

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ НЬЮТОНОВСКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СРЕД И ИНТЕГРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ В ВИДИМОЙ И УФ ОБЛАСТИ

Аннотация. Представлено теоретическое обоснование экспериментально обнаруженной функциональной взаимосвязи между спектральными и реологическими свойствами конденсированных диэлектрических сред.

Ключевые слова: многокомпонентные углеводородные системы, теория конденсированного состояния, физикохимия диэлектриков, интегральная сила осцилляторов, энергия активации вязкого течения.

Abstract. In the multicomponent dielectric hydrocarbon systems, activation energy of viscous flow and integral oscillator strength systems have been defined and investigated. Linear dependences are found between these characteristics. Phenomena are proved theory of the field quantum theory and electrodynamics. The conclusions are confirmed by results of statistical data processing.

Keywords: multicomponents hydrocarbon systems, theory of the field, oscillator strength, physicochemical properties, activation energy of viscous flow.

Введение

В ранее проведенных исследованиях [1–3] предложено определение потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) [4] по эмпирическим зависимостям, связывающим эти характеристики с интегральным показателем поглощения, являющимся аналогом интегральной силы осцилляторов (ИСО). Получены линейные соотношения для непредельных и ароматических углеводородов. Обнаруженные взаимосвязи актуальны в практических приложениях анализа природных и техногенных конденсированных сред, имеют «прямой выход» в наукоемкие технологии нефтяной и нефтеперерабатывающей отрасли, нефтехимии и органического синтеза, создания композиционных материалов нового поколения. Не меньшую актуальность для технологии углеводородного сырья топливно-энергетического комплекса (ТЭК) представляют физико-механические аспекты транспорта технологических жидкостей в процессе их извлечения, подготовки и переработки. Перемещение углеводородных сред (нефти и нефтепродуктов, полупродуктов нефтехимического синтеза) по технологическим линиям связано с их реологическими свойствами, определение которых затруднено применением до настоящего времени существенно устаревших гидродинамических подходов (механика жидкостей), реализующих механические принципы измерения вязкого течения из уравнений Навье – Стокса. Непосредственными показателями вязких свойств жидкого состояния остаются соотношения приложенного давления и скорости перемещения. Возможность движения жидкостей при заданном давлении (энергия активации вязкого течения) определена «напряжением сдвига», предложенным еще И. Ньютоном. Феноменологический формализм такого подхода затрудняет создание новых направлений в реологии, связанных с физикохимией молекулярных систем, основа исследования которых

представлена анализом электронных спектров поглощения. В свою очередь, информационная среда спектральных методов непосредственно представлена электромагнитным полем ИСО, связь которого с механикой сплошной среды определена физикохимией вещества.

В настоящей работе приведены впервые экспериментально установленные зависимости между вязкостью углеводородных сред и интегральной силой осцилляторов их молекулярных систем. Обнаруженные взаимосвязи требуют теоретического объяснения с учетом дальнейшей возможной унификации применения электронной спектроскопии в реологии и смежных прикладных направлениях исследований. В работе представлен электродинамический подход к теории связи спектров поглощения с механикой жидкости.

Цель исследования состоит в теоретическом обосновании экспериментально установленных соотношений спектральных и реологических свойств изученных углеводородных сред (линейной зависимости энергии активации вязкого течения и интегральной силы осцилляторов составляющего их вещества).

Экспериментальная часть, результаты и обсуждение

Энергия активации вязкого течения вычислена по «приведенной» формуле Аррениуса в интервалах температур T_1 и T_2 (473–573 К) (η_1 , η_2 – коэффициенты вязкости, R – газовая постоянная):

$$E_a = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{\eta_2}{\eta_1}. \quad (1)$$

Коэффициенты вязкости получены из данных ротационной вискозиметрии стандартным измерением момента силы трения при приложении внешнего момента пробного тела (цилиндра ротационного вискозиметра Куэтта).

