

В.М. МАХЛАЙЧУК

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: [interaktiv@ukr.net](mailto:interaktiv@ukr.net))

## ЗСУВНА В'ЯЗКІСТЬ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

УДК 538.9

*В роботі досліджується кінематична зсувна в'язкість водних розчинів електролітів. Показано, що при  $t < t_d$  її температурна залежність при усіх розглянутих концентраціях має експоненціальний характер, а при  $t > t_d$  описується формулою аргоноподібного типу (тут  $t$  позначає безрозмірну температуру:  $t = T/T_m$ , де  $T_m$  – температура плавлення розчину електроліту,  $t_d \approx 315$  K – температура дипольного впорядкування). Основна увага приділяється особливостям температурної і концентраційної залежностей зсувної в'язкості в аргоноподібній області. Показано, що виникнення кореневої залежності від концентрації є можливим тільки в межах застосування Дебаєвської теорії розбавлених електролітів. За її межами розклад кінематичної зсувної в'язкості за степенями концентрації повинен мати аналітичний характер. Саме такою і є концентраційна залежність зсувної в'язкості згідно з більшістю експериментів. Похибка при відтворенні експериментальних даних не перевищує експериментальну похибку, тобто є меншою від (4–5)%.*

*Ключові слова:* водні розчини електролітів, кінематична зсувна в'язкість, температура та концентраційна залежність.

### 1. Вступ

Процеси переносу у водних розчинів електролітів привертають до себе увагу вже впродовж тривалого часу [1–4]. Вихідне положення в більшості робіт зводиться до того, що навколо катіонів і аніонів у водних розчинах утворюються гідратні оболонки [5–10]. Існування гідратних оболонок вважається найважливішим ефектом, який відразу ж впливає на коефіцієнт самодифузії іонів. Мається на увазі, що коефіцієнт самодифузії нейтральних домішок до води, як правило, із задовільною точністю описується відомою формулою Айнштайна [11, 12]. При цьому, радіуси домішкових молекул добре узгоджуються з тими значеннями, які оцінюються за допомогою Ван-дер-Ваальсівських

(ВдВ) радіусів їх складових атомів. Разом з тим, застосування формули Айнштайна до опису коефіцієнтів самодифузії іонів призводить до висновку про те, що ефективний радіус іона суттєво перевищує його ВдВ величину [13]. Це природно узгоджується з вихідним припущенням про роль ефектів гідратації.

Так само вважається, що гідратні комплекси впливають і на зсувну в'язкість водних розчинів електролітів. Це відбувається у той самий спосіб, як і в розведених суспензіях. В цьому випадку, як відомо, зсувна в'язкість успішно описується формулою Айнштайна [11, 12]:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2} \varphi + \dots \right), \quad (1)$$

$\eta$ ,  $\eta_0$  – в'язкості розчину та води відповідно,  $\varphi$  – відносний об'єм, який займають частинки суспен-

зії. До такого характеру залежності зсувної в'язкості слабких розчинів електролітів від відносно об'єму, який припадає на гідратовані іони, призводять роботи Фалькенхагена [2, 3], Фішера [4], а також пізніших авторів [14, 15]. Проте в одному пункті отримані в цих роботах формули не узгоджуються з експериментальними даними. Згідно з [1, 3, 4] розклад зсувної в'язкості за концентрацією, яка вважається пропорційною  $\varphi$ , включає також кореневий внесок:

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c} + Bc), \quad (2)$$

де  $c$  – концентрація електроліту.

Тут треба зазначити, що на сьогодні не існує послідовної теорії, яка б дозволяла чітко і самоузгоджено відтворювати коефіцієнт перед кореневим та лінійним внесками.

Радикально інший підхід до побудови зсувної в'язкості рідин розвивається у роботах [16–21]. В них вважається, що зсувна в'язкість молекулярних рідин утворюється внаслідок тертя, яке виникає між поверхнями молекулярних шарів (рис. 1).

