

УДК 532.13

Температурная зависимость динамического коэффициента вязкости на основе структурной модели простых жидкостей

О. В. Мартынов, Е. П. Тетерин

Ковровская государственная технологическая академия, г. Ковров, Россия

Дан вывод температурной зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости, основанный на представлении о существовании в жидкости локальных неустойчивых молекулярных ячеек, размеры которых сопоставимы с размерами молекул. Показано, что величина динамического коэффициента сдвиговой вязкости, главным образом, зависит от среднего времени нахождения молекулы в ячейке и работы по удалению из нее. Эта работа отличается от работы упругой силы по деформации ячейки на постоянную величину, слабо зависящую от температуры. Проверка соответствия полученной температурной зависимости экспериментальным данным для этанола и метанола показала хорошее совпадение результатов. Получено значение постоянной потенциала Леннар-Джонса — σ , совпавшее с известными из литературы.

Сдвиговая вязкость является проявлением на макроуровне межмолекулярных взаимодействий в жидкостях. Вследствие чрезвычайной сложности этих взаимодействий существуют различные подходы к описанию молекулярных механизмов, приводящих к наблюдаемым проявлениям процесса вязкого трения. Один из таких подходов — структурная модель простых жидкостей, позволившая обосновать появление предельных сдвиговых напряжений при высоких градиентах скорости [1], основанная на теории Френкеля [2–4].

Из этой модели оказалось возможным получить температурную зависимость динамического коэффициента вязкости η_s для ряда простых жидкостей, хорошо совпадающую с экспериментальными данными. Вывод $\eta_s = \eta_s(T)$ из структурной модели простой жидкости приводится в данной статье.

Рассмотрим объемно-центрированную элементарную ячейку. В работе [1] было показано, что в случае смещения одного слоя относительно другого средняя сила, действующая на молекулу вышележащего слоя при малых смещениях, равна:

$$\langle F \rangle = f \Delta x / 2, \quad (1)$$

где Δx — максимальное смещение слоев за время оседлой жизни;

f — коэффициент сдвиговой упругости молекул ячейки в пределах слоя.

Максимальное смещение определяется следующим образом:

$$\Delta x = \Delta u t_s = \text{grad}(u) \delta t_s, \quad (2)$$

где δ — расстояние между равновесными положениями молекул в ячейке;

t_s — среднее время оседлой жизни молекул;

u — скорость смещения слоев.

Сдвиговая сила, действующая на слой единичной площади, определяется по формуле

$$F = \langle F \rangle N_{cell}, \quad (3)$$

где N_{cell} — число ячеек, пересекающих единицу площади слоя.

Для единичной площади сдвиговая сила равна сдвиговому напряжению τ . Для ньютоновских жидкостей $\tau = \eta_s \text{grad}(u)$; с учетом этого и формул (1)–(3) получим

$$\eta_s = f N_{cell} t_s \delta / 2. \quad (4)$$

Для нахождения N_{cell} рассмотрим объем жидкости единичной площади ($S = 1$) с толщиной слоя, равной расстоянию между противоположными гранями ячейки. Это расстояние равно δ . Тогда

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{N_{mol} N_{cell} m_0}{S \delta} = \frac{13 N_{cell} m_0}{\delta},$$

где m_0 — масса молекулы, определяемая отношением M/N_A ;

M — молярная масса молекулы;

N_A — число Авогадро;

N_{mol} — число молекул в ячейке (для объемно-центрированной ячейки $N_{mol} = 13$),

откуда определим N_{cell}

$$N_{cell} = \frac{\delta N_A \rho}{13M}. \quad (5)$$

Подставив (5) в (4), получим

$$\frac{\eta_s}{\rho} = \frac{f \delta^2 N_A}{26M} t_s. \quad (6)$$

Время нахождения молекулы в ячейке пропорционально вероятности нахождения молекулы в данном энергетическом состоянии и в соответствии с распределением Больцмана

$$t_s \approx \exp\left(\frac{E_{p1}}{kT}\right),$$

где E_{p1} — потенциальная энергия молекулы, находящейся в ячейке;

k — постоянная Больцмана;

T — температура среды.

Время нахождения молекулы вне ячейки определяется аналогично

$$t_0 \approx \exp\left(\frac{E_{p2}}{kT}\right),$$

где E_{p2} — потенциальная энергия молекулы, находящейся вне ячейки при ее переходе в новое положение равновесия.

Отношение времен равно

$$\frac{t_s}{t_0} = \exp\left(\frac{\Delta E_p}{kT}\right), \quad (7)$$

где ΔE_p — энергия активации, равная средней работе, которую надо совершить для удаления молекулы из ячейки.

