

## ВЯЗКОСТЬ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ

Л. Н. Мизеровский, П. Р. Смирнов

*ЛЕВ НИКОЛАЕВИЧ МИЗЕРОВСКИЙ – д.х.н., профессор Ивановского государственного химико-технологического университета. E-mail: lev\_mizerovsky@mail.ru.*

*ПАВЕЛ РОСТИСЛАВОВИЧ СМИРНОВ – д.х.н., старший научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН. E-mail: prs@isuct.ru.*

*153000 г. Иваново, Шереметевский пр., 7, Ивановский государственный химико-технологический университет.*

*153045 г. Иваново, ул. Академическая, 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук.*

*Обосновывается точка зрения, согласно которой термин «вязкость жидкости» относится к физическому параметру, характеризующему энергетические затраты на преодоление сил внутреннего (молекулярного) трения при поступательном и вращательном движении в жидкостях твердых тел и пространственном перемещении (течении) самих жидкостей. Показано, что в рамках такого подхода вязкость имеет размерность Дж·сек/м<sup>3</sup>, а ее численное значение зависит от трех параметров: теплоты испарения жидкости при температуре плавления, средней длительности межмолекулярных контактов при данной температуре и характерного для каждой жидкости критического значения этого параметра.*

**Ключевые слова:** жидкость, межмолекулярные контакты, вязкость.

## VISCOSITY AND INTERNAL FRICTION IN LIQUIDS

L. N. Mizerovskiy<sup>a</sup>, P. R. Smirnov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*7, Sheremetevskiy Avenue, Ivanovo, 153000, Russia, Ivanovo State University of Chemistry and Technology.*

<sup>b</sup>*1, Akademicheskaya st., Ivanovo, 153045, Russia. G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences.*

*The point of view is substantiated, according to which the term “fluid viscosity” refers to the physical parameter characterizing the energy costs for overcoming the internal (molecular) friction forces during translational and rotational motion of solids in liquids and spatial movement (flow) of liquids themselves. It is shown that in the framework of this approach, the viscosity has a dimension J·sec/m<sup>3</sup>, and its numerical value depends on three parameters: the heat of evaporation of the liquid at the melting temperature, the average duration of intermolecular contacts at a given temperature and the characteristic for each liquid critical value of this parameter.*

**Keywords:** liquid, intermolecular contacts, viscosity.

Принято считать [1, 2], что «Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидкости, а также газообразных и твердых тел оказывать сопротивление их течению – перемещению одного слоя тела относительно другого – под действием внешних сил. Вязкость обратна текучести (подвижности, ползучести) и особенно типична для жидкостей».

При этом в качестве доказательства справедливости этой точки зрения приводится схема (рис. 1) гипотетического (физически невозможного) процесса перемещения слоев в жидкости, находящейся между двумя горизонтальными поверхностями, из которых одна (А) находится в покое, а другая (В) перемещается относительно её под действием силы  $F$  со скоростью  $V_0$ .

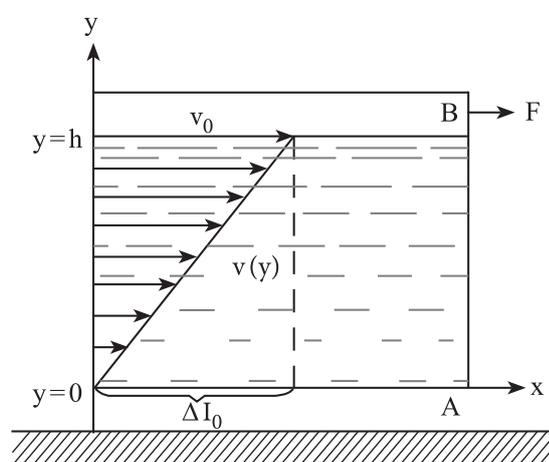


Рис. 1. Схема установившегося развития одноосного сдвига (ламинарного течения) в слое жидкости [1, 2]

Существует также мнение [3], что «вязкость является динамическим неравновесным свойством в макромасштабе. Плотность же, например, – это статистическое равновесное свойство». Вместе с тем, «она (вязкость) является функцией состояния жидкости, как и температура, давление, объем, и может использоваться для определения состояния вещества».