В цих роботах показано, що зсувна в'язкість рідини  $\tilde{\nu} = \nu/\nu_{tr}$ , де  $\nu_{tr}$  – значення кінематичної зсувної в'язкості в потрійній точці, визначається формулою

$$\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_0(t)}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0^{(w)}(t))^{1/3}}, \quad (3)$$

де  $t = T/T_{tr}$  – безрозмірна температура ( $T_{tr}$  – температура в потрійній точці),  $\tilde{\nu} = \nu/\nu_{tr}$  – безрозмірний питомий об'єм ( $\nu_{tr}$  – значення питомого об'єму в потрійній точці)

Ця формула вдало описує зсувну в'язкість всіх тих рідин, для яких усереднені міжмолекулярні потенціали є подібними до потенціалу Ленард-Джонса у аргоні. В [17] показано, що формула (3) з високою точністю відтворює зсувну в'язкість таких рідин, як бензол, нітробензол, нітроген, рідких лужних [22], а також перехідних металів [23]. В роботі [20] показано, що формула (3) добре відтворює також зсувну в'язкість води в широкому інтервалі температур  $315 < T < 620$  К. Нижня границя фактично відповідає температурі кросоверу від області температур нормальних станів води  $273 < T < 315$  К, а також її переохолоджених станів до температур  $315 < T < 620$  К [18]. При температурах  $T < 315$  К зсувна в'язкість во-

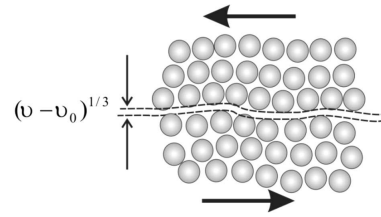


Рис. 1. Схематичний рух молекулярних шарів один відносно до другого

ди має експоненціальний характер, який відповідає стрибкоподібному характеру обертального руху молекул. При  $T > 315$  К обертальний рух молекул води стає квазівільним [15] і зсувна в'язкість води стає аргоноподібною.

Не існує принципових перешкод для узагальнення формули (3) на випадок водних розчинів електролітів. Саме цьому питанню і присвячується представлена робота. На основі отриманих у такий спосіб зсувної в'язкості буде показано, що при малих концентраціях її розклад за концентрацією повністю узгоджується з експериментальним результатом, тобто включає також кореневий внесок.

## 2. Загальна структура зсувної в'язкості водних розчинів електролітів

У згоді з [17], приймаємо, що загальна структура кінематичної зсувної в'язкості слабких водно-електролітичних розчинів описується формулою:

$$\nu(\tilde{\nu}, x, t) = \nu_m(x) \begin{cases} \tilde{\nu}_0(x) \exp(\tilde{\varepsilon}(x)/t), & t < t_H, \\ \tilde{\nu}_a(x) \frac{(1 - \tilde{\nu}_0(x))^{1/3}}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0(x))^{1/3}}, & t > t_H, \end{cases} \quad (4)$$

де  $t = T/T_m(x)$ ,  $T_m(x)$  – температура плавлення розчину з мольною концентрацією  $x = \frac{N_s}{N_w + N_s}$ , де  $N_w$  і  $N_s$  – загальна кількість молекул води та солі,  $\tilde{\nu}(x) = \nu/\nu_n(x)$ ,  $\nu = V/(N_w + N_s)$ , де  $V$  – об'єм системи),  $\tilde{\nu}_0(x) = \nu_0(x)/\nu_n(x)$ ,  $\nu_0(x)$  – виключений об'єм розчину,  $\nu_n(x) = (1 - x)\nu_{tr}^{(w)} + x\nu_m^{(s)} - \Delta\nu_m(x)$  – нормувальне значення питомого об'єму ( $\nu_{tr}^{(w)}$  і  $\nu_m^{(s)}$  – питомі об'єми на одну молекулу в потрійній точці води та температурі плавлення солі відповідно,  $\Delta\nu_m(x) \sim x(1 - x)$  – надлишковий об'єм на одну частинку, що виникає внаслідок дії електричного поля іонів). Характеристична температура  $t_H = T_H/T_c$  ( $T_c$  – критична температура) є температурою кросоверу від аргоноподібного характеру теплового руху у воді до того, де важливу

роль відіграють дипольні кореляції. Як показано в роботах [17, 18],  $T_H = 315$  К. Виключений об'єм  $v_0(x)$  має аналогічну структуру:

$$v_0(x) = (1-x)v_0^{(w)} + xv_0^{(s)} - \Delta v_0(x, t), \quad (5)$$

$$\Delta v_0(x, t) \sim x(1-x),$$

де  $v_0^{(w)}$  і  $v_0^{(s)}$  є виключені об'єми для зсувної в'язкості у чистій воді та розплавленій солі відповідно. Природно припустити, що  $\Delta v_0(x, t) \approx \Delta v_m(x)$  [17].

