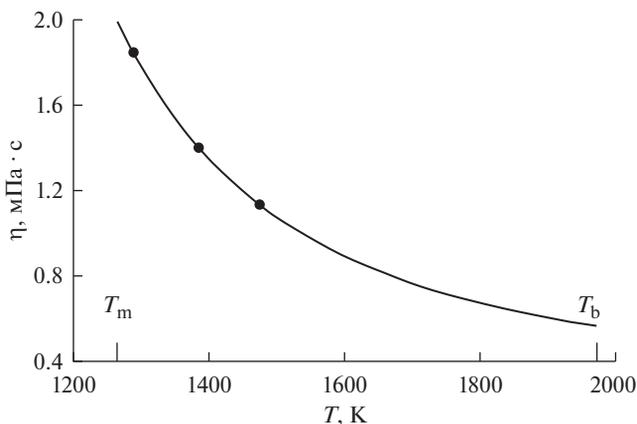
$T, K$	$\eta$ [6], мПа · с	$\eta$ (7), мПа · с	$a(8)$	$T, K$	$\eta$ (7), мПа · с	$a(8)$
$T_m = 1265$	—	1.993	4.133	1600	0.894	3.351
1288	1.85	1.850	4.067	1650	0.825	3.260
1300	—	1.782	4.033	1700	0.767	3.174
1350	—	1.540	3.900	1750	0.717	3.093
1383	1.41	1.410	3.817	1800	0.674	3.016
1400	—	1.350	3.775	1850	0.637	2.943
1450	—	1.199	3.659	1900	0.605	2.874
1473	1.14	1.140	3.607	1950	0.577	2.808
1500	—	1.077	3.549	$T_b = 1973$	0.566	2.779
1550	—	0.977	3.447			

приведены в табл. 1 и на рис. 1 в сопоставлении со справочными данными по вязкости из [6].

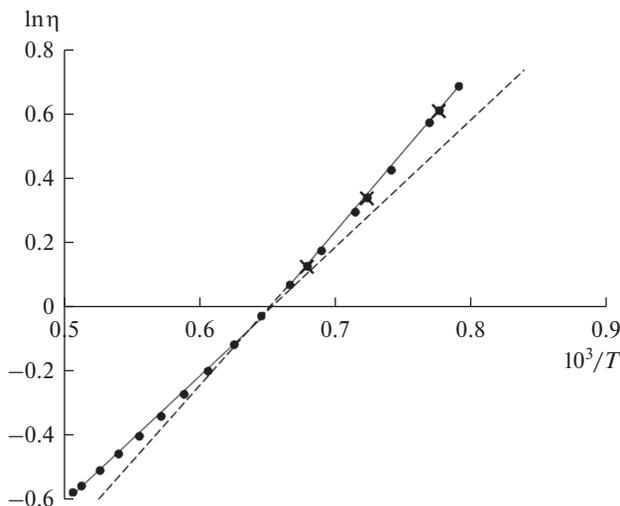
Как видно из табл. 1, предлагаемая модель (7) полностью согласуется со справочными данными в рассматриваемом диапазоне температур. По степени ассоциации кластеров  $a$  можно отметить, что при повышении температуры она закономерно понижается, варьируясь от  $a = 4.13$  до  $a = 2.78$  в точке кипения.

Среднеинтегральное значение степени ассоциации кластеров в интервале  $T_m - T_b$ , согласно формуле среднеинтегральной величины [7]:

$$y = \frac{1}{d - c} \int_c^d f(x) dx,$$



**Рис. 1.** Зависимость динамической вязкости фторида натрия от температуры.  $T_m$  – температура плавления,  $T_b$  – температура кипения. Точки – справочные данные [6], линия – по уравнению (7).



**Рис. 2.** Логарифмическая зависимость вязкости NaF от обратной температуры. Крестики – по справочным данным [6], точки – по кластерно-ассоциатной модели (7), сплошные прямые линии – аппроксимация по модели Френкеля, штриховые линии – экстраполяция в другую область температуры.

где  $c$  и  $d$  – начало и конец интересующего интервала изменения  $x$ , выразится как

$$\bar{a} = \frac{1}{T_b - T_m} \int_{T_m}^{T_b} a_2 (T_2/T) dT = \frac{a_2 T_2^b (T_b^{1-b} - T_m^{1-b})}{(1-b)(T_b - T_m)},$$

и составило  $\bar{a} = 3.361$ , что указывает в среднем на трех-четыре частичную компоновку кластеров в ассоциате.

### СОГЛАСОВАНИЕ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ С УРАВНЕНИЕМ ФРЕНКЕЛЯ

Для сравнения кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля необходимо представление полученных данных в логарифмических координатах. Результаты соответствующей обработки данных табл. 1 представлены на рис. 2.