Спектральными методами в сочетании с реологическими измерениями «напряжения сдвига» (ротационная вискозиметрия) надежно установлена практически линейная зависимость между энергией активации вязкого течения (E_a) и интегральной силой осциллятора углеводородсодержащих многокомпонентных сред природного и техногенного происхождения (коэффициенты корреляции 0,87–0,94). Возрастание E_a однозначно сопровождается ростом ИСО, причем интервалы границ обнаруженной зависимости могут быть математически «сшиты» без ущерба для целостности общей картины перекрывания «областей существования» значений этих величин, измерение которых осуществлено раздельно. На рис. 1, 2 приведены полученные результаты в виде корреляционных соотношений рядов данных для исследованных объектов, анализ которых актуален в повседневной практике научной и заводской лабораторий.

Таким образом, не вызывает сомнения практическая направленность выявленных зависимостей. Так, более подвижная жидкость характеризуется меньшей энергией активации течения, однозначно связанной с меньшим значением ИСО. Технологичность электронной спектроскопии в сравнении с ротационной вискозиметрией также несомненна. Спектроскопические методы определения вязких свойств жидкостей полностью совместимы с базовыми информационными технологиями (программы компьютерной обработ-

ки спектров и прямая аппаратная связь спектрометров с ЭВМ) и могут быть использованы в непрерывном потоке технологической среды.

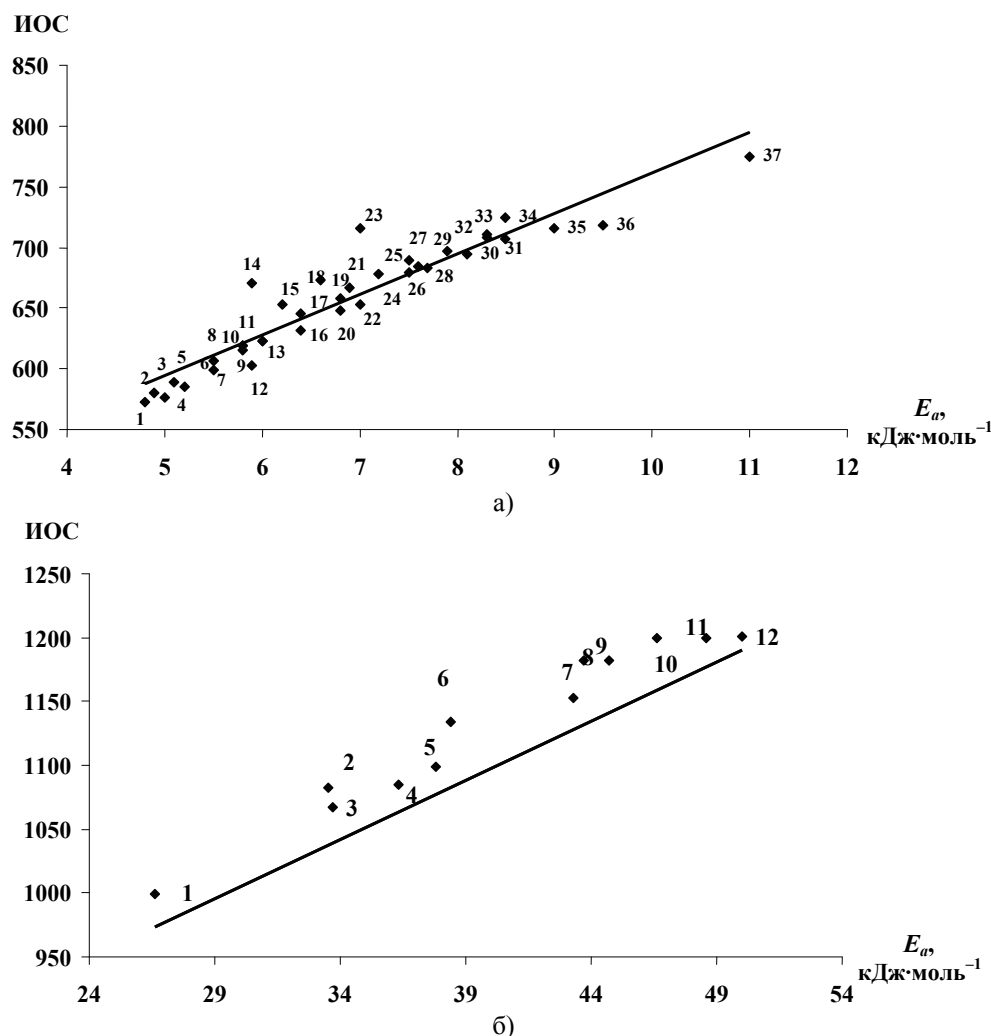


Рис. 1. Зависимости энергии активации вязкого течения и интегральной силы осциллятора углеводородных сред: а – поверхностные нефти различных месторождений Западной Сибири (35 образцов); б – нефтяные битумы различного происхождения (13 образцов)

Полученные экспериментальные результаты обобщены в теоретической части работы.