Надлишковий об'єм  $\Delta v_m(x)$  може бути визначений незалежно за допомогою аналізу масової густини розчину:

$$\Delta v_m(x) = v_{\text{real}} - v_{\text{id}} = [m_1(1-x) + m_2x] \times$$

$$\times \left( \frac{1}{\rho_{\text{exp}}(x)} - \frac{1}{\rho_w(1-X) + \rho_s X} \right), \quad (6)$$

$v_{\text{real}}$ ,  $v_{\text{id}}$  – питомий об'єм, який припадає на одну частинку в реальному та в ідеальному розчинах відповідно,  $x$  і  $X$  – мольна та масова концентрації розчину електроліту,  $\rho_{\text{exp}}(x)$  – експериментальне значення густини розчину,  $\rho_w(1-X) + \rho_s X$  – густина ідеального розчину ( $\rho_w$  – густина води поблизу потрійної точки,  $\rho_s$  – густина розплаву поблизу точки його плавлення),  $m_1$  і  $m_2$  – маси молекул води та солі.

Безпосередній розрахунок для водного розчину NaCl з концентрацією  $x = 0,035$  приводить до:  $\Delta v_m(x) = 0,79 \text{ \AA}^3$ , що становить близько 2,5% від об'єму  $v_w(x, t) = 30 \text{ \AA}^3$ , що припадає на молекулу води.

Порівняємо отримане значення  $\Delta v_m(x)$  з тим, що випливає з Дебаєвської теорії електролітів (див. [5, 24]). У згоді з нею, термодинамічний потенціал розбавлених розчинів електролітів має структуру:

$$\Phi = \Phi_{\text{ц}} + \Phi_{\text{s}}, \quad (7)$$

де перший доданок відповідає чистому розчиннику, а другий – внеску сильного електроліту:

$$\Phi_{\text{s}} = -\frac{k_B T}{12\pi} \frac{v_w}{r_D^3}, \quad (8)$$

де

$$r_D = \left( \frac{4\pi n_i e^2}{\varepsilon_{\text{ст}} k_B T} \right)^{-1/2} = r_D^{(0)} c^{-1/2},$$

$$r_D^{(0)} = \left( \frac{4\pi n_w e^2}{\varepsilon_{\text{ст}} k_B T} \right)^{-1/2} \quad (9)$$

– радіус Дебая (тут  $e$  – заряд електрона,  $\varepsilon_{\text{ст}}$  – діелектрична стала води,  $n_i = n^+ + n^-$  – концентрація позитивних та негативних іонів,  $c = \frac{N_s}{N_w} = \frac{x}{1-x}$  – концентрація іонів).

Зміна питомого об'єму на одну молекулу води знаходиться у стандартний спосіб:

$$\Delta v = -\frac{k_B T}{12\pi r_D^3} \left[ \frac{\partial v_w}{\partial p} - 3 \frac{v_w}{r_D} \frac{\partial r_D}{\partial p} \right].$$

Зрозуміло, що  $\frac{\partial v_w}{\partial p} = -\frac{v_w}{\rho_w c_w^2}$ . Оскільки  $n_i = 1/v_i$ , то  $\frac{\partial r_D}{\partial p} = -\frac{1}{2} r_D \beta_T^{(1)}$ , де  $\beta_T^{(1)}$  – ізотермічна стисливість “іонного газу”,  $c_w$  – швидкість звуку у воді. В ідеально-газовому наближенні:  $\beta_T^{(1)} = \frac{1}{n_i k_B T} \Rightarrow \Rightarrow \frac{v_w}{c k_B T}$ . Використовуючи ці оцінки, знаходимо

$$\Delta v = \frac{k_B T}{12\pi} \frac{v_w}{r_D^3} \left[ \frac{1}{\rho_w c_w^2} - \frac{3}{2} \frac{v_w}{c k_B T} \right].$$

Неважко бачити, що другий доданок в  $1/c$  разів перевищує перший. З урахуванням цього і (9) остання формула набуває вигляду

$$\Delta v = -\frac{k_B T}{8\pi} \frac{v_w}{(r_D^{(0)})^3} \left[ \frac{v_w}{k_B T} - \frac{2c}{3\rho_w c_w^2} \right] c^{1/2} + \dots, \quad (10)$$

тобто, основний внесок є пропорційним кореню з концентрації.