Утверждается также, что «Поскольку вязкость определяется как сила сдвига на единицу поверхности, деленная на градиент скорости, она должна иметь размерность (сила) (время)/(длина) [2]».

Нетрудно видеть, что такое определение термина «вязкость» основано на смешении двух понятий «свойство вещества» и «физический параметр» как количественная мера этого свойства.

В данном случае речь действительно идет о таком свойстве жидкости как «способность» к пространственному перемещению под влиянием не-

больших по величине внешних сил. Очевидно, однако, что вне зависимости от деталей механизма этого процесса само перемещение жидкости, как и любого другого физического тела, предполагает совершение работы некоторой внешней по отношению к нему силой.

Поэтому термин «вязкость» должен относиться к физическому параметру, характеризующему величину работы, затрачиваемой на преодоление сопротивления жидкости этому перемещению.

С другой стороны, оставаясь неподвижной, жидкость оказывает сопротивление линейному перемещению и вращению в ней твердых тел. Преодоление этого сопротивления также требует затрат работы (энергии).

Текучесть, как отмечено выше, свойственна также газам и парам (применительно к твердым телам заведомо более уместен термин «деформация одноосного растяжения»), но, в отличие от них, жидкости обладают собственным объемом и, соответственно, поверхностью. Поэтому применительно к ним понятие «внутреннее трение» должно иметь двойкий смысл: внутреннее трение как причина сохранения перемещаемой в изотермических условиях жидкостью объема и молекулярной однородности (равенства плотностей в любом ее микрообъеме) и как причина затрат энергии (работы) на обратимое разрушение молекулярных контактов на границе раздела: движущийся слой жидкости – неподвижный слой жидкости.

Ниже в рамках такого подхода сопоставляются физические формы проявления молекулярного трения при определении вязкости жидкостей тремя общеизвестными методами и вводится понятие «коэффициент молекулярного трения» ( $\mu_L$ ); на примере *n*-гептана обсуждается зависимость  $\mu_L$  от температуры и давления, а также зависимость от молекулярного строения жидкости численного значения  $\mu_L$ , при достижении которого жидкость перестала бы быть таковой при температуре, меньшей критической; приводится доказательство того, что вязкость ньютоновских жидкостей не может зависеть от скорости сдвига.

### Вязкость как физический параметр

Поскольку о вязкости жидкостей принято рассуждать главным образом в связи с соображениями И. Ньютона о вращении в них твердого цилиндрического тела, уместно задаться вопросом: что, собственно, он имел в виду, рассуждая об относительных скоростях движения концентрических слоев, будто бы возникающих при вращении в жидкостях такого тела. Обратимся в этой связи к первоисточнику [4].

*Предположение*

Сопротивление, происходящее от недостатка скользкости жидкости, при прочих одинаковых условиях предполагается пропорциональным скорости, с которой частицы жидкости разъединяются друг от друга.

*Предложение LI. Теорема XXXIX*

Если в однородной и бесконечной жидкости вращается равномерно около постоянной своей оси твердый бесконечно длинный цилиндр, и жидкость приводится в движение единственно этим натиском, причем всякая ее частица сохраняет свое равномерное движение, то я утверждаю, что времена обращения частиц жидкости пропорциональны их расстояниям до оси цилиндра.

