

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ

В.И. Лесин
ИПНГ РАН, МФТИ
e-mail: vilesin@inbox.ru

Значительная часть нефтяных месторождений разрабатывается с использованием закачки воды в пласт для вытеснения нефти. Установление молекулярной природы вязкости представляет актуальную задачу, поскольку открывает новые возможности управления вязкостью воды и водных растворов с целью повышения нефтеотдачи. Использованный ранее в [1–3] подход для расчета вязкости дисперсных систем, основанный на учете потерь кинетической энергии движения жидкости, использован для создания модели молекулярной вязкости воды.

Известно, что молекулы в жидкости образуют упорядоченные коллективные структуры, которые принято называть кластерами или ассоциатами [4–6]. Наличием кластеров в жидкости объясняется ближний порядок взаимного расположения молекул. Такие структуры объясняют и наличие дифракционных колец при исследовании рассеяния гамма – квантов на образцах жидкости. Время жизни кластеров τ согласно многочисленным оценкам, находится в диапазоне 10^{-9} – 10^{-11} с [4–6].

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 со скоростью Kn_0 , где n_0 – концентрация молекул жидкости, K – константа скорости реакции. Обозначая концентрацию кластеров в единице объема жидкости как n , в условиях равновесия с учетом конечного времени жизни кластеров τ получим уравнение:

$$Kn_0 - n/\tau = 0.$$

Для условий динамического равновесия получаем:

$$N = \tau Kn_0.$$

Поскольку $\text{rot}\mathbf{V} = \mathbf{G}$, то любая частица, включая кластер, должна вращаться вокруг своего центра инерции с частотой \mathbf{G} . Такое вращение позволяет осуществить перенос молекул, имеющих различные скорости, вызванные градиентом скорости жидкости, из одного ее слоя в другой на расстояния порядка диаметра кластера, т.е. нескольких диаметров молекул жидкости.

В сформированном кластере различие скоростей молекул v_2-v_1 в направлении, перпендикулярном течению, составляет величину, пропорциональную GR:

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

За счет процесса вращения и затем распада кластера через время τ осуществляется перенос молекул жидкости между слоями с различными скоростями течения и, следовательно, перенос импульса движения между слоями.

Полагая, что скорость теплового вращения кластера равна $w=(kT/J)^{1/2}$ (где T – температура, J – момент инерции, k – постоянная Больцмана), масса молекулы – m_0 , $R(dV/dz)$ – разность скоростей в диаметрально противоположных частях кластера параллельно оси z , получаем скорость переноса импульса dp/dt кластером с радиусом R :

$$dp/dt \sim m_0 R(dV/dz)(kT/J)^{1/2}.$$

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

$$SRn = \tau Kn_0 SR.$$

Тогда средняя скорость переноса импульса dP/dt через площадку S равна:

$$dP/dt \sim (\tau Kn_0) SR(R(dV/dz)m_0(kT/J)^{1/2}).$$

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

$$F = \eta(dV/dz)S = dP/dt.$$

Откуда

$$\eta \sim \tau(kT/J)^{1/2} Kn_0 R^2 m_0.$$

Оценка частоты теплового вращения кластера w , полученная исходя из величины средней тепловой энергии, соответствующей вращению $0,4mR^2w^2=kT$, где $m=3,6 \cdot 10^{-21}$ г (120 молекул воды), $R=5 \cdot 10^{-8}$ см [4–6], $kT \approx 10^{-14}$ эрг (комнатная температура) дает величину

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

Поскольку время жизни кластеров составляет величину порядка 10^{-9} – 10^{-11} с [4–6], то исследования показывают, что время жизни кластеров является достаточным для того, чтобы кластер совершил оборот на достаточно большой угол и прилегающие слои жидкости обменялись своими молекулами, несущими различные импульсы поступательного направленного движения.