В первом приближении эту работу (A_1) можно считать численно равной энергии упругой деформации молекулы, выведенной из положения равновесия в точку, где результирующая сила, действующая на молекулу, равна нулю. Расчеты показали, что это расстояние равно $2\delta/3$. Тогда

$$A_1 = \frac{2f\delta^2}{9}. \quad (8)$$

Работа, вычисленная по формуле (8), была получена в предположении линейности силы, действующей на молекулу. Это выполняется только при смещениях от положения равнове-

сия, много меньших δ . При вычислении работы смещение уже сравнимо с δ . Расчеты работы, выполненные на основе силы, определяемой потенциалом Леннард-Джонса, показали, что отношение этой работы (A_2) к работе, определяемой формулой (8), слабо зависит от температуры и в среднем равно 2,5.

$$\Delta E_p = A_2 = \frac{2,5 \cdot 2 \cdot f \delta^2}{9}. \quad (9)$$

Когда молекула находится вне ячейки, можно считать, что она свободна, и время ее нахождения в этом состоянии можно найти из формул для идеального газа

$$t_0 = \frac{\lambda}{\langle u \rangle},$$

где λ — длина свободного пробега молекулы, равная

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi \delta_{eff}^2 n} = \frac{M}{\sqrt{2}\pi \delta_{eff}^2 \rho N_A};$$

$\langle u \rangle$ — средняя скорость молекулы

$$\langle u \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}.$$

Тогда

$$t_0 = \frac{M^{3/2}}{\sqrt{2}\pi \delta_{eff}^2 \rho N_A \sqrt{8RT}}, \quad (10)$$

где δ_{eff} — эффективный диаметр молекулы.

Подставим (10) в (7) и с учетом (9) получим

$$t_s = \frac{M^{3/2}}{4\delta_{eff}^2 \rho N_A \sqrt{\pi RT}} \exp\left(\frac{5f\delta^2}{9kT}\right).$$

Подстановка (10) в (6) дает следующее выражение

$$\eta_s = \frac{f\delta^2 \sqrt{M}}{104 \delta_{eff}^2 \sqrt{\pi RT}} \exp\left(\frac{5f\delta^2}{9kT}\right). \quad (11)$$

Для жидкостей изменение объема от температуры приближенно подчиняется линейному закону. Положим, что изменение объема ячейки подчиняется такому же закону, тогда $\delta = \delta_0(1 + \alpha T)^{1/3}$, где δ_0 — принимается равным расстоянию между молекулами, соответствующему минимуму потенциала Леннард-Джонса; α — коэффициент объемного расширения жидкости.

С учетом этого формулу (11) можно переписать следующим образом:

$$\eta_s = \frac{f\sqrt{M}\delta_0^2(1+\alpha T)^{2/3}}{104\delta_{eff}^2\sqrt{\pi RT}} \exp\left(\frac{5f\delta_0^2(1+\alpha T)^{2/3}}{9kT}\right).$$

При выводе данной формулы мы приняли, что коэффициент сдвиговой упругости f слабо зависит от температуры, что было подтверждено при расчете по модели, описанной в работе [1].

Исходя из принятого определения [4], $\delta_0 \approx 1,12\sigma$, где σ — постоянная потенциала Леннард-Джонса, определяющая ноль потенциала. Величину δ_{eff} можно принять равной расстоянию, на котором притяжение молекул становится много меньшим максимального притяжения. Это выполняется при $\delta_{eff} \approx 1,5\sigma$. Тогда