Область застосування Дебаєвської теорії електролітів визначається нерівністю:

$$r_D(c) > 1/(cn_w)^{1/3}. \quad (11)$$

Оскільки при  $T = 338$  К:  $v_w = 30,47 \text{ \AA}^3$ ,  $n_w = 0,033 \text{ 1/\AA}^3$ ,  $r_D^{(0)} = 0,62 \cdot 10^{-8}$  см, то (11) є рівнозначним рівністю:

$$c < 0,64 \cdot 10^{-4}. \quad (12)$$

Порівняємо оцінку (10) (див. табл. 1) з його значенням, визначеним за експериментальними даними масових густин розчину, води та розплаву за формулою (6).

Як бачимо, значення  $\Delta v(x)$ , розраховані згідно з (10) і (6), зближуються між собою тим більше, чим ближчим стає розчин до області застосування теорії Дебая. При концентраціях, які відповідають реальним експериментам, потрібно звертатись до узагальнень теорії Дебая, що і буде зроблено окремо.

### 3. Залежність зсувної в'язкості водних розчинів електролітів від температури та концентрації

Температурні залежності зсувної в'язкості водних розчинів електролітів за різних концентрацій подібні до тієї, що наведена на рис. 2.

Значення  $\tilde{\nu}_a(x)$  і  $\tilde{\nu}_0(x)$ , а також  $\tilde{\nu}_0(x)$  і  $\tilde{\varepsilon}(x)$  визначаються шляхом обробки експериментальних даних для кінематичної зсувної в'язкості водних розчинів електролітів за допомогою формули (4) методом найменших квадратів. Більш конкретно, бу-

Таблиця 1. Значення радіуса Дебая  $r_D$  (в ангстремах), надлишкового об'єму  $\Delta v(x)$  в залежності від мольної концентрації  $x$  при  $T = 338$  К

$x$	$r_D, \text{Å}$	$\Delta v(x), \text{Å}^3$ (10)	$\Delta v(x), \text{Å}^3$ (6)
0,003	8,028	0,022	0,038
0,006	5,575	0,127	0,151
0,013	3,914		0,315
0,019	3,173		0,447
0,026	2,728		0,636
0,033	2,422		0,793
0,040	2,194		0,977
0,048	2,016		1,130
0,055	1,872		1,311
0,063	1,751		1,517
0,071	1,648		1,694
0,080	1,558		1,897
0,089	1,480		2,098
0,098	1,410		2,299

Таблиця 2. Значення  $v_0(X)$  і  $v_m(X)$  в залежності від масової концентрації  $X$

$X$	$v_0(X), \text{Å}^3$	$v_m(X), \text{Å}^3$	$v_m^{\text{ap}}$
0,02	30,139	30,144	29,647
0,04	30,101	30,107	29,680
0,06	29,720	29,726	29,712
0,08	29,305	29,312	29,745
0,1	28,944	28,951	29,778
0,12	28,441	28,451	29,810
0,14	28,079	28,090	29,843
0,16	27,778	27,787	29,876
0,18	27,338	27,350	29,909
0,2	26,983	26,996	29,942
0,22	26,613	26,627	29,975
0,24	26,262	26,278	30,009

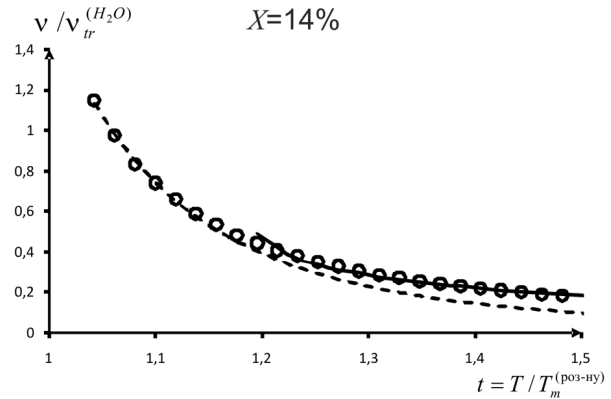


Рис. 2. Температурна залежність нормованої кінематичної зсувної в'язкості від нормованої температури при концентрації  $X = 0,14\%$ . Кружечки – експериментальні дані [25]. Штрихова лінія –  $t < t_H$  (4), суцільна лінія –  $t > t_H$  (4)

