

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ

В.И. Лесин¹, С.В. Лесин²

¹Институт проблем нефти и газа РАН, ²РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина,
г. Москва

Метод выявления потерь энергии движения жидкости с учетом возникновения агрегатов коллоидных частиц, использованный ранее в [1-5] для расчета вязкости дисперсных систем, может быть применен и для расчета вязкости жидкости.

Известно, что молекулы в жидкости образуют упорядоченные коллективные структуры, которые принято называть кластерами или ассоциатами [6, 7, 8]. Наличием кластеров в жидкости объясняется ближний порядок взаимного расположения молекул. Такие структуры также объясняют существование дифракционных колец при исследовании рассеяния гамма-квантов на образцах жидкости. Время жизни кластеров τ (согласно многочисленным оценкам) лежит в диапазоне $10^{-10} - 10^{-11}$ с [6, 7, 8].

Рассмотрим влияние кластеров на динамику движения жидкости в поле скорости сдвига $G=dV/dz$ с учетом присутствия в жидкости кластеров со средним радиусом R . В соответствии с кинетической теорией химических реакций кластеры образуются в результате столкновения молекул жидкости с концентрацией n_0 с константой скорости K . Обозначая концентрацию кластеров в единице объема жидкости – n в условиях равновесия, с учетом конечного времени жизни кластеров τ , получим уравнение:

$$K n_0 - n / \tau = 0.$$

Для условий динамического равновесия – $n = \tau K n_0$.

Предполагая, что образование кластеров (ассоциатов) не нарушает направленного распределения скоростей в жидкости, соответствующих скорости сдвига, получаем кластер, который в соответствии с градиентом скорости вращается вокруг своей оси с частотой G [1-5], осуществляя перенос молекул с различными поступательными скоростями из одного слоя жидкости в другой.

В сформировавшемся кластере различие скоростей молекул v_2-v_1 в направлении, перпендикулярном течению, составляет:

$$v_2-v_1 = GR = R(dV/dz).$$

За счет процесса вращения осуществляется перенос молекул жидкости и, следовательно, обмен импульсами движения dP между слоями жидкости за счет разрушения кластеров. Происходит поворот кластера за время жизни τ на определенный

угол, кластер распадается, и молекулы, сохранившие скорости, соответствующие своим первоначальным слоям течения, способствуют замедлению движения соответствующих слоев жидкости.

Рассмотрим два смежных слоя жидкости толщиной R и площадью S . Среднее количество кластеров находящихся в этом объеме равно

$$SRn = \tau Kn_o SR.$$

Средняя скорость переноса импульса через площадку S равна:

$$\Delta P / \tau \approx (\tau K n_o) SR (R (dV/dz) m_o (R/a)^d) / \tau,$$

где R – инерциальный радиус, $R(dV/dz)$ – разность скоростей в диаметрально противоположных частях кластера в направлении параллельно оси z , τ – время жизни кластера, $m_o(R/a)^d$ – масса кластера (a – радиус молекулы, m_o – масса молекулы, d – размерность фрактального кластера).

Следовательно, сила вязкого трения, действующая на площадку, параллельную вектору скорости движения жидкости с вязкостью η , равна:

$$F = \eta (dV/dz) S \approx \Delta P / \tau \approx (\tau Kn_o) SR (R (dV/dz) m_o (R/a)^d) / \tau.$$

Отсюда,

$$\eta \approx Kn_o R^2 m_o (R/a)^d.$$

Константа K , согласно закону Аррениуса, равна $A \exp(-\Delta H/kT)$, где ΔH – изменение энтальпии, соответствующее переходу молекул из свободного состояния в кластер, $\Delta H = \Delta E - T\Delta S$, где ΔE – изменение энергии и ΔS – изменение энтропии, соответствующие переходу группы молекул из свободного состояния в состояние кластера. Отсюда:

$$\eta \approx A (\exp(-\Delta S/k) (\exp(-\Delta E/kT)) n_o R^2 m_o (R/a)^d).$$

Полученная формула соответствует известной феноменологической формуле Френкеля: $\eta = C \exp(\Delta E/kT)$, где C – константа. Эта формула вытекает из феноменологической, так называемой дырочной модели, связывающей вязкость с активизированными прыжками молекул. В модели Френкеля прыжок происходит на расстояние, порядка размера одной молекулы, благодаря тепловому, стохастическому возникновению незанятых молекулами объемов. Формула носит эмпирический, феноменологический характер и не описывает реальные зависимости вязкости от температуры, которые отличаются от экспоненциальных.

Как видно из новой формулы, зависимость вязкости от температуры связана с плотностью жидкости n_0 , радиусом кластера R , изменением энтропии ΔS и изменением фрактальной размерности d .

На регулярное вращение кластера с частотой (dV/dz) накладывается тепловое вращение его с частотой w , определяемой соотношением:

$$0,4 mR^2w^2 = kT.$$

Оценка частоты теплового вращения кластера по формуле $0,4mR^2w^2 = kT$, при $m=3,6 \cdot 10^{-21}$ г (120 молекул воды), $R=5 \cdot 10^{-8}$ см [6-8], $kT \approx 10^{-14}$ эрг (комнатная температура) [6-8] дает величину:

$$w = (kT/mR^2) \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

Время жизни кластеров примерно $10^{-11} \div 10^{-9}$ сек [6-8]. Оценки показывают, что такого времени жизни кластеров достаточно для того, чтобы совершить ему полуоборот и чтобы прилегающие слои жидкости обменялись своими молекулами, несущими соответствующие импульсы движения.

Предложенная модель позволяет связать экспериментально наблюдаемые величины вязкости со свойствами кластеров.

Кластеры в воде образуются главным образом на ионах, поэтому рост концентрации ионов должен приводить к росту вязкости. Такое увеличение действительно наблюдается при полном растворении солей, щелочей и кислот [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесин В.И., Лесин С.В. Фрактальная теория и экспериментальные исследования вязкости коллоидных систем при скоростях сдвига, близких к нулю // Нефтяное хозяйство. 2013. № 7. С. 111-113.
2. Лесин В.И., Лесин С.В. Фрактальная формула зависимости вязкости неньютоновской жидкости от градиента скорости // Нефтяное хозяйство. 2012. № 3. С. 46-48.
3. Лесин В.И., Лесин С.В. Фрактальная теория вязкости для скоростей сдвига, близких к нулю // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2012. Вып 1(5). Режим доступа – oilgasjournal.ru.
4. Лесин В.И. Фрактальная формула зависимости вязкости неньютоновской жидкости от градиента скорости // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2011. Вып 1(3). Режим доступа – oilgasjournal.ru.

5. *Lesin V.I., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B.* Viscosity of liquid suspensions with fractal aggregates: magnetic nanoparticles in petroleum colloidal structures // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 392. P. 88-94.

6. *Bragg A.E., Verlet J.R.R., Kammrath A., Cheshnovsky O., Neumark D.M.* Electronic Relaxation Dynamics of Water Cluster Anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 15283-15295.

7. *Yokoyama K., Silva C., Son D.H., Walhout P.K., Barbara P.F.* Detailed investigation of the femtosecond pump-probe spectroscopy of the hydrated electron // *Journal of Physical Chemistry A*. 1998. Vol. 102 (35). P. 6957-6966.

8. *Silva C., Walhout P.K., Yokoyama K., Barbara P. F.* Femtosecond Solvation Dynamics of the Hydrated Electron // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. P.1086 -1094.

9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой, Л.: Химия, 1983. Изд. 8. С. 114.