Так как жидкость однородна, то взаимодействия слоев друг на друга (по предположению) будут пропорциональны их перемещениям друг по другу и величине тех поверхностей, по которым взаимодействия происходят. Если усилие, приложенное к выпуклой поверхности слоя, будет больше или меньше усилия, приложенного к вогнутой, то большее усилие будет преобладать, и движение слоя будет ускоряться или замедляться, ибо в каждом месте оно направлено или в сторону движения, или же в сторону противоположную. Так как всякий слой сохраняет свое равномерное движение, то оба усилия должны быть между собой равны и направлены в противоположные стороны, но так как эти усилия пропорциональны поверхностям соприкосновения и их относительным друг по другу скоростям, то разности этих скоростей должны быть обратно пропорциональны расстояниям соответствующих слоев до оси. Вместе с тем разности угловых скоростей пропорциональны разностям вышеупомянутых линейных скоростей, разделенным на расстояния до оси, следовательно, они обратно пропорциональны квадратам расстояний».

Далее следует графическая интерпретация ситуации и формулируется Следствие 1. «Таким образом угловые скорости частиц обратно пропорциональны их расстояниям до оси цилиндра, и линейные их скорости равны».

Особенность ситуации заключается в том, что, с одной стороны, выделенное курсивом утверждение само по себе неверно (если на вогнутую и выпуклую поверхности бесконечно тонкого цилиндрического слоя жидкости будут действовать равные по величине, но противоположные по направлению силы, то этот слой останется неподвижным), но, с другой, можно показать, что След-

ствие 1, противоречащее предыдущим предположениям, действительно справедливо.

Рассмотрим ситуацию на примере двух слоев жидкости: адсорбированного на поверхности цилиндра радиуса  $R_0$  и высотой  $H$  слоя толщиной  $dr$  и следующего за ним слоя такой же толщины.

Очевидно, что угловая скорость адсорбированного слоя равна угловой скорости самого цилиндра ( $w_1 = 2\pi/t_1$ ), а линейная  $V_1 = 2\pi(R_0+dr)/t_1$ . Для следующего слоя такой же толщины ( $w_2 = 2\pi/t_2$ ),  $V_2 = 2\pi(R_0+2dr)/t_2$ .

Поскольку площадь контакта между этими слоями равна площади наружной поверхности адсорбированного слоя, т.е.  $2\pi(R_0+dr)H$ , можно записать:

$$F_1 = 2p(R_0 + dr)H \frac{2p(R_0 + dr)t_2}{2p(R_0 + 2dr)t_1}, \quad (1)$$

$$F_2 = 2\pi(R_0 + dr)H \frac{2\pi(R_0 + 2dr)t_1}{2\pi(R_0 + dr)t_2}. \quad (2)$$

Из условия равенства этих сил следует:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{w_1}{w_2} = \frac{R_0 + 2dr}{R_0 + dr}, \quad (3)$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{(R_0 + 2dr)t_1}{(R_0 + dr)t_2} = 1. \quad (4)$$

Более того, если мысленно разделить сам цилиндр на множество таких концентрических слоев, то нетрудно прийти к выводу, что времена их обращения также будут пропорциональны расстояниям до его оси, а линейные скорости одинаковы.

Следовательно, непротиворечивая трактовка приведенных рассуждений И. Ньютона предполагает признание того, что он имел в виду вращение в итоге цилиндрического тела, состоящего из твердого цилиндра и окружающего его сплошного (однородного) слоя жидкости, времена обращения мысленных (виртуальных) микрослоев которого пропорциональны их расстояниям до оси цилиндра.

Изложенное дает основание считать, что при вращении цилиндрического тела в самопроизвольно растекающейся по его поверхности жидкости реализуются два физических процесса.

1. Превращение цилиндрического тела с кинетической энергией [5]  $E_1 = 1/4m_0R_0^2w_0^2$  в двухслойное цилиндрическое тело с кинетической энергией

$E_2 = 1/4 (m_0 + m_L)R_{cr}^2 w_{cr}^2$  ( $m_0$  и  $m_L$  – массы цилиндра и жидкости,  $R_0$  и  $R_{cr}$  – радиус цилиндра и последнего слоя жидкости, участвующего во вращательном движении, а  $w_0$  и  $w_{cr}$  – угловые скорости цилиндра и двухслойного цилиндрического тела, соответственно).

