

ВЯЗКОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НЬЮТОНОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. В. А. Севрюгин¹, *, В. Д. Скирда¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Кремлевская ул., 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: ssevriugin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2021 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 11.02.2021 г.

Исходя из общих представлений существующих структурных и диффузионных теорий вязкого течения предложено эмпирическое выражение для коэффициента вязкости молекулярных жидкостей, связывающее коэффициент вязкости, коэффициент самодиффузии, коэффициент поверхностного натяжения и стерический параметр молекул жидкости. Справедливость предложенного выражения иллюстрируется его применением для ряда жидкостей с различными физико-химическими свойствами.

DOI: 10.31857/S002329122104011X

ВВЕДЕНИЕ

Теория вязкого течения жидкостей является ключевой в рамках общей теории жидкого состояния. Однако и сейчас адекватное понимание молекулярного механизма явления внутреннего трения в жидкостях является проблемой. Следует отметить, что гидродинамические теории течения, имея безусловные успехи в описании механики течения, не опираются на модели, связанные с молекулярными и физико-химическими свойствами жидкости.

За долгую историю попыток разрешения этой проблемы предприняты различные подходы к созданию молекулярно-кинетической теории вязкости [1]. Однако предложенные теории, качественно объясняя некоторые наблюдаемые на практике особенности течения жидкостей, не обладают общностью применения и предсказательной силой. Различные модификации существующих теоретических подходов, базирующихся на рассмотрении функций радиального распределения и потенциала межмолекулярного взаимодействия, идеях свободного объема или дырочной структуры жидкости, рассмотрения флуктуаций параметров и структуры жидкости, не привели к заметному прогрессу, а, скорее, показали, что потенциал этих представлений уже исчерпан.

Значимым результатом, полученным в рамках структурных статистических теорий жидкофазного состояния, использующих довольно сложный математический аппарат теории корреляционных функций [2], является констатация прямой связи коэффициента динамической вязкости η

жидкостей и коэффициента поверхностного натяжения σ независимо от явного вида потенциала межмолекулярного взаимодействия и радиальной функции распределения [3]. Связь между коэффициентом вязкости и коэффициентом поверхностного натяжения интуитивно ожидаема, поскольку контролирующим фактором как в вязком течении, так и в явлениях капиллярности является межмолекулярное взаимодействие.

Более удобными для интерпретации особенностей вязкого течения оказываются результаты диффузионных теорий вязкости [4, 5]. Основным результатом этих теорий является установление связи коэффициента вязкости жидкости и коэффициента самодиффузии ее молекул D_S в виде $\eta \sim 1/D_S(T)$. В своей основе эти теории, как и структурные теории, содержат молчаливое предположение о деформации равновесной функции радиального распределения и, следовательно, равновесного потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Следует отметить, что если структурные теории пытаются объяснить молекулярную природу сил вязкого трения, противодействующих течению жидкости, то диффузионные теории, напротив, пытаются объяснить механизм ее течения.

В отсутствии адекватной теории вязкости жидкостей поиски подходов к описанию вязкого течения, альтернативных существующим, а также поиски феноменологических закономерностей, использующих результаты различных методов исследования жидкостей, могут быть полезны.

САМОДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ

ТЕЧЕНИЕ ЖИДКОСТИ

Для жидкофазных систем, согласно модели Френкеля [4], диффузионное перемещение молекул жидкости осуществляется ν дискретными последовательными скачками между случайными временными положениями равновесного взаимодействия молекул. При этом коэффициент самодиффузии молекул жидкости можно записать как

$$D_s = \frac{\nu \langle \ell^2 \rangle}{6t} = \frac{\langle \ell^2 \rangle}{6 \langle \tau \rangle}, \quad (1)$$

где ℓ – длина элементарного трансляционного скачка молекулы, а τ – интервал времени между двумя последовательными временными равновесными положениями. Выражение (1) оказалось удобным для интерпретации экспериментально наблюдаемых зависимостей D_s от параметров молекулярной системы [6].

Для молекулярных жидкостей величину $\langle \ell^2 \rangle$ можно полагать зависящей только от плотности

жидкости и оценить как $\langle \ell^2 \rangle \sim \left(\frac{V_\mu}{N_A} \right)^{\frac{2}{3}} =$

$$= \left(\frac{\mu}{\rho N_A} \right)^{\frac{2}{3}} = \delta^2, \text{ где } V_\mu \text{ – мольный объем, } \mu \text{ – масса}$$

моля, N_A – число Авогадро, ρ – плотность жидкости, а δ – величина, соизмеримая с эффективным диаметром молекул жидкости или средним межмолекулярным расстоянием. Таким образом, для коэффициента самодиффузии молекул жидкости в [4] записывается простое выражение

$$D_s = \frac{\delta^2}{6\tau}.$$

Очевидно, что оба параметра, δ и τ , зависят от температуры. Поскольку температурная зависимость величины $\delta^2 \sim (1/\rho)^{2/3}$ мала, зависимость D_s от температуры определяется в основном температурной зависимостью параметра τ и, следовательно, соотношением между энергией межмолекулярного взаимодействия $u(r)$ и тепловой кинетической энергией $\varepsilon(T) \sim kT$.