Размещение точек по кластерно-ассоциатной модели (7) носит заметно нелинейный характер, и эти точки можно аппроксимировать двумя прямолинейными зависимостями, пересекающимися в области температуры 1500 К.

Строго говоря, кластерно-ассоциатная модель общего вида (6)

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}$$

вообще не линеаризуется в координатах  $\ln \eta - 1/T$ :

$$\ln \eta = \ln \eta_1 + a_2 (T_2/T)^b \ln (T_1/T), \tag{9}$$

и в ней барьеры хаотизации имманентно присутствуют на основе трансформации распределения Больцмана на кластерном и ассоциатном уровнях [8].

Напротив, модель вязкости Френкеля предписывает возможность определения энергии активации, по сути своей – барьера хаотизации, в нешироких температурных интервалах, что подтверждается обширными экспериментальными данными [9].

**Таблица 2.** Сопоставление температурных зависимостей вязкости фторида натрия по моделям Френкеля, (10) и (11), с кластерно-ассоциатной моделью (7) при температурах ниже и выше 1500 К

$T, K$	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$			$T, K$	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$		
	(7)	(10)	(11)		(7)	(10)	(11)
$T_m = 1265$	1.993	1.963	1.717	1550	0.977	0.977	0.971
1288	1.850	1.834	1.625	1600	0.894	0.887	0.898
1300	1.782	1.772	1.580	1650	0.825	0.810	0.833
1350	1.540	1.546	1.413	1700	0.767	0.743	0.777
1383	1.410	1.420	1.318	1750	0.717	0.686	0.728
1400	1.350	1.362	1.274	1800	0.674	0.636	0.684
1450	1.199	1.210	1.157	1850	0.637	0.591	0.645
1473	1.140	1.149	1.109	1900	0.605	0.552	0.610
1500	1.077	1.083	1.057	1950	0.577	0.518	0.578
				$T_b = 1973$	0.566	0.503	0.565

Таким образом, две сравниваемые модели оказываются взаимодополнительными: кластерно-ассоциатная модель способна описывать температурную зависимость вязкости в полном диапазоне жидкого состояния вещества, так как в ней учитывается закономерное уменьшение степени ассоциации кластеров, а модель Френкеля позволяет определять энергию активации вязкого течения по псевдопрямолинейным участкам на основе экспериментальных или экстраполированных данных с помощью кластерно-ассоциатной модели.

Для прямолинейной аппроксимации данных на рис. 2 используем два множества точек для низкотемпературного (до 1500 К) и высокотемпературного (выше 1500 К) участков.

Для низкотемпературной области находим уравнение Френкеля

$$\eta = 4.416 \cdot 10^{-2} e^{\frac{39909}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (10)$$

Для высокотемпературной части уравнение Френкеля выразится как

$$\eta = 7.746 \cdot 10^{-2} e^{\frac{32592}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (11)$$

Сопоставление двух моделей Френкеля, (10) и (11) с кластерно-ассоциатной моделью (7) приведено в табл. 2.

По данным табл. 2 и по рис. 2 заметно, что экстраполяция уравнений Френкеля за пределы линеаризованных областей температуры приводит к отклонениям от единой кластерно-ассоциатной модели, достигая на внешних границах экстраполяции 11–14%. В то же время в пределах линеаризованных областей коэффициент корреляции с кластерно-ассоциатной моделью в целом по всему массиву данных составляет величину  $R = 0.99968$  при значимости  $t_R = 6382 \gg 2$  и детерминации  $D = R^2 = 0.99935$ , что указывает на функциональный характер взаимосвязи кластерно-ассоциатной и френкелевской моделей вязкости.

На это же указывает взаимосвязь средней степени ассоциации кластеров в кластерно-ассоциатной модели ( $\bar{a}$ ) с энергией активации по Френкелю ( $E$ ), отношение которых ( $E/\bar{a}$ ) дает инвариант  $\sim 11$  кДж/кластер в пределах диапазона 2–20 кДж/моль, характерного для энергии притяжения за счет Ван-дер-Ваальсовых сил [10], что согласуется с известными представлениями о доминировании именно таких сил при межчастичном взаимодействии в жидком состоянии вещества. В соответствии с этим вязкое течение должно сопровождаться преодолением самых слабых сил, и в рамках кластерно-ассоциатной модели вязкости сводится к разрушению ассоциатов без разрушения самих кластеров, в которых действуют насыщенные связи ближнего порядка в период виртуальной реализации этого порядка [7].

