

УДК 532.13

Объемная вязкость неполярных жидкостей с точки зрения модели неустойчивых локальных структур

О. В. Мартынов, Е. П. Тетерин

Представлен механизм образования объемной вязкости за счет релаксационного процесса перехода энергии ультразвуковой волны молекулам элементарных ячеек. Приведен вывод зависимости объемной вязкости от температуры для неполярных жидкостей.

PACS: 81.05.-t

Ключевые слова: вязкость, неполярная жидкость, ультразвуковая волна, температура.

Введение

Уравнения линейной акустики показывают существование трех механизмов потерь энергии ультразвуковой волны (УВ) [1] при ее распространении в жидкости. Два из них связаны с работой сил внутреннего трения и теплопроводностью среды, в которой распространяется УВ [2]. Коэффициент поглощения, отвечающий за эти механизмы, называется классическим [3]. Разность между измеренным коэффициентом поглощения и классическим получила название "избыточного поглощения". Избыточное поглощение обусловлено объемной вязкостью, определяющей диссипативные силы, совершающие работу при всестороннем сжатии или расширении, возникающего при прохождении УВ [4].

В настоящее время можно выделить два основных подхода для объяснения механизмов проявления объемной вязкости: релаксационная теория [3, 5] и теория скоростей реакций [6, 7].

Наибольшее распространение получила релаксационная теория, так как она позволяет выделить физические процессы, обуславливающие возникновение объемной вязкости в жидкости.

В этой теории предполагается, что объемная вязкость вызвана релаксационными процессами, возникающими за счет нарушения молекулярного равновесия при распространении УВ. В современных теориях выделяются два основных типа релаксационных процессов: термическая [3] и структурная [5] релаксация.

Предполагается, что в неассоциированных жидкостях проявляется термическая релаксация, а в ассоциированных — структурная.

Термическая релаксация обусловлена либо задержкой перераспределения энергии между колебательными и вращательными (или поступательными) степенями свободы молекул, либо задержкой перераспределения энергии между различными конфигурациями поворотных изомеров. Структурная релаксация вызвана переходными процессами перестройки структур в жидкости при распространении ультразвука.

Анализ релаксационных теорий

Общими недостатками существующих релаксационных теорий являются наличие в уравнениях величин, значение которых можно лишь оценить, а также, как правило, приближенное описание характерных черт наблюдаемого процесса, вследствие чего возникает необходимость в разработке модельных представлений, специализированных для конкретных особенностей распространения ультразвука.

Особая сложность возникает при описании объемной вязкости неполярных жидкостей. Невозможно использовать термическую релаксацию, поскольку в жидкостях отсутствуют колебательные степени свободы и проблематично наличие поворотных изомеров. В данных жидкостях отсутствует и структурная релаксация, так как это неассоциированные жидкости.

Модель неустойчивых локальных структур неполярных жидкостей создавалась для объяснения механизма вязкого трения ньютоновских жидкостей, включая область предельных касательных напряжений [8]. В рамках этой модели было описано поведение динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры [9] и давления [10]. Оказалось, что этой моделью можно описать и поведение объемной вязкости при распространении УВ, причем это описание применимо в первую очередь к неполярным жидкостям.

Мартынов Олег Владимирович, доцент.
Тетерин Евгений Петрович, зав. кафедрой.
Ковровская государственная технологическая академия
им. В. А. Дегтярева.
Россия, 601910, г. Ковров, Владимирская обл.,
ул. Маяковского, 19.
Тел. (49232) 5-52-26. E-mail: gleool@mail.ru, phys-ter@email.ru
Статья поступила в редакцию 11 декабря 2008 г.

Модель неустойчивых локальных структур

Исходя из модели неустойчивых локальных структур [8], при распространении УВ происходит изменение энергетического состояния элементарной ячейки. Это приводит к тому, что часть энергии волны идет на увеличение энергии колебания молекул ячеек. Такой процесс также может быть описан как особый релаксационный процесс, которому соответствует переход энергии от волны к молекулам элементарных ячеек жидкости. Характерно и то, что такой процесс в той или иной мере присущ любой жидкости, в частности, и для неполярной, что и объясняет возникновение объемной вязкости последней.