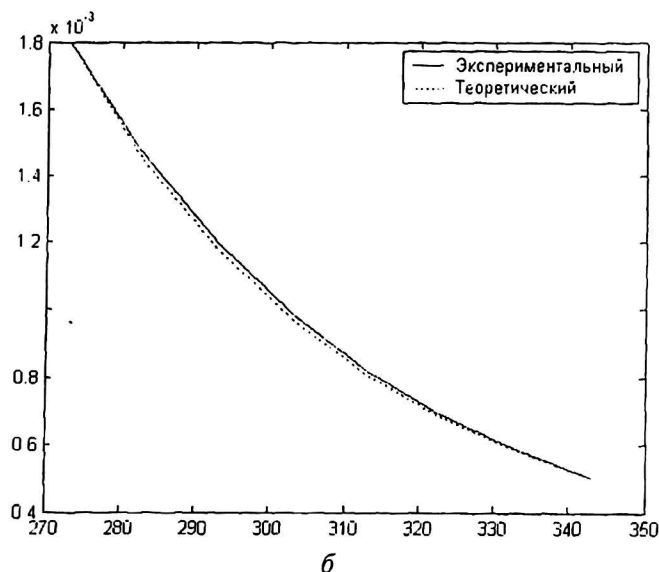
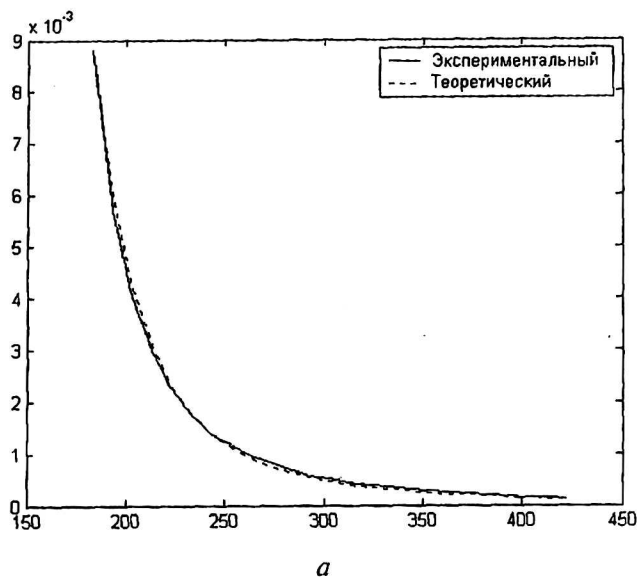
$$\eta_s = \frac{f\sqrt{M}(1+\alpha T)^{2/3}}{187\sqrt{\pi RT}} \exp\left(\frac{6,3f\sigma^2(1+\alpha T)^{2/3}}{9kT}\right). \quad (12)$$

Проверка выведенной температурной зависимости осуществлялась следующим образом. По экспериментальным (справочным) данным зависимости динамического коэффициента (η_s , отн. ед.) сдвиговой вязкости от температуры (T , К) по двум значениям (как правило, крайним) были получены неизвестные величины f и σ . Для этой же жидкости по формуле (12) рассчитывалось значение η_s для остальных точек. Было получено полное совпадение рассчитанных и экспериментальных данных.

Проверка соответствия проводилась для двух простых жидкостей — метанола и этанола [5] (рисунок, а и б). Как видим из графиков, теоретические и экспериментальные данные практически совпадают.

Полученные значения σ сравнивались с данными, приведенными в литературе [3]. Для метанола: полученное значение $\sigma = 3,71 \text{ \AA}$, приведенное в литературе $\sigma = 3,59 \text{ \AA}$; для этанола: полученное значение $\sigma = 5,49 \text{ \AA}$, приведенное в литературе $\sigma = 4,46 \text{ \AA}$. Как видим, полученные значения σ достаточно близки к приведенным в литературе.

Совпадение выведенной для динамического коэффициента сдвиговой вязкости теоретической зависимости с экспериментальными данными является еще одним подтверждением применимости модели, предложенной в работе [1] для описания реологии простых жидкостей.



Зависимости динамического коэффициента вязкости от температуры, построенные по экспериментальным (справочным) данным и данным, полученным из выведенной теоретической зависимости:

а — для этанола; б — для метанола

Литература

1. Мартынов О. В., Тетерин Е. П. Молекулярно-кинетическая модель возникновения касательных напряжений в простых жидкостях в широком интервале градиентов скоростей сдвига//Прикладная физика. 1999. № 4. С. 12.
2. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1945. — 423 с.
3. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. — М.: Гос. изд-во иностран. лит-ры, 1948. — 571 с.
4. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. — 479 с.
5. Варграфтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. — М.: Наука, 1972. — 720 с.

Temperature dependence of dynamic coefficient of viscosity based on a structural model of simple liquids

O. V. Martynov, E. P. Teterin

Kovrov State Technological Academy, Kovrov, Russia

Development of temperature dependence of dynamic coefficient of shear viscosity, based on the idea of existence in liquids local non-stable molecule cells with the sizes comparable to those of molecules is given. It is shown that the value of dynamic coefficient of shear viscosity mainly depends on the mean period of finding molecular in the cell and the work of extracting it out. It appeared that this work differs from the work of elastic force in cell deformation in a constant value dependent from temperature in a small extend. Examination of conformity of the obtained temperature dependence to experimental data for ethanol and methanol showed a good result agreement. Besides the value of the constant of Lennar-Johnes potential — σ coincided with the known from literature is obtained.

* * *