Коэффициенты самодиффузии D_s большинства молекулярных жидкостей имеют величину порядка $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. При этом величина δ имеет порядок 10^{-10} м . Отсюда оценочные значения величины τ лежат в интервале $10^{-10} - 10^{-11} \text{ с}$. Из этого следует, что с частотой $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ молекулы таких жидкостей преодолевают, за счет флуктуаций величины $\varepsilon(T) - u(r)$, барьер межмолекулярного взаимодействия, совершая трансляционный скачек в случайном направлении.

Течение жидкости, вне зависимости от причин (исключая поршневое течение) его вызывающих, предполагает наличие в объеме текущей жидкости градиента скорости ν перемещения ее элементарных объемов. При ламинарном течении в качестве элементарных объемов выбираются элементарные слои жидкости, перпендикулярные градиенту ν . В соответствии с ньютоновским определением силы вязкого трения $f_\eta = \eta \frac{d\nu}{dz} S$

сила трения f_η , возникающая между соприкасающимися элементарными слоями текущей жидкости и поверхностью соприкосновения S , определяется градиентом скорости $\frac{d\nu}{dz}$ перемещения

элементарных слоев. В реальных жидкостях элементы dS любых поверхностей, выделенных в объеме жидкости, не могут быть абстрактными, а имеют материальное наполнение числом $dN = n_s dS$ частиц жидкости, связанных в любой момент времени межмолекулярным взаимодействием. Поэтому перемещение соприкасающихся слоев жидкости относительно друг друга связано с преодолением суммарных сил взаимодействия молекул этих слоев. В отличие от твердотельного и квазитвердотельного состояний, в низкомолекулярной жидкости, как при наличии, так и в отсутствие течения, преодоление отдельными молекулами сил межмолекулярного взаимодействия происходит за счет трансляционной подвижности молекул с частотой $1/\tau$. Поэтому в жидкости отсутствует относительное “проскальзывание” слоев жидкости, что характерно для твердого тела. При этом одинаковую роль играют трансляционные перемещения молекул как между слоями, так и внутри выделенного слоя, что отличает жидкое состояние и от газообразного, в котором ключевую роль в вязкости играет трансляционное перемещение частиц газа между слоями.

В текущей жидкости выделенные элементарные слои обладают различной свободной энергией, которая определяется кинетической энергией слоев как целых. Часть этой энергии расходуется на производство работы против сил вязкого трения между соприкасающимися слоями, обуславливая градиент свободной энергии (градиент скорости слоев жидкости). В связи с этим для соприкасающихся слоев жидкости имеет смысл гиббсовская разделяющая поверхность [7], на которой формально могут быть локализованы избыточная свободная энергия и разница в скорости перемещения соприкасающихся слоев жидкости. Схематично построение такой разграничивающей поверхности для некоторого элементарного объема жидкости показано на рис. 1, на котором

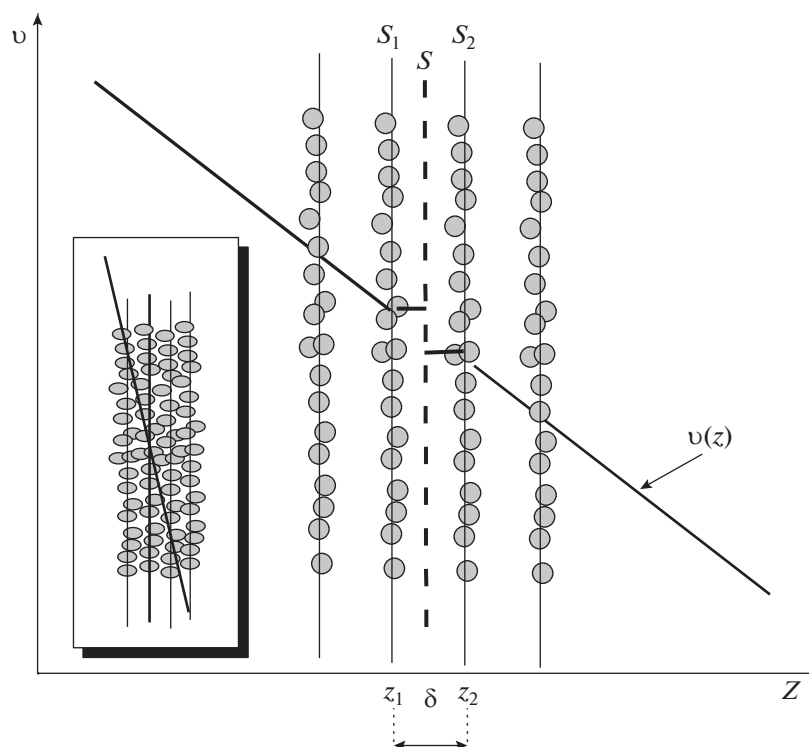


Рис. 1. Схема построения разграничивающей поверхности в текущей жидкости. Пояснения в тексте.