Теоретическая часть

Теория связи реологии и спектроскопии углеводородных конденсированных сред, представленная ниже, имеет в своей основе электродинамику сплошных сред.

Следует физически обосновать проявление линейной зависимости энергии активации вязкого течения и интегральной силы осцилляторов углеводородных жидкостей из положений теории диэлектриков. Применительно

к вязким свойствам жидких ньютоновских диэлектрических систем в настоящей работе теория рассмотрена впервые. Необходимой основой такого рассмотрения является реальность взаимодействия компонентов сложной системы жидкого диэлектрика через макроскопическое стационарное электрическое поле E , создаваемое распределенным зарядом q в объеме V конденсированной среды (ρ – плотность заряда) [5]:

$$q = \int \rho dV. \quad (2)$$

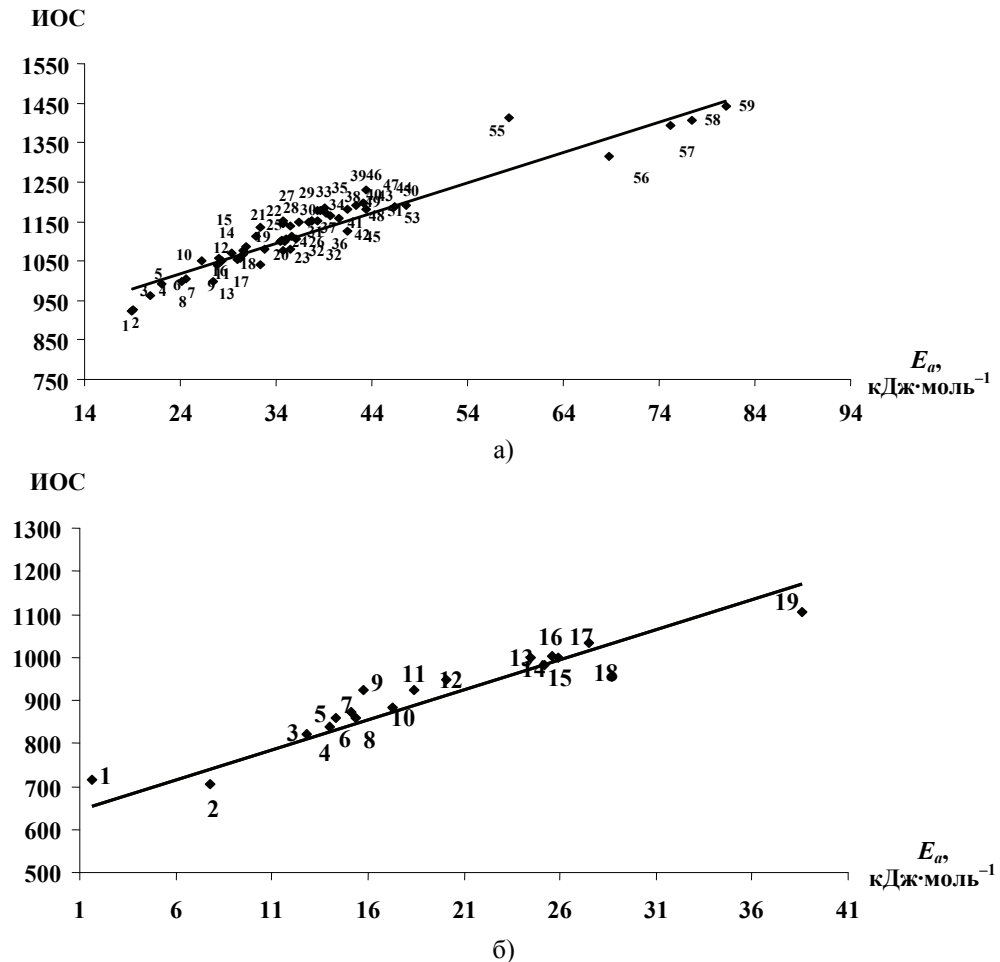


Рис. 2. Зависимости энергии активации вязкого течения и интегральной силы осциллятора углеводородных сред: а – сульфированные высококипящие фракции переработки нефти (59 образцов); б – мазуты и гудроны различных нефтеперерабатывающих заводов (19 образцов)

