

студентом БГМУ Ю. Соколовым, провели реологическое исследование химуса (содержимого кишечника) до и после введения угольной суспензии. Как следует из данных рис.2, добавка суспензии чистого угля повышает вязкость, т. е. уменьшает текучесть химуса, а суспензии угля с добавкой полимера-стабилизатора скорее снижает ее. Кроме того, нестабилизированный уголь плохо смешивается с химусом.

Таким образом, установлено соответствие реологического поведения водоугольных суспензий и их устойчивости. При этом концентрацию перехода от ньютоновского течения к пластическому можно рекомендовать в качестве характеристики стабилизирующего действия полимера. Для повышения эффективности угольных энтеросорбентов при послеоперационном лечении перитонита мы рекомендуем добавлять к углю полимеры, способствующие его гидрофилизации.

РАЗЛИЧНЫЕ ПОДХОДЫ К РАСЧЕТУ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

М. П. Шиманович

Вычисление физико-химических свойств жидкости на основе молекулярных данных – одна из важных и до сих пор нерешенных проблем химии. В отличие от газа и кристалла для жидкого состояния до сих пор не существует однозначной физической модели, отражающей отсутствие дальнего порядка и высокую плотность, обусловленную значительным влиянием межмолекулярных взаимодействий, тогда как для газов и кристаллов имеются простые модели, соответствующие предельным случаям идеального газа и идеального кристалла. Существующие на данный момент теории жидкого состояния можно разделить на следующие группы:

1. Рассматривают жидкость как искаженный кристалл (т. н. решеточные теории), однако в них степень упорядоченности жидкости сильно преувеличена.

2. Рассматривают жидкость как газ большой плотности, например теория Ван-дер-Ваальса.

3. Не исходят из рассмотрения какой-либо упрощенной модели, а рассматривают потенциальную функцию взаимодействия между молекулами, знания которой достаточно для строгого определения разности между термодинамическими функциями реальной системы и идеального газа. Количественной характеристикой упорядоченности в системе может служить так называемая радиальная функция распределения [1].

Наиболее точным интегральным уравнением для расчета радиальной функции распределения считается уравнение Перкуса–Йефика. При рассмотрении жидкости в приближении жестких сфер частицы считаются идеальными несжимаемыми сферами со средним потенциалом взаимодействия, который вводится в статистическую сумму для поступательного движения в виде $\exp(-V_N/kT)$:

$$Q_{\text{пост}} Q_{\text{фон}} = \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e f v \right]^N e^{-V_N / kT},$$

где f – эффективный свободный объем, v – объем, приходящийся на одну молекулу, a_{ii} – энергетический параметр взаимодействия частиц в жидкости, ξ – объемная фракция твердых сферических молекул.

В статсумме для поступательного движения учитывается также эффективный свободный объем системы сфер. Колебательный и вращательный вклады в термодинамические свойства были приняты равными соответствующим вкладам для идеального газа [1,2,3]. В табл. 1 приведены результаты расчета в приближении жестких сфер для ацетона и тетрахлоруглерода (теплоемкость и энтропия в Дж·К⁻¹·моль⁻¹).

Эта теория позволяет удовлетворительно рассчитать энтропию, однако величина превышает экспериментальную в среднем на 10 единиц. Поступательный вклад в теплоемкость по этой теории равен вкладу для идеального газа и для всех веществ составляет 1.5 R.

Таблица 1

Расчет энтропии жидкости в приближении жестких сфер

ацетон, 298,15 K

ΔH_{vap}	$d_{\text{жс}}$	V_m	a_{ii}	ξ	f	$v, V_m/N_A$	$S_{\text{пост}}$
30.96	785	73,99	2107.3	0.4717	0.01097	$1.23 \cdot 10^{-27}$	73.62
						$S_{\text{кол}}$	39.98
						$S_{\text{вращ}}$	95.22
						$S_{\text{сумм расч}}$	208.82
						$S_{\text{эксп}}$	199.6

CCl₄, 298.15

ΔH_{vap}	$d_{\text{жс}}$	V_m	a_{ii}	ξ	f	$v, V_m/N_A$	$S_{\text{пост}}$
32.41	1814	97.08	2905.7	0.4782	0.00931	$1.61 \cdot 10^{-28}$	86.70
						$S_{\text{кол}}$	39.5
						$S_{\text{вращ}}$	98.7
						$S_{\text{сумм расч}}$	224.9
						$S_{\text{эксп}}$	216

Таблица 2

Расчет энтропии жидкости по осцилляторной теории

В-во	d кг/м ³	ν_s "реш." колебаний, с ⁻¹	S _{lat}	S _{rot}	S _{vib}	S _{расч}	S _{эксп}
CCl ₄	1814	$7,42 \cdot 10^{11}$	77,97	98,7	39,5	216,17	216
Бензол	873	$1,02 \cdot 10^{12}$	69,36	86,5	18,2	174,06	173
c-C ₆ H ₁₂	773	$9,36 \cdot 10^{11}$	72,19	95,3	39,6	207,09	204
Толуол	862	$9,7 \cdot 10^{11}$	74,1	113	32,8	217,2	221