$\frac{dv(z)}{dz} = \text{const}$, а разделяющая поверхность S показана пунктирной линией.

В случае течения Куэтта [8], для которого градиент скорости $\frac{dv}{dz}$ не зависит от координат, выделенные слои жидкости, а, следовательно, и поверхности S_1 и S_2 плоскопараллельны и идентичны S при выполнении условия, что расстояние $z_2 - z_1$ равно длине δ трансляционного скачка молекул. Поэтому поверхности S_1 и S_2 , а также и любые другие, соответствующие выделенным слоям жидкости в ламинарном потоке, могут рассматриваться как разделяющие.

Пусть dF — это часть избыточной свободной энергии элемента dS некоторого элементарного слоя жидкости, которая расходуется на производство работы против сил вязкого трения со смежными с ним слоями. Если работу вязкого трения, отнесенную к элементу dS , рассматривать как работу деформации равновесного “поля межмолекулярного взаимодействия” $n_s dS$ молекул элемента слоя dS , то величину этой работы можно представить как $n_s \xi(r) dS$, где n_s — “слоевая плотность” молекул элемента слоя dS , а $\xi(r)$ — удельная, на одну частицу, работа (потенциальная энергия) деформации равновесного межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, можно

полагать что $dF = n_s \xi(r) dS$. Величина $\frac{dF}{dS} = n_s \xi(r)$ формально, как по размерности, так и по физической сути, соответствует определению коэффициента поверхностного натяжения [9, 10]. Отсюда величина $\frac{dF}{dS}$ формально может быть определена как коэффициент “внутреннего натяжения” жидкости. Вполне логично, из общности физических причин, предполагать, что величина $n_s \xi(r)$ связана с коэффициентом поверхностного натяжения σ свободной поверхности жидкости. В первом приближении можно полагать, что $n_s \xi(r) = \alpha \sigma$. Если такое предположение имеет смысл, то, очевидно, коэффициент α должен удовлетворять условию $\alpha < 1$.

Таким образом, вязкость жидкостей будет определяться не только трансляционной подвижностью молекул с коэффициентом самодиффузии D_s , но и коэффициентом “внутреннего натяжения” $\alpha \sigma$. Отсюда, используя отмеченные выше теоретические закономерности $\eta(T) \sim 1/D_s(T)$ и $\eta(T) \sim \sigma(T)$, логично предполагать, что коэффициент динамической вязкости может быть некоторой функцией коэффициента самодиффузии и коэффициента поверхностного натяжения вида $\eta(T) = \varphi \left(A \frac{\alpha \sigma(T)}{D_s(T)} \right)$. Исходя из размерностей вели-

чин, входящих в выражение для $\eta(T)$, параметр A должен иметь размерность длины. Для большинства молекулярных жидкостей порядок величин отношения $\sigma(T)/D_s(T) \sim 10^7$ (Н с)/м³, а величин вязкости $\eta(T) \sim 10^{-3}-10^{-4}$ (Н с)/м². Отсюда величина A , имеющая размерность длины, должна иметь порядок величины 10^{-10} м. Отсюда вполне логично предположить, что A пропорциональна некоторому эффективному молекулярно-кинетическому размеру, характерному для каждой жидкости. В качестве такового может быть выбрана длина трансляционного скачка δ , соизмеримая с размером молекул. Тогда величину δ можно определить из плотности $\rho(T)$ жидкости как $\delta = (\mu/\rho(T)N_A)^{1/3}$. В предположении, что $A \sim \delta$, величина A оказывается функцией температуры через температурную зависимость плотности жидкости.

Таким образом, в рамках сделанных допущений для коэффициента динамической вязкости молекулярных жидкостей, с неопределенностью до некоторого постоянного множителя C , можно предполагать выражение

$$\eta(T) = C \frac{\alpha\sigma(T)\delta(T)}{D_s(T)}, \quad (2)$$

где α – безразмерный параметр, определяющий “внутреннее натяжение” жидкости.