2. Обратимое разрушение молекулярных контактов на границе раздела: двухслойное цилиндрическое тело с площадью боковой поверхности  $S = 2\pi R_{cr} H$  – неподвижная жидкость.

Поскольку такое двухслойное тело может существовать только при условии постоянства величины  $(E_2 - E_1)$ , общий удельный расход энергии (потребляемой мощности) на вращение этого тела и обратимое разрушение молекулярных контактов на границе раздела: последний вращающийся слой жидкости – неподвижный слой жидкости составит:

$$W_L = W - W_0 = \frac{(E_2 - E_1)t}{\pi(R_{cr}^2 - R_0^2)H} + \frac{FR_{cr}t}{2\pi HR_{cr} 2\pi R_{cr}}, \text{ Дж сек/м}^3 \quad (5)$$

В этом выражении  $W$  и  $W_0$  – расход энергии (потребляемая мощность) на поддержание стационарного процесса вращения цилиндра вместе с кольцевым слоем жидкости толщиной  $\pi(R_{cr}^2 - R_0^2)H$  в неограниченном объеме последней и самого цилиндра в отсутствие жидкости, соответственно.

Основываясь на цитированной во введении формулировке математического смысла термина «вязкость», можно записать:

$$-\eta \int_{w_0}^{w_{cr}} dw_i = -\frac{F}{2\pi H} \int_{R_0}^{R_{cr}} \frac{dr_i}{r_i^2}, \quad (6)$$

и прийти к равенству:

$$\eta = \frac{F}{2\pi H (w_0 - w_{cr})} (R_0^{-1} - R_{cr}^{-1}). \quad (7)$$

Если принять во внимание точку зрения И. Ньютона, согласно которой угловые скорости обратно пропорциональны их расстояниям до оси цилиндра, получим:

$$\eta_N = \frac{FR_{cr}t_0}{2\pi HR_{cr} 2\pi R_0}, \text{ Дж сек/м}^3 \quad (8)$$

Если же принять точку зрения Д. Стокса [4, 6], согласно которой угловые скорости слоев обратно

пропорциональны квадратам их расстояний до оси цилиндра, получим:

$$\eta_S = \frac{FR_{cr}t_0}{2\pi(R_0 + R_{cr})2\pi R_0}, \text{ Дж сек/м}^3 \quad (9)$$

Физический смысл равенства (9) едва ли можно сформулировать, смысл же равенства (8) очевиден: затраты энергии на вращение двухслойного цилиндрического тела радиуса  $R_{cr}$  при условии, что сам цилиндр радиуса  $R_0$  совершает один оборот в секунду.

Однако при этом остается неясным, затрачивается ли эта энергия на поддержание существования самого двухслойного тела или на обратимое разрушение межмолекулярных контактов на его границе с неподвижным адсорбционным слоем жидкости на внутренней поверхности внешнего цилиндра.

Приняв во внимание, что  $w_0/w_{cr} = R_{cr}/R_0$ , можно показать, что  $(E_2 - E_1) = 1/4 m_L R_0^2 w_0^2$  и, следовательно,

$$W_L = \frac{1}{4} R_0^2 w_0^2 \rho_L t + \frac{FR_{cr}t}{4\pi^2 HR_{cr}^2}, \text{ Дж сек/м}^3 \quad (10)$$

где  $\rho_L$  – плотность жидкости.

Таким образом, если в ходе эксперимента в ротационном вискозиметре фиксировать потребляемую им электрическую мощность, то можно оценить энергетические затраты как на обратимое разрушение молекулярных контактов на границе вращающегося кольцевого слоя жидкости и её неподвижного адсорбционного слоя на внутренней поверхности внешнего цилиндра, так и на поддержание существования самого кольцевого слоя. Из соотношения (10) также следует, что о переходе от внутреннего к внешнему трению будет свидетельствовать независимость численного значения  $W_L$  от расстояния между поверхностями внутреннего и внешнего цилиндров.