Среднеинтегральное значение степени ассоциации кластеров в уравнении общего вида (1) для любого интервала температур в пределах от нижнего (lower) значения  $T_l$  до верхнего (upper)  $T_u$  выразится как

$$\bar{a} = \frac{a_2 T_2^b (T_u^{1-b} - T_l^{1-b})}{(1-b)(T_u - T_l)}. \quad (12)$$

Для низкотемпературного интервала  $T_l = 1265$  К,  $T_u = 1500$  К, и согласно (8) находим

$$\bar{a} = \frac{3.816 \cdot 1383^{0.893} (1500^{0.107} - 1265^{0.107})}{0.107(1500 - 1265)} = 3.825.$$

Для этого интервала  $E = 39909$  Дж/моль и отношение  $E/\bar{a} = 10433$  Дж/кластер = 10.4 кДж/кластер, что соответствует среднему значению энергии Ван-дер-Ваальсового притяжения.

В высокотемпературном интервале  $T_l = 1500$  К,  $T_u = 1973$  К и среднеинтегральное значение равно

$$\bar{a} = \frac{3.816 \cdot 1383^{0.893} (1973^{0.107} - 1500^{0.107})}{0.107(1973 - 1500)} = 3.131.$$

В этом интервале  $E = 32592$  Дж/моль и отношение  $E/\bar{a} = 10409$  Дж/кластер = 10.4 кДж/кластер, практически совпадающее с подобной величиной для низкотемпературного интервала и тем самым служащее инвариантом для сопоставляемых моделей вязкости жидкого фторида натрия.

Степень ассоциации кластеров, которая является специфическим атрибутом кластерно-ассоциатной модели вязкости, информативна еще и в том, что коррелирует с взаимосвязью структурного и теплового барьеров хаотизации. Первый из них характеризуется теплотой плавления  $\Delta H_m$ , которая затрачивается на разрушение структуры твердой фазы или виртуальных образований твердой фазы в жидкости, то есть кластеров, а второй – на преодоление теплового барьера, то есть уровня тепловой энергии при данной температуре  $RT$ .

Суммарная величина структурного и теплового барьеров хаотизации,  $\Delta H_m + RT$ , должна определять долю частиц, способных удержаться в кластерно-ассоциатном состоянии, по сравнению с долей частиц, обладающих только запасом тепловой энергии  $RT$ . Отношение этих величин  $(\Delta H_m + RT)/(RT)$  можно сопоставить со степенью ассоциации кластеров. Такое сопоставление приведено в табл. 3 с учетом  $\Delta H_m = 33350$  Дж/моль [11].

Некоторое расхождение сравниваемых величин наблюдается в области высоких температур, но даже в точке кипения оно составляет не более 10%. В целом же коэффициент нелинейной корреляции составил  $R = 0.9296$  при значимости  $t_R = 28.2 > 2$

**Таблица 3.** Сопоставление отношения  $(\Delta H_m + RT)/(RT)$  со степенью ассоциации кластеров для жидкого фторида натрия (8)

$T, K$	$a(8)$	$(\Delta H_m/RT) + 1$	$T, K$	$a(8)$	$(\Delta H_m/RT) + 1$	$T, K$	$a(8)$	$(\Delta H_m/RT) + 1$
$T_m = 1265$	4.133	4.171	1473	1.140	3.723	1800	3.016	3.228
1288	4.067	4.114	1500	1.077	3.674	1850	2.943	3.168
1300	4.033	4.086	1550	0.977	3.588	1900	2.874	3.111
1350	3.900	3.971	1600	3.351	3.507	1950	2.808	3.057
1383	3.817	3.900	1650	3.260	3.431	$T_b = 1973$	2.779	3.033
1400	3.775	3.865	1700	3.174	3.360			
1450	3.659	3.766	1750	3.093	3.292			

и степени детерминации  $D = R^2 = 0.864$ , свидетельствующей о функциональной связи барьеров хаотизации со степенью ассоциации кластеров.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, кластерно-ассоциатную модель температурной зависимости динамической вязкости фторида натрия рекомендуется использовать во всем диапазоне жидкого состояния с экстраполяцией как в область температуры кипения, так и плавления. Предлагаемую зависимость можно принять в качестве первого приближения до последующего уточнения по мере появления дополнительных экспериментальных данных.

Практическое совпадение данных по кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля свидетельствует о взаимном соответствии и дополнительности этих моделей.

Работа выполнена в рамках проекта АР05130844/ГФ по грантовому финансированию МОН РК.

### 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.
2. Малышев В.П., Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш., Акуов А.М. Течение расплавов – разрушение ассоциатов кластеров // Расплавы. 2010. № 6. С. 43–49.
3. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Уточнение кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов на основе учета влияния температуры на степень ассоциации кластеров // Расплавы. 2011. № 6. С. 72–79.
4. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Площадь поверхности кластеров в жидкости // Расплавы. 2013. № 4. С. 69–83.
5. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 1. Химия металлов. М.: Мир. 1971.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: химия. 1972.
7. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bektaganov N.S. Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization. Lambert: Academic Publishing (Germany). 2013.