Выражение (2) может быть получено и из достаточно простых молекулярно-кинетических представлений. При этом основным остается предположение о деформации при ламинарном течении жидкости равновесного “поля” межмолекулярного взаимодействия, на что расходуется часть свободной энергии dF слоев жидкости. Диссипация свободной энергии слоев жидкости, очевидно, обусловлена наличием сил вязкого трения, и величину dF можно рассматривать и как величину работы сил f_η вязкого трения. Тогда величина dF может быть связана с напряжением p сил вязкого трения очевидным соотношением $\frac{dF}{dSdr} = p$, где dr – эффективный пространственный параметр деформации равновесного “поля” межмолекулярного взаимодействия. Отсюда, в соответствии с уравнением Ньютона, следует что $\frac{dF}{dSdr} = \eta \frac{dv}{dz}$. Для течения Куэтта градиент $\frac{dv}{dz}$ скорости перемещения слоев жидкости можно представить как $\frac{dv}{dz} = \frac{dx}{dt dz}$, где dt – интервал времени, за который относительное смещение соприкасающихся слоев жидкости равно dx . Отсюда коэффициент вязкости определится как

$$\eta = \left(\frac{dF}{dSdr}\right)\left(\frac{dt}{dx}\right) dz. \quad (3)$$

Поскольку жидкость, как и любая молекулярная система, является дискретной средой, то пространственные перемещения dx можно определять в величинах трансляционного скачка δ , а интервалы времени dt – в интервалах времени τ оседлой жизни молекул как $dt = v\tau$, где v – среднее число трансляционных скачков молекул жидкости за время dt .

Величина $\frac{dF}{dSdr}$ представляет собой напряжение сдвига, приложенное к молекулам единицы поверхности выделенного слоя со стороны молекул соприкасающихся слоев. Поскольку это напряжение в нашем предположении приводит только к “упругой” деформации равновесного поля межмолекулярных взаимодействий, без их “разрыва”, то очевидно, что $dr \leq \delta$. Отсюда для усредненного значения напряжения сдвига можно записать выражение $\left\langle \left(\frac{dF}{dSdr}\right) \right\rangle \sim \frac{n_s \xi(r)}{\delta}$, где n_s – как и прежде, число частиц единицы поверхности выделенного слоя, а $\xi(r)$ – средняя, удельная на одну частицу элемента слоя dS , свободная энергия деформации равновесного “поля” межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, среднее значение величины $\left\langle \left(\frac{dt}{dx}\right) dz \right\rangle \sim \frac{\tau}{\delta} \delta_z$. Таким образом, для коэффициента вязкости в соответствии с (3) получаем выражение $\eta \sim (n_s \xi(r) \tau / \delta^2) \delta_z$. Поскольку величина δ^2/τ соответствует определению коэффициента самодиффузии, то, естественно, $\delta^2/\tau \sim D_s$. Таким образом, коэффициент вязкости определится как $\eta \sim n_s \xi(r) \delta / D_s$. Если полагать $n_s \xi(r) = \alpha \sigma$, то с точностью до постоянного множителя выражение $\eta \sim n_s \xi(r) \delta / D_s$ совпадает с выражением (2).

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В выражении (2) непосредственно измеренными могут быть величины коэффициента динамической вязкости η , коэффициента поверхностного натяжения σ , коэффициента самодиффузии молекул D_s и плотности ρ жидкости. Значения величин η , σ и ρ при различной температуре для большинства жидкостей хорошо известны и табулированы [11]. Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии различных молекулярных жидкостей были измерены нами методами ЯМР с градиентом магнитного поля [12]. Величины коэффициентов самодиффузии D_s молекул ряда жидкостей, полученных при различных температурах, представлены в табл. 1.

Поскольку параметр $\delta = \delta(t)$ в выражении (2) имеет смысл некоторого эффективного межмо-

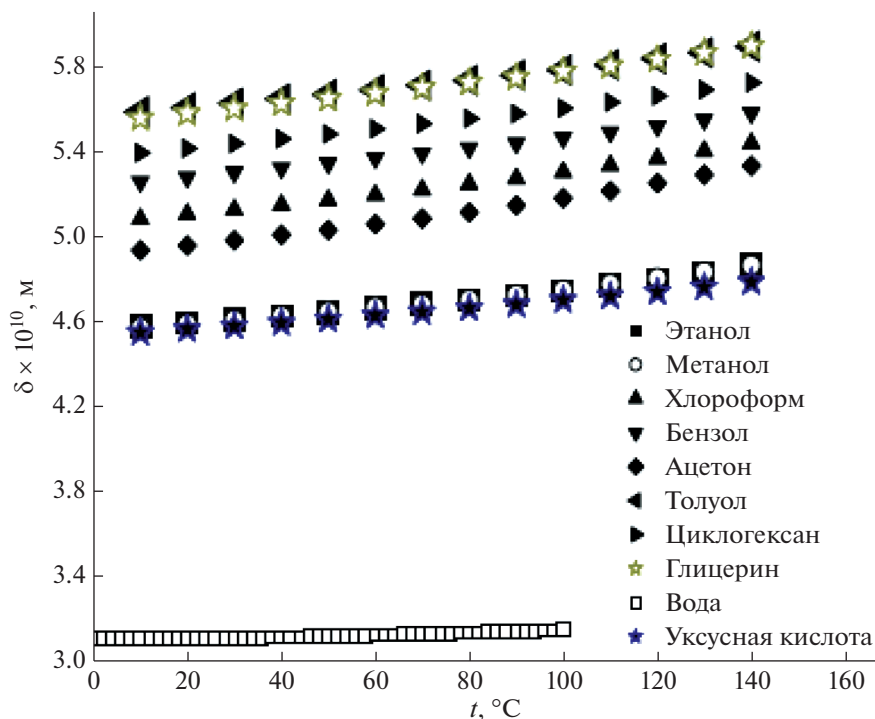


Рис. 2. Температурные зависимости параметра $\delta(t)$ ряда жидкостей.