При распространении плоской УВ за счет передачи энергии молекулам элементарной ячейки (колебательная циклическая частота волны ω много меньше собственной частоты молекул ячейки ω_0), амплитуда A волны будет изменяться по закону

$$\frac{dA}{A} = -\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \cdot dn,$$

где dn — среднее число молекул в ячейках, расположенных вдоль отрезка длиной dx , определяемое как

$$dn = \left(\frac{\rho \cdot N_A}{M} \right)^{1/3} dx,$$

где ρ — плотность жидкости;

N_A — число Авогадро;

M — молярная масса жидкости.

Тогда будем иметь

$$\frac{dA}{A} = -\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \cdot \left(\frac{\rho \cdot N_A}{M} \right)^{1/3} dx.$$

В этом случае коэффициент затухания, обусловленный таким процессом, определяется как

$$\alpha_v = \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \cdot \left(\frac{\rho \cdot N_A}{M} \right)^{1/3}. \quad (1)$$

С другой стороны, коэффициент затухания, обусловленный объемной вязкостью, классически определяется как

$$\alpha_v = \frac{\omega^2}{2\rho c_0^3} \eta', \quad (2)$$

где c_0 — скорость ультразвука в жидкости;

η' — коэффициент объемной вязкости.

Из выражений (1) и (2) с учетом того, что $\omega_0 = \frac{2\pi}{\tau_{s_0}}$, где τ_{s_0} — среднее время одного колебания молекулы ячейки, коэффициент объемной вязкости определяется следующей формулой:

$$\eta' = \frac{\rho^{4/3} c_0^3}{2\pi^2} \left(\frac{N_A}{M} \right)^{1/3} \cdot \tau_{s_0}^2.$$

Время одного колебания можно найти из [9]

$$\tau_{s_0} = \frac{\tau_s}{N} = \frac{M^3}{9N\sigma^2\rho N_A \sqrt{\pi RT}} \times \exp\left(\frac{6,3f\sigma^2(1 + \alpha(T - T_{cr}))^{2/3}}{8kT} \right),$$

где τ_s — среднее время нахождения молекулы в ячейке (среднее время жизни);

N — число колебаний за время τ_s ;

σ — постоянная Леннард—Джонса, характеризующая нулевое значение потенциала взаимодействия неполярных молекул;

α — коэффициент теплового расширения жидкости;

f — средний коэффициент упругости молекул в ячейке.

В первом приближении можно предположить, что число колебаний N экспоненциально убывает с температурой

$$N = N_0 \exp(-\chi \cdot (T - T_{cr})),$$

где N_0 — число колебаний при температуре, близкой к температуре кристаллизации (T_{cr});

χ — коэффициент, определяющий изменение числа колебаний с температурой.

Тогда объемный коэффициент вязкости будет определяться формулой

$$\eta' = \frac{M^{8/3} c_0^3}{162 N_0^2 \sigma^4 \rho^{2/3} N_A^{5/3} \pi^3 RT} \times \exp\left(\frac{6,3f\sigma^2(1 + \alpha \cdot (T - T_{cr}))^{2/3}}{4kT} + 2\chi(T - T_{cr}) \right). \quad (3)$$

В формуле (3) имеются четыре неизвестных параметра, однако два из них f и σ находятся по зависимости коэффициента сдвиговой вязкости от температуры, как показано в работе [9], а N_0 и χ — по двум точкам (как правило, крайним) зависимости объемной вязкости от температуры.

Проверка полученных результатов осуществлялась по зависимости объемной вязкости от темпе-

ратуры для различных типов жидкостей [11]. Из неполярных жидкостей рассматривались аргон и бензол. Экспериментальная и полученная теоретическая зависимости для этих жидкостей приведены на рисунке, а и б.

Данные жидкости являются ассоциированными, в них образуются сложные комплексы за счет водородных связей. Это приводит к тому, что для этих жидкостей затухание, кроме рассматриваемого процесса, обусловлено еще несколькими релак-