дуються залежності  $\tilde{\nu}^3 v$  від  $(\tilde{\nu}^3 - 1)$ , які у згоді з (4) є прямолінійними. Величини  $v_0(X)$  і  $v_m(X)$  відіграють при цьому роль коефіцієнта пропорційності і постійної:

$$\tilde{\nu}^3 v = v_0(\tilde{\nu}^3 - 1) + v_m.$$

Отримані у такий спосіб значення  $v_0(X)$  і  $v_m(X)$  вміщено до табл. 2.

Для порівняння, у четвертій колонці наведено також значення  $v_m(X)$ , отримані за формулою:

$$v_m^{\text{(app)}} = \frac{m_w(1-x) + m_{\text{NaCl}}x}{\rho_{\text{app}}(x)},$$

де  $\rho_{\text{app}}(x)$  є густиною розчину в точці плавлення. Оскільки густина розчину в точці плавлення є відомою тільки при кількох концентраціях, в усіх інших випадках для визначення  $\rho_{\text{app}}(x)$  використовується лінійна за концентрацією інтерта екстраполяція. Здається, що саме ця обставина і є причиною невеликих відхилень у значеннях  $v_m(X)$  і  $v_m^{\text{(app)}}$ .

Значення енергії активації для водних розчинів електролітів визначаються для нормальних станів, що відповідають інтервалу  $1 < t < 1,12$ , а в разі переохолодженого стану чистої води – для  $0,96 < t < 1$ .

Значення  $\tilde{v}_0^{(s)}(x)$  розраховується відповідно до (5), де  $v_0^{(w)}$  і  $v_0^{(s)}$  дорівнює значенням для чистої рідкої води та розплавленої солі,  $\Delta v_0(x, t)$  та  $\Delta v_m(x)$  оцінюються відповідно до (6).

Значення  $v_0^{(s)}$  для розглянутих розплавлених солей представлені в табл. 4.

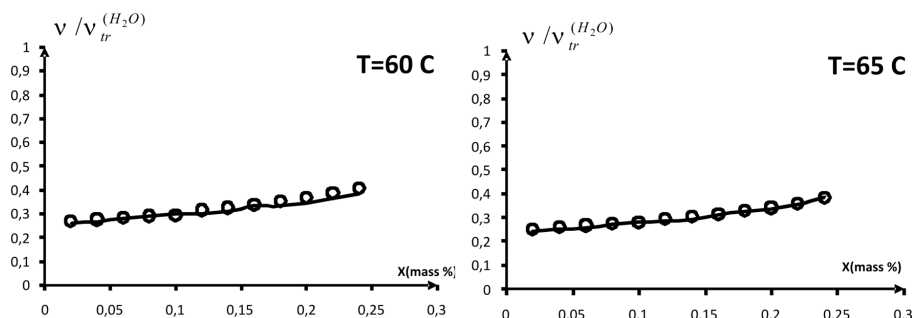


Рис. 3. Концентраційні залежності зсувної в'язкості для різних температур. Кружечки – експериментальні дані [25], суцільна лінія – розрахунок за (4)

Малі відмінності у значеннях  $\tilde{\nu}_0(x)$  і  $\tilde{\nu}_0^{(s)}(x)$ , ймовірно, пов'язані з порушенням гідратованих оболонок навколо іонів внаслідок відносного переміщення молекулярних шарів розчину (див. рис. 1). Як результат, нерівність  $\tilde{\nu}_0(x) < \tilde{\nu}_0^{(s)}(x)$  спостерігається у всіх випадках. Цей ефект особливо виражений для водних розчинів  $\text{CaCl}_2$ , де розмір гідратованої оболонки більше, ніж для однозарядних електролітів.