Наличие такого заряда влечет за собой целый ряд специфических «электрических свойств» вещества, описание которых составляет предмет электродинамики сплошных сред [6]. Заряд определяет поток электрического поля через поверхность f данного объема и, следовательно, динамические свойства среды:

$$\oint \mathbf{E} d\mathbf{f} = 4\pi \int \rho dV. \quad (3)$$

Правая часть представляет так называемый объемный интеграл заряда, «математические свойства» которого определяют динамику среды согласно теореме Стокса о роторе вектора [7]. Непосредственно из выражения для ротора следует «силовое поле» сплошной среды.

«Динамика» среды исходит из механических представлений силового поля, формализм которого, «совершенно неожиданно», наполнен реальным содержанием. Электрическое поле и есть связующее звено эффектов как вязкого течения, так и интегральной силы осциллятора, а также проявления практически всех макроскопических свойств вещества, «усреднение» которых определено его физикохимией.

«Механика поля» определяет эффекты порождения и передачи давления в среде, что регистрируют и «спектральным интегралом», и вискозиметром. Как известно, вискозиметр измеряет касательную составляющую объемно ориентированного тензора давления, что находит свое отражение в измеряемом механическом моменте [8]. Давлением света может быть объяснена и сущность «спектрального интеграла». Наличие такого давления «одинаково успешно» истолковывают как электромагнитная, так и квантовая теории. В обоих случаях происходит сообщение макроскопической системе (среде) импульса; согласно статистической механике это и есть давление.

Таким образом, и ИСО, и энергия активации вязкого течения имеют формально единое происхождение – механическое противодействие среды, подвергнутой внешнему механическому давлению – «световому» (спектроскопия), или «сдвиговому» (вискозиметр). Сложнее определить *причину* противодействия. Она состоит в наличии электрического поля E объемного заряда жидкости, которое может быть обнаружено и измерено в механической системе вискозиметра сопряженной измерительной цепью. Теория такого вискозиметра исходит из соотношений уравнений гидродинамики и макроскопической электродинамики, конечный результат которых приводит к «скалярному выражению» для связи моментов (η – вязкость, u – линейная скорость, d – расстояние (зазор) между цилиндрами с аксиальным поворотом на угол θ):

$$4\pi\eta \frac{u}{d} = E^2 \sin \theta. \quad (4)$$

При этом реальной инструментальной величиной служит разность потенциалов между «рабочими элементами» вискозиметра – «потенциал» вращающегося цилиндра. Продольно ориентированная его компонента измерима и имеет линейную связь с коэффициентом динамической вязкости. Полученный результат следует непосредственно из известных соотношений для скалярного и векторного потенциалов электромагнитного поля (r – расстояния до точки наблюдения, ρ – плотность заряда, $\mathbf{v}$ – его скорость, $\mathbf{j}$ – плотность тока):

$$\varphi = \int \frac{\rho dV}{r} + \frac{1}{2c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \int r \rho dV; \quad (5)$$

$$\mathbf{A} = \frac{1}{c} \int \frac{\rho \mathbf{v}}{r} dV; \quad \mathbf{j} = \rho \mathbf{v}. \quad (6)$$

В формуле (5) при равномерном движении второй интеграл равен нулю (ускорение отсутствует), а (6) мало (скорость v мала по сравнению с c – электромагнитной постоянной).