Константа K , согласно закону Аррениуса, равна $K=A\exp(-\Delta H/kT)$. При этом 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

$$\eta \sim Am_0n_0R^2(kT/J)^{1/2}(\exp-\Delta S/k)(\exp(\Delta E/kT))m_0. \quad (1)$$

Полученная формула (1) аналогична 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 активированными прыжками молекул. В модели Френкеля прыжок происходит на расстояние порядка размера одной молекулы благодаря тепловому, стохастическому образованию свободных от молекул объемов. Формула Френкеля носит феноменологический характер и не описывает реальные зависимости вязкости от температуры.

Из (1) получаем

$$\text{Ln}\eta = \text{Ln}Am_0n_0R^2(k/J)^{1/2} + (1/2)\text{Ln}T + (\Delta E/kT) - (\Delta S(T)/k). \quad (2)$$

На рис. 1 приведена зависимость вязкости воды от обратной температуры $1/T$ в диапазоне 273–373 °К, по данным [7]. Видно существенное отклонение зависимости от прямой (стрелка на рис. 1), соответствующей формуле Френкеля, свидетельствующее, согласно кластерной теории, о влиянии энтропии кластеров воды на процессы переноса молекул.

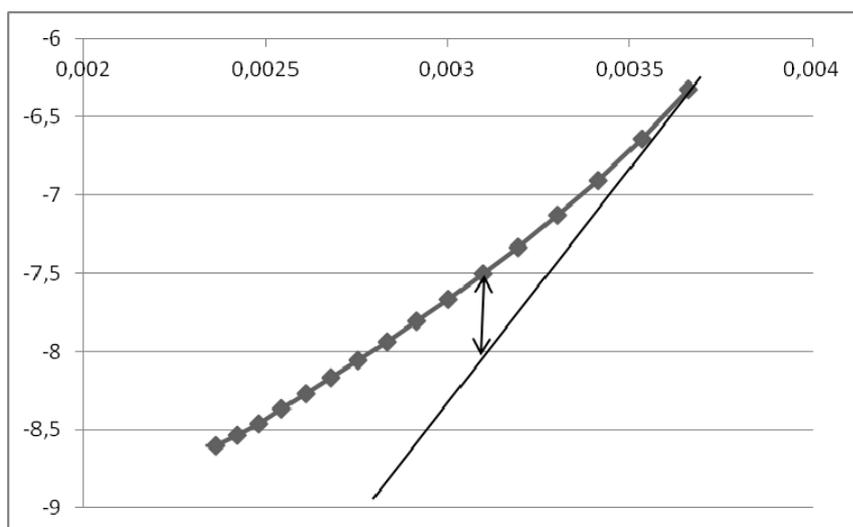


Рис. 1. Зависимость вязкости от $1/T$. Ось ординат – $\text{Ln}\eta$, ось абсцисс – $1/T$

В координатах $\text{Ln}\eta$, $1/T$ величину $\Delta E/k$ определяет коэффициент наклона прямой, проведенной к кривой зависимости $\text{Ln}\eta$, $1/T$ от точки температуры кристаллизации, т.е. точки, где возникает деление молекул на свободные молекулы и молекулы, состоящие в кластере. В случае воды эта температура равна 273°K . Отклонение от данной прямой (стрелка на рис. 1) определяется суммой $(1/2)\text{Ln}T - (\Delta S(T)/k)$. Оценка ΔE , полученная с учетом наклона прямой, дает величину $\Delta E = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж ($0,3$ эВ).

Зависимость $\Delta S(T)$ определяется интегралом $\int c dT/T$ (где c – теплоемкость). В интервале высоких температур, когда разморожены все степени свободы кластера и свободных молекул величина $\Delta S(T)$ стремится к своему предельному значению $f k/2$ (где f – целое число, равное разности степеней свободы движения N молекул кластера и свободных N молекул жидкости).

На рис. 2 приведена зависимость $(\text{Ln}\eta - (1/2)\text{Ln}T)$ от $\text{Ln}T$, что позволяет вычислить зависимость ΔS от T . Зависимость ΔS от $\text{Ln}T$ асимптотически стремится к прямой с наклоном 3, что, вероятно, соответствует трем вращательным и трем колебательным, деформационным, степеням свободы.