Изложенное не означает отрицания очевидного: слоевое течение жидкостей, в частности природных вод, – объективная реальность, обязанная своим существованием тому, что условие однородности жидкости по плотности, постулированное

\* Сокращение  $R_{cr}$  во втором слагаемом неправомерно, так как по физическому смыслу фактической независимой переменной является именно произведение  $F R_{cr}$ . Само же численное значение  $F$  правомерно рассчитывать из равенства  $F = \frac{4\pi^2 HR_{cr}}{t} \left( W_L - \frac{\pi R_0^2 \rho_L}{t} \right)$ , в котором  $R_{cr}$  – внутренний радиус внешнего цилиндра.

И. Ньютоном, в принципе не может быть реализовано в отсутствие её температурной однородности. Другими словами, слоёвое течение жидкости – результат исключительно наличия в ней слоёвого температурного градиента.

По теоретическому закону Д. Стокса [1] сила сопротивления ( $F_1$ ), испытываемая шаром при его медленном поступательном движении в неограниченной жидкости, определяется равенством:

$$F_1 = 6\eta\pi R V, \quad (11)$$

в котором  $R$  – радиус шара, а  $V$  – линейная скорость его падения.

Движущей силой в этом случае выступает разность силы земного притяжения и выталкивающей силы жидкости:

$$F_2 = \frac{4}{3}\pi R^3 g(\rho_s - \rho_l). \quad (12)$$

Из условия равенства  $F_1$  и  $F_2$  следует соотношение:

$$\eta = \frac{2}{9}R^2 g(\rho_s - \rho_l)V^{-1}, \quad (13)$$

показывающее, что и при поступательном движении твердого тела в жидкости параметр  $\eta$  имеет размерность Дж сек/м<sup>3</sup>, физический смысл которого можно сформулировать следующим образом: расход кинетической энергии падающего шара с эффективной площадью поверхности 1 м<sup>2</sup> на каждом метре его пути в неподвижной жидкости.

Поскольку при условии  $\rho_s > \rho_l$  шар заведомо способен перемещаться под собственным весом в любой жидкости, соотношение (13) будет отражать именно внутреннее трение только при условии, что жидкость смачивает его поверхность.

По эмпирическому закону Ж. Пуазейля [7] скорость перемещения жидкости по цилиндрическому капилляру подчиняется уравнению:

$$Q = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta P}{l} d^4, \text{ Дж сек/м}^3, \quad (14)$$

в котором  $Q$  – объёмная скорость перемещения жидкости,  $\Delta P$  – перепад давления на концах капилляра, а  $l$  и  $d$  – его длина и внутренний диаметр. Физический смысл размерности в данном случае может трактоваться как расход потенциальной работы на перемещение столба жидкости

с площадью боковой поверхности 1 м<sup>2</sup> на расстояние 1 м.

Таким образом, различие между ситуациями, рассматриваемыми И. Ньютоном, с одной стороны, и Д. Стоксом и Ж. Пуазейлем, с другой, заключается в том, что в двух последних случаях работа внешней силы затрачивается исключительно на обратимое разрушение молекулярных контактов между слоем жидкости, адсорбированном поверхностью твердого тела, и контактирующим с ним слоем самой жидкости. Причем в случае падающего шара в движении находится адсорбционный слой, а в случае течения жидкости по капилляру – слой, принадлежащий столбику движущейся жидкости. Что же касается гипотетической ситуации, представленной на рис. 1, то по физическому смыслу она эквивалентна медленному перемещению в неограниченной жидкости бесконечно длинного плоского твердого тела, сопровождаемому разрушением молекулярных контактов на границе раздела: неподвижная жидкость – движущийся адсорбционный слой жидкости на поверхности этого тела.