лекулярного расстояния, пропорционального размеру молекул, определить температурную зависимость $\delta(t)$ можно, воспользовавшись соотношением $\delta(t) = \left(\frac{\mu}{\rho(t)N_A} \right)^{1/3}$, где μ – масса моля, а N_A – число Авогадро. На рис. 2 представлены температурные зависимости параметра $\delta(t)$ для жидкостей, указанных в табл. 1.

Представленные на рис. 2 зависимости $\delta(t)$ хорошо аппроксимируются полиномом $\delta_0(1 + \beta_\delta t + \lambda t^2)$, где β_δ имеет значения в пределах $(3-4) \times 10^{-4}$, а λ – в пределах $(0.1-1.5) \times 10^{-6}$. Значения δ_0 для рассматриваемых жидкостей, имеющие смысл эффективного размера молекул при $t = 0^\circ\text{C}$, представлены в табл. 2. Пренебрегая, ввиду малости, квадратичным членом в температурной зависимости $\delta(t)$, температурную зависимость коэффициента динамической вязкости $\eta(t)$, можно аппроксимировать выражением

$$\eta(t) = C \frac{\alpha \sigma(t) \delta_0 (1 + \beta t)}{D_S(t)}. \quad (4)$$

Подгоночными параметрами такой аппроксимации являются только два параметра, а именно β и $\chi = C\alpha$.

На рис. 3 представлены температурные зависимости коэффициента динамической вязкости $\eta(t)$ для ряда молекулярных жидкостей различной

физико-химической природы и рассчитанные по выражению (4) коэффициенты вязкости η_R . На этом же рисунке показаны температурные зависимости коэффициентов $\sigma(t)$ и $D_S(t)$.

Как следует из приведенных на рис. 3 зависимостей, рассчитанные значения коэффициента вязкости η_R вполне соответствуют реальным значениям $\eta(t)$ для всех рассмотренных жидкостей. Важным результатом проведенной аппроксимации нужно полагать то, что не потребовалось для наилучшего соответствия рассчитываемых значений η_R экспериментальным значениям $\eta(t)$ введения каких-то дополнительных величин или функций. Значения подгоночных параметров β и $\chi = C\alpha$, полученные при аппроксимации зависимостей $\eta(t)$, суммированы в табл. 2. Там же представлены значения стерического параметра δ_0 для рассмотренных жидкостей.

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Очевидно, численные значения подгоночных параметров β и $\chi = C\alpha$ нуждаются в дополнительном обсуждении. В первую очередь отметим, что значения β , полученные из условия наилучшего приближения η_R к действительным значениям коэффициента динамической вязкости η в рассматриваемом диапазоне температуры, отличаются от значений β_δ в полиномиальной ап-

Таблица 1. D_S молекул ряда жидкостей при различной температуре

Вода					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	1.09	45	3.58	90	7.58
5	1.30	50	3.97	95	8.33
10	1.52	55	4.36	100	9.15
15	1.75	60	4.76	105	9.95
20	2.00	65	5.17	110	10.75
25	2.25	70	5.57	115	11.55
30	2.55	75	5.99	120	12.37
35	2.88	80	6.45	125	13.18
40	3.21	85	6.97	130	14.00
Ацетон					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	3.33	30	4.95	60	7.03
10	3.65	35	5.27	70	8.00
20	4.30	40	5.60	80	9.15
25	4.63	50	6.26	—	—
Бензол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	1.34	25	2.23	60	3.84
4	1.49	30	2.44	70	4.38
5.5	1.52	35	2.66	80	4.96
10	1.68	40	2.89	90	5.84
15	1.86	45	3.13	100	6.74
20	2.02	50	3.35	—	—
Метанол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
15	1.93	40	2.94	65	4.23
20	2.01	45	3.11	70	4.69
25	2.25	50	3.40	75	4.90
30	2.41	55	3.66	80	5.47
35	2.63	60	4.22	95	6.71
Этанол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
0	0.57	30	1.23	70	2.28
5	0.66	35	1.37	80	3.48
10	0.76	40	1.51	90	4.23
20	0.98	50	1.85	—	—
25	1.10	60	2.27	—	—