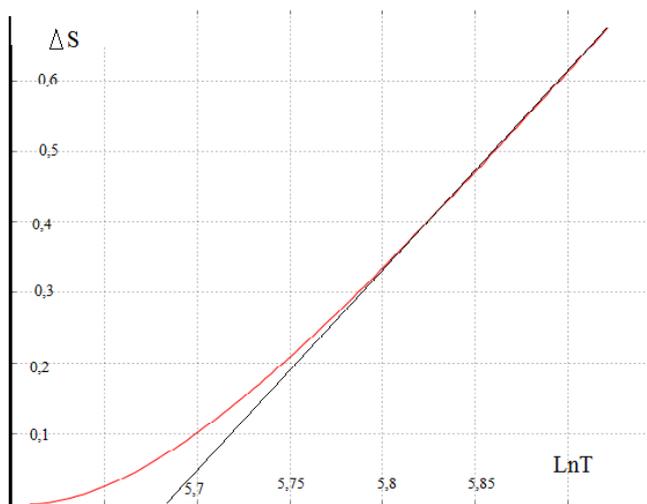


Рис. 2. Зависимость ΔS от $\text{Ln}T$ для воды (красная линия). Зависимость асимптотически стремится к прямой с коэффициентом наклона 3 (черная линия)

Полученные результаты свидетельствуют в пользу кластерной модели вязкости жидкости, предложенной в работе [1] и усовершенствованной в данной работе.

Покажем, что предложенная модель позволяет связать соотношением $D\eta \sim T$ коэффициенты диффузии D и вязкости η .

Воспользуемся связью между коэффициентом диффузии, длиной свободного пробега молекулы и температурой жидкости:

$$D \sim v\lambda,$$

где $v \sim (T)^{1/2}$ – средняя тепловая скорость молекулы, находящейся в водной среде, λ – длина свободного пробега молекулы. Полагая, что свободное движение молекулы ограничивается столкновением молекулы с кластером воды, получаем

$$\lambda \sim 1/nR^2,$$
$$D \sim (T)^{1/2}/n.$$

Из (1) получаем $n \sim \eta/(T)^{1/2}$.

Откуда

$$D\eta \sim T. \quad (3)$$

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 [7].

Отметим, что в отличие от кластерной модели [1] другие теоретические модели вязкости жидкости не приводят к уравнению (3), что свидетельствует об их ограниченности.

Приведенные расчеты показывают, что теоретическая модель, предложенная в [1], соответствует экспериментальным данным, согласно которым зависимость вязкости от температуры определяется зависимостью ее от температуры свободной энергии образования кластеров. Из модели следует, что произведение коэффициента диффузии на величину вязкости линейно зависит от температуры, что соответствует экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лесин В.И., Лесин С.В. Кластерная модель вязкости жидкости [Электронный ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2013. Вып. 2(8). 4 с. – Режим доступа: <http://oilgasjournal.ru> (Дата обращения 15.08.2017).

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 [Электронный ресурс] // Георесурсы, геоэнергетика, геополитика: Электрон. науч. журн. 2012. Вып. 1(5). 9 с. – Режим доступа: <http://oilgasjournal.ru> (Дата обращения 15.08.2017).

4. Bragg Arthur E., Verlet Jan R.R., Kammrath Aster, Cheshnovsky Ori, Neumark Daniel M. Electronic Relaxation Dynamics of Water Cluster Anions // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. P. 15283–15295.

5. Зенин С.В. Исследование структуры воды методом протонного магнитного резонанса // Докл. РАН. 1993. Т. 332, № 3. С. 328–329.

6. 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.

7. Краткий справочник физико-химических величин. Изд-е 8-е / Ред. А.А. Равдель, А.М. Пономарева. Л.: Химия, 1983. С. 114.