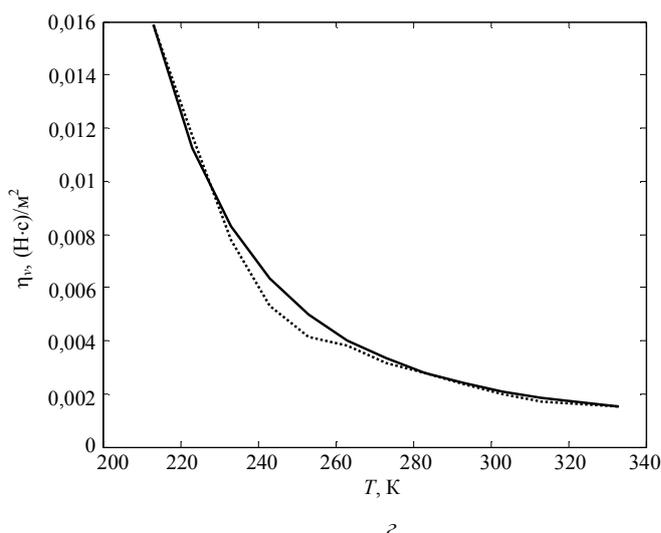
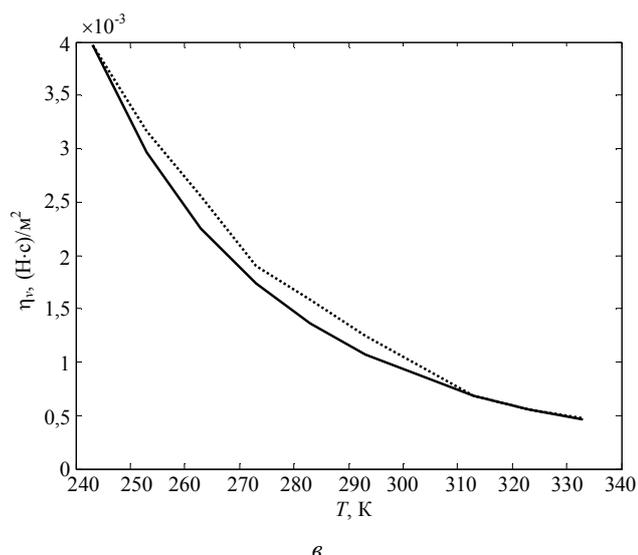
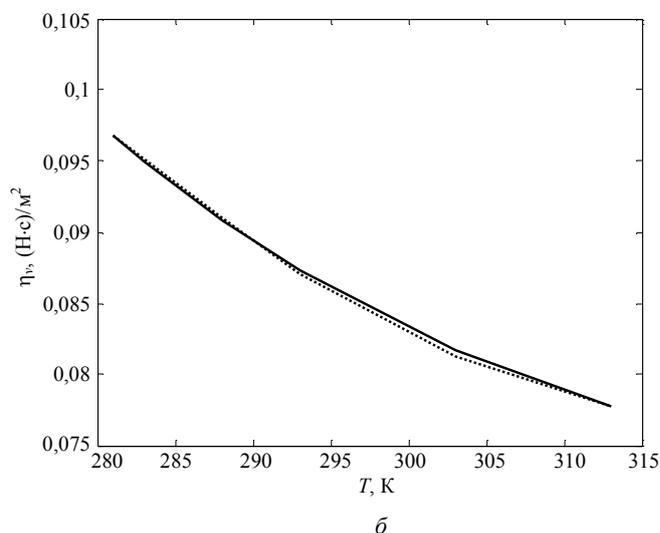
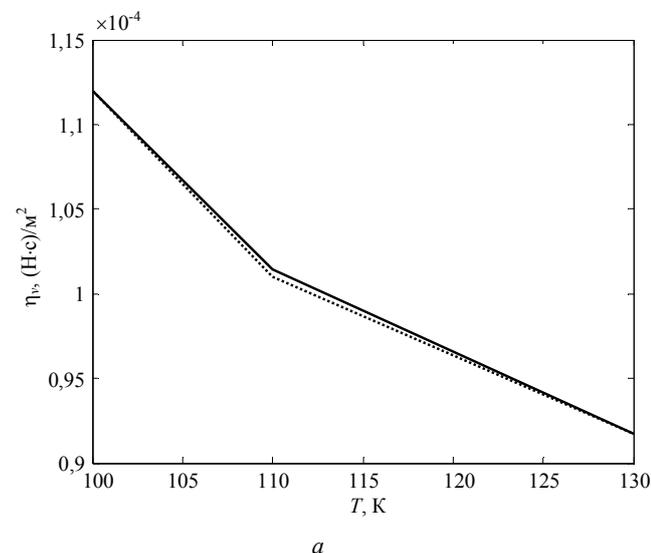


График зависимости объемной вязкости от температуры:
 а — для аргона при давлении 25 бар; б — для бензола; в — для метанола; г — для этанола;
 — экспериментальная зависимость; — — — теоретическая

Как видим, экспериментальные и теоретические зависимости объемной вязкости достаточно хорошо совпадают, что говорит о применимости теории к неполярным жидкостям. При расчете не учитывались точки, прилегающие к границе кристаллизации и кипения, так как на границе возникает совокупность процессов, которую сложно учесть при выводе зависимости.