Таблиця 3. Значення параметрів, що визначають кінематичну зсувну в'язкість у водних розчинах електролітів

Розчин	$\tilde{\nu}_0(x) \cdot 10^5$	$\tilde{\varepsilon}(x)$	$\tilde{\nu}_a(x)$	$\tilde{\nu}_0(x)$	$\tilde{\nu}_0^{(s)}(x)$
NaCl ( $x = 0,035$ )	22,48	8,41	0,41	0,995	0,997
KCl ( $x = 0,034$ )	107,95	6,86	0,47	0,991	0,996
CaCl <sub>2</sub> ( $x = 0,024$ )	18,94	8,42	0,18	0,946	0,961

Таблиця 4. Значення  $\tilde{\nu}_0$  і  $\zeta = (1 - \tilde{\nu}_0)^{1/3}$  для розплавлених солей NaCl, KCl та CaCl<sub>2</sub>

Розчин	$\tilde{\nu}_0$	$\zeta$
NaCl	0,977	0,29
KCl	0,971	0,31
CaCl <sub>2</sub>	0,995	0,18

Таблиця 5. Значення  $\tilde{\varepsilon}(x)$  і  $\tilde{\nu}_0(x)$  для NaCl

$x, \text{NaCl}$	$\tilde{\varepsilon}(x)$	$\tilde{\nu}_0(x) \cdot 10^5$
0,035	8,41	22,48
0,048	8,37	21,24
0,089	8,35	20,41

Значення  $\tilde{\varepsilon}(x)$  і  $\tilde{\nu}_0(x)$  водних розчинів NaCl різних концентрацій солі наведені у табл. 5.

З табл. 5 випливає, що енергія активації практично не залежить від концентрації. Цей факт природно пояснюється, якщо передбачається, що енергія активації пов'язана з обертальним рухом молекул води. Різні значення  $\tilde{\varepsilon}(x)$  і  $\tilde{\varepsilon}$  для чистої води відображають відмінності температурних інтервалів для їх визначення (перша з них визначається з експериментальних даних для нормальних станів розчинів, а друга – для переохолоджених станів води).

### 3.1. Концентраційні залежності зсувної в'язкості

Концентраційні залежності зсувної в'язкості визначаються за кривими її температурної залежності, що відповідають різним концентраціям (рис. 2). Тут розглядаються тільки температури  $T > 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , яким відповідає аргоно-подібний характер температурних залежностей. Поведінка кривих  $\tilde{\nu}(x) = \nu^{(p-pa)} / \nu_{tr}^{(H_2O)}$  наведена на рис. 3.

Похибка у відтворенні експериментальних значень не перевищує 4%.

Концентраційна залежність параметрів, що входять до формули (4), надана у табл. 6.

Як бачимо, значення  $\nu_0(X)$  практично не відрізняються від значень питомого об'єму на одну молекулу в точці плавлення розчину  $\nu_m(X)$ . Значення параметра  $\tilde{\varepsilon}(x)$  в (4) при  $t < t_H$  змінюється приблизно на 8% при збільшенні концентрації, в той час, як множник  $\tilde{\nu}_0$  перед експонентою змінюється суттєво.

Зазначимо, що для всіх концентрацій перехід від експоненціального характеру формування зсувної

в'язкості до аргоно-подібного відбувається в інтервалі температур  $30 < T < 50$  °С ( $t \sim 1,2$ ), що збігається з оцінкою температури  $t_d$  [17]. Похибка у відтворенні експериментальних даних не перевищує 5%.

Зупинимось тепер на обговоренні адекватності формули (1). У згоді з (4) зсувна в'язкість розчину електроліту в області застосування аргоно-подібного підходу можна представити у вигляді:

$$\nu(x) = \nu_{id}(x) \left( 1 - \frac{\Delta v_m(x) - \Delta v_0(x)}{v_m^{(id)} - v_0^{(id)}(x)} \right)^{1/3} \times \left( 1 - \frac{\Delta v(x) - \Delta v_0(x)}{v_{id}(x) - v_0^{(id)}} \right)^{-1/3},$$

де  $\nu_{id}(x)$  – зсувна в'язкість ідеального розчину, яка розраховується за формулою (4) за умови, що всі параметри відповідають ідеальному розчину. Зрозуміло, що розклад  $\nu_{id}(x)$  за концентрацією містить тільки внески цілочисельними показниками. А от розклад  $\Delta v_m(x)$  і  $\Delta v_0(x)$ , як це випливає з (10), містить також дрібностепеневі внески. Але вони проявлятимуть себе тільки за наднизьких концентрацій (див. (12)).