8. Бронштейн М.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся в вузов. 13-е изд., исправл. М.: Наука. 1986.
9. Шпильрайн Э.Э. Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. М.: Наука. 1983.
10. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1.
11. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа. 2005.

## CLUSTER AND ASSOCIATE MODEL OF VISCOSITY OF SODIUM FLUORIDE IN COMPARISON WITH FRENKEL MODEL

A. M. Makasheva<sup>1</sup>, V. P. Malyshev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Chemical and Metallurgical Institute named after J. Abishev, Karaganda, Kazakhstan*

The aim of the research is to develop the temperature dependence of the dynamic viscosity for sodium fluoride. The relevance of the research is related to the insufficient knowledge of the nature of the viscous state and fluid flow, the scattered temperature dependences of the viscosity, the fragmentation and narrowness of the experimental determination of this characteristic and the impossibility of displaying it in the full temperature range of the liquid state, especially for melts. The scientific novelty of the work consists in displaying the temperature dependence of the viscosity of a cluster and associate probabilistic mathematical model, the hierarchical structure of which is adequate to the physical nature of the aggregation of particles without taking into account their specific structure, but taking into account the change in the degree of their association with temperature. The data were calculated on the basis of a new cluster and associate equation, which was derived in the framework of the concept of randomized particles. The calculated data are given in the temperature range from the melting point to the boiling point. It is shown that the degree of association of clusters with increasing temperature naturally decreases, equal on average to three to four-particle arrangement of clusters in an associate. The cluster and associate model is compared with the Frenkel's equation in logarithmic coordinates. The approximation was carried out by two rectilinear dependences intersecting in the temperature range of 1500 K. The high correlation coefficient of the Frenkel and cluster and associate models indicates the functional nature of the relationship, mutual correspondence and complementarity of these models.

*Keywords:* Boltzmann's distribution, dynamic viscosity, randomized particles, associate, cluster, sodium fluoride

### REFERENCES

1. Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. Vyazkost', te-kuchest' i plotnost' veshchestv kak mera ih haotizacii [Viscosity, fluidity and density of substances as a measure of their randomization]. Moscow: Nauchnyj mir Publ., 2012. [In Russian].
2. Malyshev V.P., Tolymbekov M.ZH., Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.SH., Akuov A.M. Tehenie rasplavov – razrushenie asociatov klasterov [Melts flow – destruction of cluster associates] // Rasplavy. 2010. № 6. P. 43–49. [In Russian].
3. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Utochnenie klasterno-associatnoj modeli vyazkosti rasplavov na osnove ucheta vliyaniya temperatury na stepen' associacii klasterov [Refinement of the cluster and associate model of melt viscosity based on the influence of temperature on the degree of cluster association] // Rasplavy. 2011. № 6. P. 72–79. [In Russian].
4. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Ploshchad' poverhnosti klasterov v zhidkosti [The surface area of clusters in a liquid] // Rasplavy. 2013. № 4. P. 69–83. [In Russian].
5. Ripan R., CHetyanu I. Neorganicheskaya himiya. Tom 1. Himiya metallov [Inorganic chemistry. Vol. 1. Chemistry of metals]. Moscow: Mir Publ. 1971. [In Russian].

6. Rabinovich V.A., Havin Z.YA. *Kratkij himicheskij spravochnik* [Brief chemical reference]. Leningrad: Himiya Publ. 1972. [In Russian].
7. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. *Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization*. Lambert: Academic Publishing (Germany). 2013.
8. Bronshtejn M.N., Semendyaev K.A. *Spravochnik po matematike dlya inzhenerov i uchashchihsya vuzov*. 13-e izd., ispravl. [Math reference book for engineers and college students. 13-th ed., corrected]. Moscow: Nauka Publ. 1986. [In Russian].
9. SHpil'rajn E.E. Fomin V.A., Skovorod'ko S.N., Sokol G.F. *Issledovanie vyazkosti zhidkih metallov* [Study of the viscosity of liquid metals]. Moscow: Nauka Publ. 1983. [In Russian].
10. Dikerson R., Grej G., Hejt Dzh. *Osnovnye zakony himii* [Basic laws of chemistry]. Moscow: Mir Publ. 1982. Vol. 1. [In Russian].
11. Volkov A.I., ZHarskij I.M. *Bol'shoj himicheskij spravochnik* [Great chemical reference]. Minsk: Modern school Publ. 2005. [In Russian].