Обе части «равенства» (4) имеют размерность давления, а само оно имеет смысл закона сохранения энергии. Квадрат напряженности электрического поля объемных зарядов среды и составляет ту часть энергии интегральной силы осциллятора, которая может быть накоплена в среде без диссипации. За вычетом тепловых потерь вся кинетическая энергия, характеризующая ИСО, переходит в потенциальную энергию макроскопического поля. Практически это означает идентичность спектрального интеграла интегралу поля объемных зарядов.

В теоретическом обосновании представлен подход электродинамики сплошных сред, молекулярное строение которых не рассматривается. Использовано представление об «объемно распределенном заряде», плотность которого создает стационарное электрическое поле, реально существующее в форме дипольного момента единицы объема диэлектрической среды. Изменение его определяет как вязко-упругие свойства вещества диэлектрика, так и его спектральные свойства. Такой подход позволяет свести межмолекулярные электромагнитные взаимодействия к макроскопическому электрическому полю внутри диэлектрического тела, изменяющемуся в процессе поляризации.

Поляризация единицы объема вещества состоит в смещении зарядов, входящих в его структуру. Одновременно происходит изменение расстояния между зарядами, что эквивалентно изменению полного дипольного момента объема тела. Именно поэтому поляризация и полный дипольный момент суть одно и то же. Независимо от происхождения поляризации (внешнее давление, напряжение сдвига, внешнее электрическое поле, в том числе световой волны), свободная энергия поляризованного диэлектрика есть одновременно и энергия активации вязкого течения (сдвиговой деформации жидкого тела). Далее следует вывод ее из наиболее общих соображений. Окончательные выражения, которые будут получены, содержат только значения поля внутри диэлектрика и потому не зависят от происхождения поля [6].

При вискозиметрическом определении динамической вязкости механическое воздействие (давление) со стороны «пробного тела» на систему зарядов (диэлектрическое тело) аналогично воздействию внешнего поля напряженностью E . Его «появление» приводит к изменению поля в диэлектрике E_0 .

Согласно известному выражению статистической физики гамильтониан системы частиц от свободной энергии равен

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_T. \quad (7)$$

Лямбда означает какой-либо параметр, внешний по отношению к системе (давление, плотность массы, заряда, напряженность поля и т.д.). Тогда полный электрический момент тела

$$P = \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right). \quad (8)$$

При условии однородности поля и линейной связи $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ ($\mathbf{D}$ – электрическая индукция, ϵ – диэлектрическая проницаемость), свободная энергия вычисляется не как вариация «механической работы» и энергии поля, а может быть представлена в явном виде [6]:

$$\Delta G = G - G_0(V, T) = \int \frac{\mathbf{E}\mathbf{D} - E^2}{8\pi} dV; \quad (9)$$

$$\Delta G = G - G_0(V, T) = -\frac{1}{2} \int \mathbf{E}\mathbf{P} dV; \quad (10)$$

в однородном электрическом поле в объеме диэлектрика:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \mathbf{E}\mathbf{P}. \quad (11)$$

Итак, энергия активации вязкого течения (сдвиговой деформации) жидкого диэлектрика равна изменению свободной энергии единицы объема всего поляризованного диэлектрического тела.

Связь этой энергии с «интегральной силой осцилляторов» вещества диэлектрика при поглощении им электромагнитного излучения можно определить следующим образом.

Со стороны падающей электромагнитной волны на объем диэлектрика воздействует сила

$$\mathbf{F} = \int (\mathbf{P}\nabla) \mathbf{E} dV; \quad (12)$$

в однородном поле волны

$$\mathbf{F} = \left(\int \mathbf{P} dV \right) \mathbf{E} = (\mathbf{P}\nabla) \mathbf{E}, \quad (13)$$

и с учетом $\mathbf{P} = \sum q\mathbf{r}$ на «дипольный заряд» действует переменная сила $\mathbf{F} = q\mathbf{E} = q\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ (ω – частота падающей волны).

Тогда $\mathbf{P} = -\frac{q^2}{m\omega^2} N\mathbf{E}$ [6]. Подстановка его в векторное выражение для ΔG дает

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \mathbf{E}\mathbf{P} = -\frac{\epsilon - 1}{8\pi} E^2 = -\frac{q^2}{2m\omega^2} NE^2. \quad (14)$$

Согласно «правилу сумм» [6] число носителей заряда соответствует интегральной силе осцилляторов $\int_0^\infty f(\omega) d\omega = N$ (сила осциллятора – $f(\omega) d\omega$).