За концентрацій, які представлені в більшості експериментів, розклад кінематичної зсувної в'язкості за степенями  $c$  матиме аналітичний характер:

$$\nu(c) = \nu_w (1 + Bc + Kc^2 + \dots).$$

Цей висновок повністю підтверджується експериментальними даними на рис. 4.

Що стосується динамічної зсувної в'язкості, то за рахунок наявності кореневих внесків за концентрацією до густини системи, концентраційна залежність в'язкості також має характер (1).

Таким чином, формула (4) цілком задовільно відтворює і концентраційну залежність кінематичної зсувної в'язкості при температурах  $t > t_H$ .

#### 4. Обговорення отриманих результатів

В представленій роботі зсувна в'язкість водних розчинів електролітів при температурах вище 315 К розглядається на тих самих підставах, що і зсувна в'язкість молекулярних рідин. Інакше кажучи, квазівільний обергальний рух молекул води

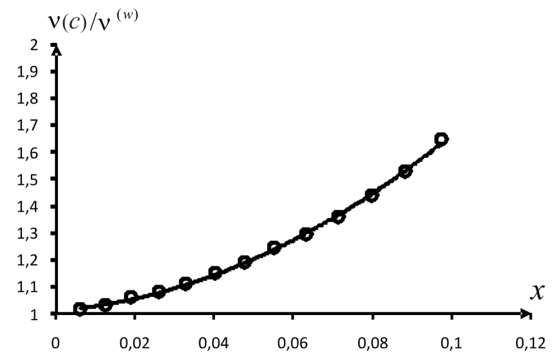


Рис. 4. Відношення  $\nu(c)/\nu_w$  в залежності від мольної концентрації при  $T = 338$  К. Кружечки – експериментальні дані, суцільна лінія – результат апроксимації методом найменших квадратів:  $\nu(c)/\nu_w = 1,01 + 1,14c + 53,64c^2 + \dots$ . Величина імовірності апроксимації дорівнює:  $R^2 = 0,999$

призводить до усереднення міжмолекулярних (молекула води-молекула води) і іон-молекулярних взаємодій у розчинах. Система стає подібною до розчину сферичних частинок з центрально-симетричними потенціалами взаємодії. Кулонівська взаємодія між іонами та молекулами води спричинює тільки зростання густини системи за величиною, яка не перевищує 2–3 %. Фактично, в роботі не робиться жодних припущень відносно ефективного розміру гідратованих комплексів.

Разом з тим, зміна молекулярного об'єму, що викликається електростатичними силами, є певною функцією радіуса Дебая. Тобто, опосередковано можна говорити про гідратні комплекси, розмір

Таблиця 6. Значення параметрів  $v_0(X)$ ,  $v_m(X)$  (в  $\text{Å}^3$ ) у водних розчинах електролітів у залежності від масової концентрації ( $X$ )

$X$	$v_0(X)$ ( $\text{Å}^3$ )	$v_m(X)$ ( $\text{Å}^3$ )	$\bar{\epsilon}(x)$	$\bar{v}_0(x) \cdot 10^5$
0,02	30,1393	30,1443	8,30	25,65
0,04	30,1008	30,1069	8,35	25,53
0,06	29,7195	29,7259	8,48	24,37
0,08	29,3052	29,3123	8,42	27,53
0,1	28,9435	28,9506	8,39	29,15
0,12	28,4412	28,4507	8,43	31,99
0,14	28,0789	28,0890	8,52	32,13
0,16	27,7779	27,7874	8,68	30,49
0,18	27,3381	27,3497	8,68	33,87
0,2	26,9834	26,9959	8,80	33,76
0,22	26,6132	26,6271	9,01	31,56
0,24	26,2617	26,2787	8,97	37,04

яких співпадає з радіусом Дебая, а число гідратованих молекул повинно оцінюватись як різниця між числом молекул у сфері радіуса Дебая і числом молекул у тій же сфері нестиснутої води.

В рамках такого підходу цілком природно пояснюється виникнення кореневого внеску у зсувну в'язкість, але тільки при наднизьких концентраціях.