Таблица 1. Окончание

Хлороформ					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
25	2.83	45	3.96	65	4.84
30	3.16	50	4.11	70	5.19
35	3.38	55	4.32	—	—
40	3.69	60	4.64	—	—
Толуол					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
25	2.42	50	3.38	80	4.71
30	2.59	60	3.96	90	5.28
40	2.94	70	4.31	—	—
Циклогексан					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
25.6	1.43	50	2.28	80	3.73
30	1.56	60.4	2.76	90	4.28
40	1.91	70	3.22	—	—
Глицерин					
$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$	$t, ^\circ\text{C}$	$D_S \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$
22	2.5516	42	11.37	62	38.046
27	3.74	47	15.68	67	48.76
32	5.5588	52	21.5	—	—
37	8.018	57	28.67	—	—

Таблица 2. Значения подгоночных параметров β и χ и параметра δ_0

Параметр	Ацетон	Бензол	Толуол	Циклогексан	Хлороформ	Уксусная кислота	Этанол	Метанол	Глицерин	Вода
$\delta_0 \times 10^{10} \text{ м}$	4.916	5.5245	5.57	5.383	5.07	4.54	4.567	4.56	5.54	3.104
β	0.011	0.012	0.012	0.017	0.016	0.011	0.013	0.009	0.0008	0.006
χ	0.1	0.067	0.067	0.067	0.085	0.067	0.09	0.1	0.10	0.09

проксимации температурных зависимостей $\delta(t)$. С другой стороны, значения δ_0 неплохо согласуются со значениями равновесных расстояний между молекулами для потенциала (6–12) Леннарда-Джонса. Следует отметить и некоторую закономерность в значениях подгоночного параметра β в зависимости от молекулярной массы μ молекул жидкости. Такая зависимость представлена на рис. 4а, где $[\mu] = \text{г/моль}$.

Более явная зависимость от молекулярной массы наблюдается для подгоночного параметра $\chi \sim \alpha$, где α — параметр “внутреннего натяжения” жидкости. Эта зависимость представлена на рис. 4б. Как видим, значения параметра χ распределяются в окрестности двух значений, различающихся в 1.4 раза. Причем большие значения χ , а, следовательно, и α , соответствуют жидкостям, молекулы которых могут образовывать ассоциаты (так