Как однозначно определено «неквантовой» теорией, дисперсия представлена

$$\text{как } \epsilon(\omega) = 1 - 4\pi N \frac{q^2}{m\omega^2}.$$

Таким образом, следует ожидать линейную зависимость между энергией активации вязкого течения и интегральной силой осцилляторов электромагнитного спектра диэлектрических сред:

$$E_a = -\frac{q^2 E^2}{2m\omega^2} \int_0^\infty f(\omega) d\omega; \quad (15)$$

$$E_a = -Q \int_0^\infty f(\omega) d\omega. \quad (16)$$

Как показано в экспериментальной части настоящей работы, линейная зависимость между энергией активации вязкого течения диэлектрических сред и интегральной силой осциллятора, составляющего эту среду материального вещества определена однозначно. Теоретический вывод подтверждает экспериментально установленные соотношения.

Заключение

В настоящей работе впервые приведены экспериментально установленные зависимости спектральных и вязких свойств углеводородных жидкостей-диэлектриков. Актуальность результатов связана с механикой жидкого состояния, гидродинамика и реология которого определена его физикохимией. Физико-химические взаимосвязи молекулярных систем диэлектриков представлены электродинамическими макроскопическими величинами, определяющими вязкоупругие механические соотношения феноменологии сплошных сред. Непосредственно обнаруженная линейная зависимость вязкости (энергии активации вязкого течения) и интегральной силы осцилляторов жидких углеводородов не установленного состава реализована полем объемно распределенного в веществе диэлектрика полного дипольного момента (вектор электрического момента, вектор поляризации).

В практическом аспекте выявленные взаимосвязи дают возможность использования спектральных методов в реологии при анализе механических свойств широкого класса жидких диэлектриков.

Список литературы

1. **Доломатов, М. Ю.** Способ определения потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул ароматических соединений / М. Ю. Доломатов, Г. Р. Мукаева // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т. 53. – № 6. – С. 950–953.
2. **Доломатов, М. Ю.** Способ определения потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии / М. Ю. Доломатов, Г. Р. Мукаева // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56. – № 4. – С. 570–574.
3. **Доломатов, М. Ю.** Некоторые физико-химические аспекты прогнозирования свойств многокомпонентных систем в условиях экстремальных воздействий / М. Ю. Доломатов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1990. – Т. 36. – № 5. – С. 632–639.
4. **Гурвич, Л. В.** Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. – М. : Наука, 1974. – 351 с.

5. **Ландау, Л. Д.** Теория поля / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 2004. – 512 с.
6. **Ландау, Л. Д.** Электродинамика сплошных сред / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 2005. – 632 с.
7. **Тамм, И. Е.** Основы теории электричества / И. Е. Тамм. – М. : Наука, 1966. – 624 с.
8. **Ландау, Л. Д.** Гидродинамика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М. : Наука, 2003. – 632 с.

Доломатов Михаил Юрьевич

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой математики
и информатики, Башкирский институт
социальных технологий Академии труда
и социальных отношений (Уфа)

E-mail: ivi9090@mail.ru

Dolomatov Mikhail Yuryevich

Doctor of chemical sciences, professor,
head of sub-department of mathematics
and informatics, Bashkiria institute of social
technologies of the Academy of labour
and social relations (Ufa)

Леонов Вадим Владимирович

кандидат биологических наук,
заведующий сектором
электрохимических исследований
лаборатории физико-химической
механики, Институт механики
Уфимского научного центра Российской
академии наук

E-mail: ivi9090@mail.ru

Leonov Vadim Vladimirovich

Candidate of biological sciences, head
of electrochemical research sector
of the laboratory of physical and chemical
mechanics, Institute of mechanics of Ufa
research center of the Russian Academy
of Sciences

УДК 537.8

Доломатов, М. Ю.

Взаимосвязь энергии активации вязкого течения ньютоновских углеводородных сред и интегральных характеристик их электронных спектров поглощения в видимой и УФ области / М. Ю. Доломатов, В. В. Леонов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – № 4 (16). – С. 141–149.