Также рассматривались слабополярные жидкости метанол и этанол. Экспериментальная и полученная теоретическая зависимости для этих жидкостей приведены на рисунке, в, г.

сационными процессами (в основном структурного характера, так как термическая релаксация для этих жидкостей проявляется только на высоких частотах). Однако слабополярные жидкости, в которых молекулы, образующие водородные связи, составляют только несколько процентов от общего количества молекул, что приводит к преобладающей роли процесса перехода энергии УВ молекулам ячеек. Это выполняется, естественно, лишь для тех частот, на которых не происходит резонансного поглощения за счет некоторого структурного процесса.

Таким образом, для этих жидкостей расчетная и экспериментальная зависимости также достаточно близки, хотя расхождение больше, чем для неполярных жидкостей.

Заключение

Рассмотренный механизм затухания УВ однозначно характеризует лишь неполярные жидкости. Для сложных ассоциированных жидкостей, кроме рассмотренного процесса, присутствуют другие процессы, приводящие к затуханию. Последние для этих жидкостей, как правило, преобладают, что и приводит к сложному характеру зависимости объемной вязкости от температуры. Более того, в этих жидкостях возникает зависимость объемной вязкости от частоты. Основной проблемой описания затухания в таких жидкостях является сложность выделения процесса (или нескольких процессов одновременно), преобладающего при данной частоте ультразвука.

Литература

1. Ноздрев В. Ф., Федорищенко Н. В. Молекулярная акустика. — М.: Высш. шк., 1974. — 288 с.

2. Стретт Дж. В. (Лорд Рэлей). Теория звука. — М.: Госуд. изд-во технико-теоретической лит-ры, 1955. Т. 2. — 475 с.

3. Лэмб Дж. Термическая релаксация в жидкостях// Физическая акустика/ Под ред. У. Мэсона. Ч. А. — М.: Мир, 1968. Т. 2. С. 222—297.

4. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. — М.: Наука, 1964. — 516 с.

5. Литовиц Г., Дэвис К. Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях// Физическая акустика/Под ред. У. Мэсона. Ч. А. — М.: Мир, 1968. Т. 2. С. 298—370.

6. Шахпаронов М. И. Механизм быстрых процессов в жидкостях. — М.: Высш. шк., 1980 — 352 с.

7. Сперкач В. С., Шахпаронов М. И. Теория вязкости жидкостей. Объемная и сдвиговая вязкость жидких аргона, криптона, ксенона, азота и кислорода// Журнал физической химии. 1986. Т. LX. № 8. С. 1891 — 1894.

8. 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.

9. Мартынов О. В., Тетерин Е. П. Температурная зависимость динамического коэффициента вязкости на основе структурной модели простых жидкостей// Там же. 2004. № 6. С. 17.

10. Мартынов О. В., Тетерин Е. П. Обобщенная функция зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры и давления// Там же. 2006. № 6. С. 23—26.

11. Ноздрев В. Ф. Применение ультразвука в молекулярной физике. — М.: Госуд. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1958. — 456 с.

Volume viscosity nonpolar liquid with standpoint of nonstable local structure model

O. V. Martynov, E. P. Teterin

Kovrov State Technological Academy, 19 Mayakovsky str., Kovrov, 601910, Russia

E-mail: gleoo@mail.ru, phys-ter@email.ru

Generation mechanism of volume viscosity by relaxation process of ultraacoustic wave energy transmission to the molecules of unit cells was presented. Also deduction of temperature function of volume viscosity for nonpolar liquids was provided.

PACS: 81.05.-t

Keywords: viscosity, non-pole liquid, ultra-sound wave, temperature.

Bibliography — 11 references.

Received 11 December 2008