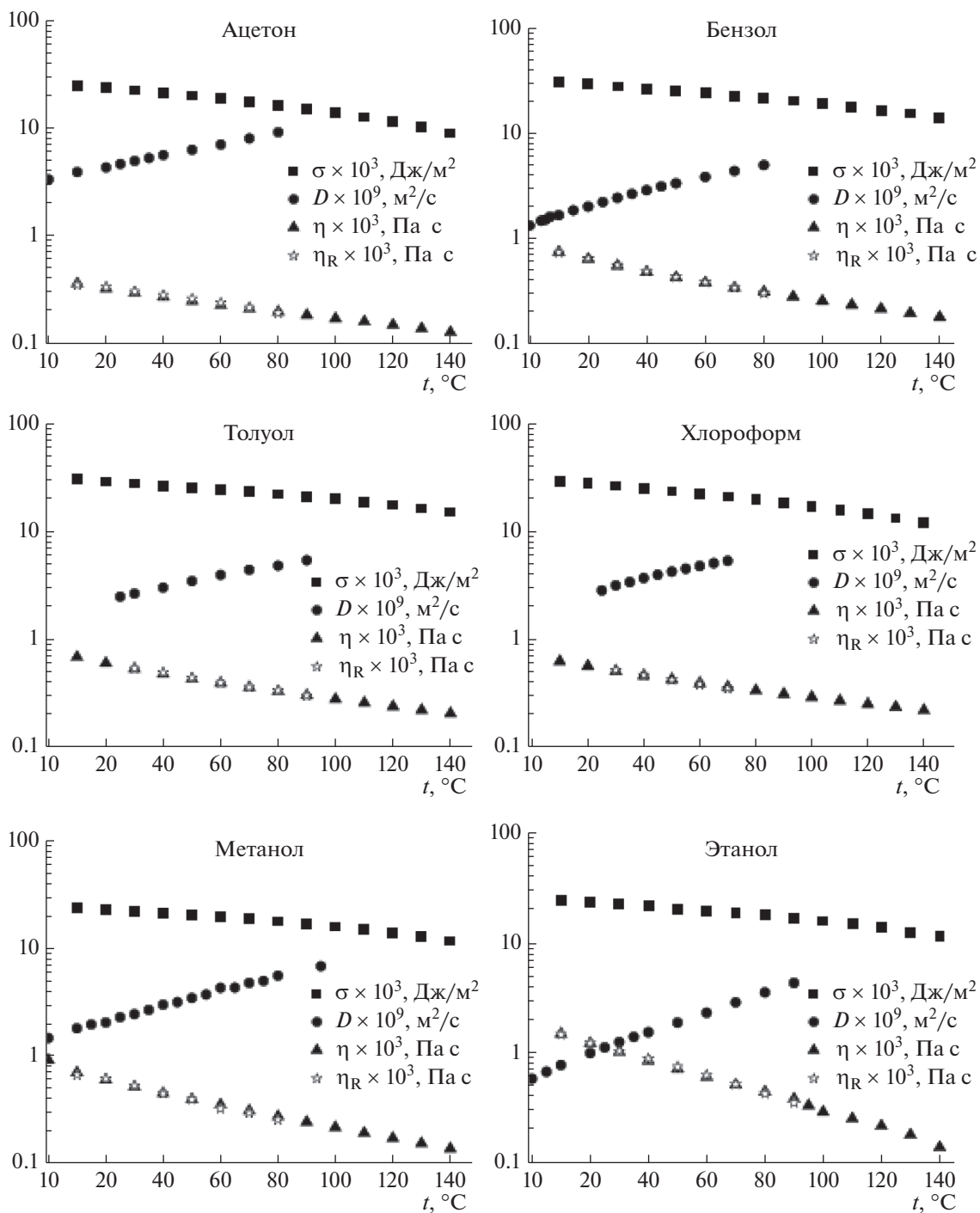


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента динамической вязкости $\eta(t)$, коэффициента поверхностного натяжения $\sigma(t)$ и коэффициента самодиффузии $D_S(t)$ и рассчитанные коэффициенты вязкости η_R для ряда молекулярных жидкостей. Значения η и σ при различной температуре взяты из [11]. Логарифмическая шкала по оси ординат использована для удобства представления данных.

называемые ассоциативные жидкости), а именно воде, спиртам, хлороформу и ацетону. Другой группе значений χ соответствуют так называемые “быстрые жидкости”, а именно: бензол, толуол, циклогексан, а также уксусная кислота, которая

может образовывать ассоциаты только из двух молекул. Такая особенность в значениях параметра χ может восприниматься как аргумент в поддержку представленного подхода к интерпретации вязкого течения жидкостей. Не определен-