Таблица 3

Расчет теплоемкости жидкости по осцилляторной теории

В-во	C _{lat}	C _{rot}	C _{vib}	C _p -C _v	C _p расч	C _p эксп
CCl ₄	24,91	12,47	50,26	39,91	127,56	131,29
Бензол	24,88	12,47	48,89	40,89	127,13	135,95
c-C ₆ H ₁₂	24,9	12,47	72,35	41,52	151,24	156,2
Толуол	24,9	12,47	66	40,74	144,11	157,29

При температуре вблизи точки плавления жидкость можно рассматривать как систему гармонических осцилляторов, способных менять свои местоположения. Тогда сумма по состояниям принимается равной

$$f = \left[2sh \left(\frac{h\nu}{2kT} \right) \right]^{-3} e^{-u/kT} q_{int},$$

где потенциальная энергия u и частота ν зависят от объема и расстояния между частицами [4].

В табл. 2 и 3 представлены результаты расчетов энтропии и теплоемкости жидкости для четырех веществ при температуре 298,15 К (теплоемкость и энтропия в Дж·К⁻¹·моль⁻¹).

В теории свободного объема полагается, что объем жидкости состоит из собственно объема молекул и свободного объема. Каждая молекула движется в ячейке в усредненном внешнем поле, создаваемом окружающими частицами. В выражение для статистической суммы поступательного движения вводится энергия образования дырки U , характеризующая межмолекулярное взаимодействие в жидкости:

$$Q_{\text{пост.дыр}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2N} v_f^N e^{-U/kT},$$

где v_f – свободный объем, приходящийся на одну молекулу [1].

В первом варианте расчета вращение молекулы в поле других молекул полагалось свободным, но полученные значения энтропии и теплоемкости жидкости отличались от экспериментальных; тогда в статсумму вращательного движения был введен потенциал заторможенного

Таблица 4

Расчет энтропии по теории свободного объема

В-во	V_0	$S_{\text{кол}}$	$S_{\text{вр}}$	$S_{\text{вр. ориент}}$	$S_{\text{пост. дыр}}$	$S_{\text{расч}}$	$S_{\text{эксп}}$	$S_{\text{расч}} - S_{\text{эксп}}$
CCl_4	0	39.5	98.69	0	76.66	214,9	216	-1,1
Бензол	6800	18.2	86.5	-19,6	87.66	172,8	173	-0,2
c- C_6H_{12}	6350	39.6	95.3	-21,62	90.54	203,8	204	-0,2

Таблица 5

Расчет теплоемкости по теории свободного объема

В-во	V_0	$C_{\text{пост. дыр}}$	$C_{\text{вр. ориент}}$	$C_{\text{вр}}$	$C_{\text{кол}}$	$C_p - C_v$	$C_{\text{расч}}$	$C_{\text{эксп}}$	$C_{\text{расч}} - C_{\text{эксп}}$
CCl_4	0	18.45	0	12.47	50.26	39.91	121,1	131.3	-10,2
Бензол	6800	14.53	16,77	12.47	48.89	40.89	133,6	136.0	-2,4
c- C_6H_{12}	6350	27,25	16,95	12.47	72.35	41.52	165,2	156.2	9

вращения. Величина его подбиралась таким образом, чтобы согласовать расчетные и экспериментальные величины. Из табл. 4 и 5 видно, что таким образом не удалось одновременно согласовать и энтропию, и теплоемкость (потенциал V_0 в Дж·моль⁻¹, теплоемкость и энтропия в Дж·К⁻¹·моль⁻¹).

Следующим этапом расчетов была попытка использовать для жидкости теорию, предполагающую, что вращение молекул в жидкости, подобно вращению в пластических кристаллах заторможено и происходит от одной ориентации к другой. Это вращение можно представить в виде колебаний центров тяжести молекул, происходящих с определенной частотой. Все ориентации, кроме основной, считаются примерно одинаковыми по энергии [5]. Была сделана попытка подобрать частоту этих колебаний, число ориентаций и их энергию так, чтобы получить экспериментальные значения энтропии и теплоемкости в интервале существования жидкого циклогексана – 280–350 К. При этом удалось подобрать значения трех параметров для энтропии с максимальной погрешностью 0,4 %, но теплоемкость согласовать не удалось. Полученное значение энергии ориентаций относительно основной $\Delta H = 2283$ Дж·моль⁻¹, числа ориентаций $n = 1259$, частоты либрационных колебаний $\nu = 408$ см⁻¹.

Литература

1. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1973. 480 с.
2. *Kawai S., Arakawa K.* Statistical thermodynamic study of organic compounds // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. 63. P. 307–314.
3. *Kawai S., Arakawa K.* Statistical thermodynamic study of polar organic liquids // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990. 63. P. 307–314.
4. *Мелвин-Хьюз Э. А.* Физическая химия: В 2 т. / Пер. с англ. Е. Н. Еремина. М.: Изд-во иност. лит., 1962.
5. *Kabo G. J., Kozyro A. A., Frenkel M. and Blokhin A. V.* Solid phase transition of the cyclohexane derivatives and the model of energy states of molecules in plastic crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1999. 326. P. 333–355.