*Наприкінці мені хотілось би щиро подякувати академіку Леоніду Булавину за постійний інтерес до цієї роботи та обговорення отриманих результатів. Мені приємно також подякувати проф. Миколі Маломужу за слушні поради при виконанні цієї роботи.*

1. L. Onsager, R.M. Fuoss. Irreversible processes in electrolytes. Diffusion, conductance and viscous flow in arbitrary mixtures of strong electrolytes. *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932).
2. H. Falkenhagen. Bemerkung zur inneren Reibung starker Electrolyte in sehr verdünnte Lösungen. *Phys. Z.* **32**, 745 (1931).
3. H. Falkenhagen, E.L. Vernon. The viscosity of strong electrolyte solutions according to electrostatic theory. *Philos. Mag. J. Sci. Ser. 7* **14**, No. 92, 537 (1932).
4. И.З. Фишер, А.М. Зайцева. Влияние гидратации ионов на вязкость растворов электролитов. *ЖСХ*, **4**, № 3, 331 (1963).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (Физ.-мат. лит., 1964).
6. O.Ya. Samoilov. A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions. *Discuss. Faraday Soc.* **24**, 141 (1957).
7. О.Я. Самойлов. *Структура водных растворов и гидратация ионов* (Изд-во АН СССР, 1957).
8. M.N. Rodnikova. Negative hydration of ions. *Russ. J. Electrochem.* **39**, 192 (2003).
9. M.N. Rodnikova, S.A. Zasyupkin, G.G. Malenkov. On the mechanism of negative hydration. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **324**, 368 (1992) (in Russian).
10. М.Н. Родникова, С.А. Засыпкин, Г.Г. Маленков. Структурные и динамические исследования водных кластеров  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . *ЖСХ* **34**, 96 (1993).
11. A. Einstein. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen. *Ann. Phys.* **19**, 289 (1906).
12. A. Einstein. A new determination of molecular dimensions. In *Investigation on the Theory of the Brownian Movement*. Edited by R. Fürth (Dover Publications, 1956), p. 36.
13. *Метод молекулярної динаміки в фізическій хімії*. Под ред. Ю.К. Товбина (Наука, 1996).
14. W. Peiming, A. Anderko. Modeling viscosity of aqueous and mixed-solvent electrolyte solutions. In *Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam* (Kyoto, 2004), p. 116–121.

15. G. Hefter, P.M. May, P. Sipos, A. Stanley. Viscosity of concentrated electrolyte solutions. *JML* **103–104**, 261 (2003).
16. Н.П. Маломуж, А.В. Олейник. Природа кинематической сдвиговой вязкости воды. *ЖСХ* **49**, № 6, 1092 (2008).
17. P.V. Makhlaichuk, V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard-Jones type. *JML* **225**, 577 (2017).
18. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of living matter. *J. Mol. Liq.* **124**, Iss. 1–3, 136 (2006).
19. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov. Thermal motion in water-electrolyte solutions according to quasi-elastic incoherent neutron scattering data. *J. Chem. Eng. Data.* **55**, 2021 (2010).
20. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
21. В.М. Махлайчук. Кінематична зсувна в'язкість води, водних розчинів електролітів та етанолу. *УФЖ* **60** (9), 855 (2015).
22. В.М. Махлайчук. Кінематична зсувна в'язкість рідких лужних металів Sn, Bi, Pb і їх бінарних розплавів. *Вісн. Київ. нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Сер. фіз.-мат. науки* **4**, 179 (2017).
24. Р. Робинсон, Р. Стокс. *Растворы электролитов* (Иностранная литература, 1963).
25. И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. *Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ*. *Справочник* (Химия, 1988).

Одержано 15.08.18

V.M. Makhlaichuk

## SHEAR VISCOSITY OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

## S u m m a r y

The kinematic shear viscosity of aqueous electrolyte solutions has been studied. The temperature dependence of this parameter is shown to be described by an exponential formula at  $T < T_d$  and a formula of the argon-like type at  $T > T_d$ , where  $T_d$  is the temperature of the dipole ordering, in the whole considered concentration interval. Main attention is focused on the peculiarities in the temperature and concentration dependences of the shear viscosity in the argon-like interval. It is shown that the root-like concentration dependence can appear, only if the Debye theory of dilute electrolyte solutions is applicable. Beyond its validity domain, the series expansion of the kinematic shear viscosity in the concentration parameter should have an analytical character. The latter behavior is inherent in the concentration dependence of the shear viscosity in the majority of experiments. The error of reproducing the experimental data did not exceed the experimental one, i.e. it was smaller than 4–5%.