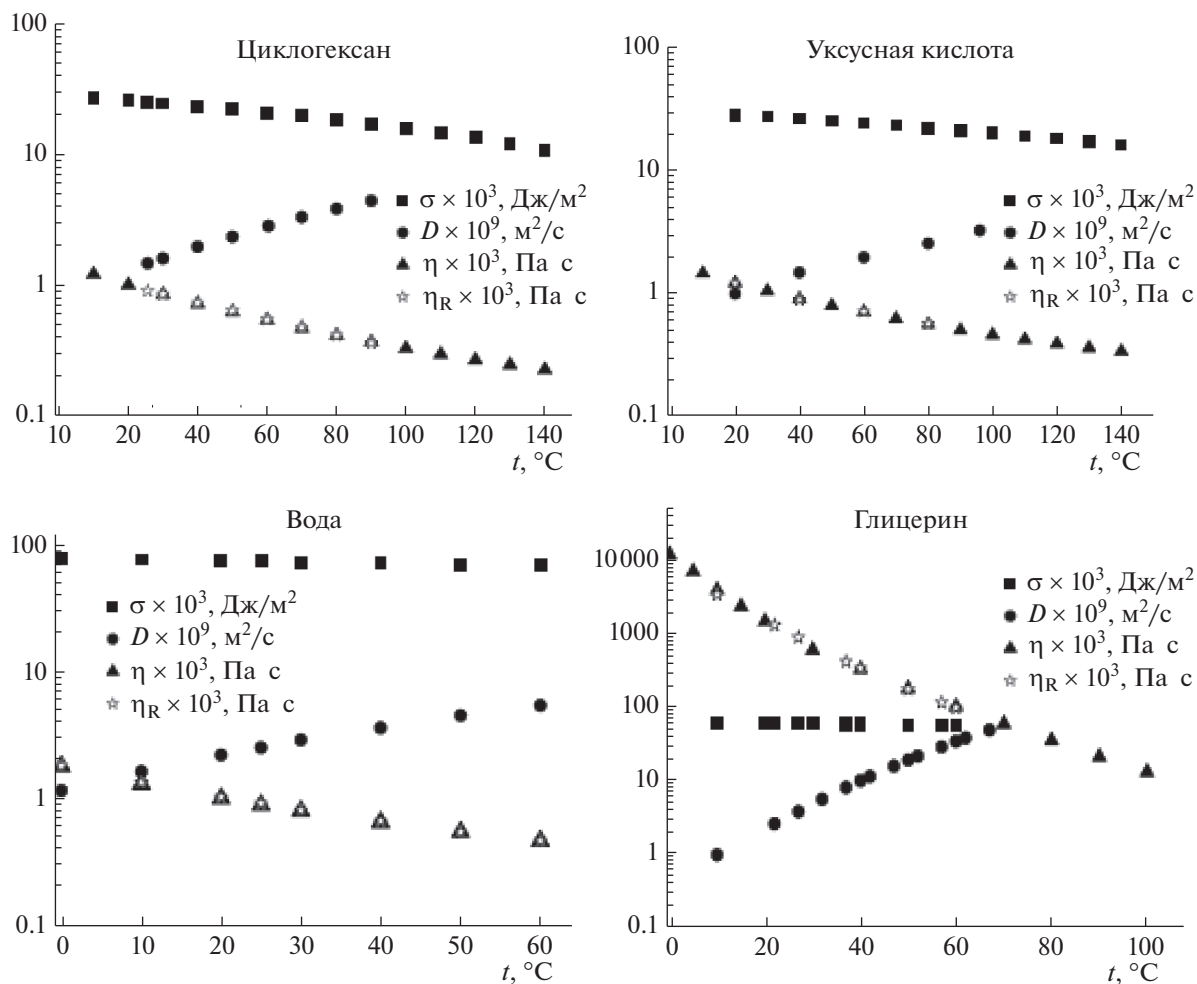


Рис. 3. Окончание

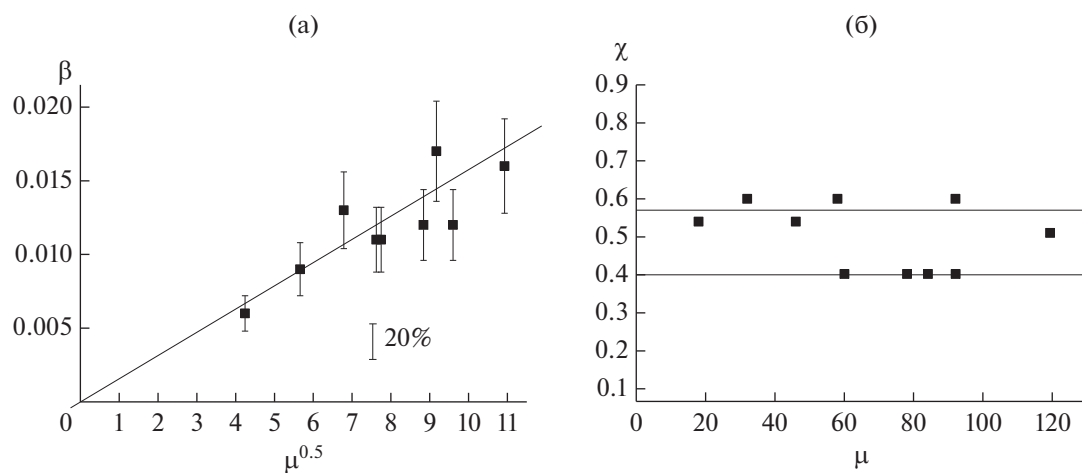


Рис. 4. Значения подгоночных параметров β (а) и χ (б) выражения (4) в зависимости от молекулярной массы μ жидкостей.

ным в рамках предложенного подхода остается постоянный множитель C в величине χ , а, следовательно, и параметр α . Единственное предположение, которое можно сделать, это то, что поскольку мы полагали пропорциональность величин $\delta^2/\tau \sim D_s$, а коэффициент самодиффузии

определяется параметрами δ и τ как $D_s = \frac{\delta^2}{6\tau}$ [4],

то множитель C можно полагать равным как $1/2$, так и $1/6$. В этом случае коэффициент α , определяющий относительную избыточную свободную энергию слоев ламинарного течения, определится как $\alpha = 2\chi$ или $\alpha = 6\chi$. Однако это не меняет ничего в принципе и не противоречит условию $\alpha < 1$.

Авторы работы надеются, что представленные результаты будут способствовать развитию теории вязкого течения жидкостей. Более того, поскольку коэффициенты самодиффузии и поверхностного натяжения растворов зависят концентрации, выражение (4) позволит адекватно интерпретировать концентрационные зависимости коэффициентов вязкости растворов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реология. Теория и приложения / Под ред. Эйриха Ф. М.: Изд. иностр. лит., 1962.
2. Фишер И.З. // Успехи физ. наук. 1962. Т. 76. С. 499.
3. Iyon J. La theorie statistique des fluides et l'equation d'etat. Paris, 1935.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
5. Simha R. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 202.
6. Sevriugin V.A., Loskutov V.V., Zhuravlyova N.E. // Appl. Magn. Reson. 2005. V. 29. P. 523.
7. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: Госхимиздат, 1950.
8. Биргоф Г. Гидродинамика. М.: Изд. иностр. лит., 1963.
9. Green H.S. The Molecular Theory of Fluids. New York: Interscience, 1952.
10. Rowlinson J.S., Widom B. Molecular Theory of Capillarity. Oxford: Clarendon Press, 1982.
11. Бобылёв В.Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004.
12. Tanner J.E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 2523.