Ж. Пуазейль [7], как впоследствии Г. Видеманн [8] и Е. Хагенбах [9], наблюдал процесс течения воды в горизонтальном полностью заполненном ею капилляре. Для выявления же физической сути явления лучше наблюдать за поведением столбика жидкости в вертикальном капилляре. В этом случае легко убедиться в том, что:

– при движении столбика под действием собственного веса его линейный размер и формы менисков остаются неизменными;

– для капилляра каждого диаметра существует своё критическое значение линейного размера столбика жидкости, при достижении которого он уже не будет способен перемещаться по капилляру под действием собственного веса.

Очевидно, что этой ситуации должно отвечать равенство:

$$F_{fr} = m_L g = \pi R^2 H_{cr} \rho_L g, \quad (15)$$

где  $F_{fr}$  – сила трения,  $m_L$  – масса столбика жидкости;  $R$  и  $H_{cr}$  – радиус капилляра и критическая высота столбика жидкости, соответственно.

Работа, затрачиваемая на преодоление силы трения при движении столба жидкости по вертикальному капилляру пропорциональна его высоте  $H$ :

$$A_{fr} = \pi R^2 H_{cr} \rho_L g H, \quad (16)$$

работа же, затрачиваемая на перемещение по нему некоторого объема жидкости  $V$ , не зависит от высоты капилляра:

$$\frac{A_{fr}}{V} = \frac{\pi R^2 H_{cr} \rho_L g H}{\pi r^2 H} = H_{cr} \rho_L g, \text{ Дж/м}^3 \quad (17)$$

тогда как время истечения будет пропорционально высоте капилляра и обратно пропорционально перепаду давления на его концах.

Таким образом, вязкость жидкости, определяемая методом капиллярной вискозиметрии, действительно численно равна потенциальной работе, затрачиваемой на перемещение через капилляр некоторого её объема при сохранении однородности последнего в ньютоновской трактовке этого термина.

Изложенное позволяет утверждать, что упоминаемые в справочной [1, 2, 7, 10] и учебной [11] литературе попытки Г. Видеманна [8] и Е. Хагенбаха [9] дать теоретическое обоснование эмпирического закона Ж. Пуазейля путем переноса представлений И. Ньютона о слоевом движении жидкости под действием тангенциального напряжения сдвига на движение цилиндрического столба жидкости под действием нормального напряжения сдвига, являются физически необоснованными.

Специфика жидкого состояния вещества заключается в том, что для него характерно наличие двух внутренних давлений [11–13]: статического, обеспечивающего существование у жидкости собственной формы (капля) и объема в сосуде, и кинетического, выражающегося в тепловых колебаниях самих молекул и обеспечивающего её структурную и энергетическую однородность.

Ясно, что именно статическое давление ( $P_s$ ) определяет уровень сопротивления жидкости разрушению в ней межмолекулярных контактов. Поэтому, по аналогии с внешним трением, в качестве характеристики уровня внутреннего (молекулярного) трения целесообразно использовать отношение:

$$\mu_L = \frac{\eta}{P_s}, \text{ сек} \quad (18)$$

отражающее, как можно полагать, среднюю длительность межмолекулярных контактов в любом микрообъеме жидкости.

Количественной мерой статического давления принято считать величину энергии, затрачиваемой на перевод моля жидкости в состояние насыщенного пара.

Поэтому применительно к температурному интервалу, охватывающему всю область существования вещества в жидком состоянии, можно записать:

$$\mu_L = \frac{\eta}{(\Delta H_{ev} - P_v \Delta V) / V_L}. \quad (19)$$

Здесь  $V_L$  и  $\Delta H_{ev}$  – мольный объем и теплота испарения жидкости,  $P_v$  – давление ее насыщенного пара, а  $\Delta V$  – разность мольных объемов этого пара и жидкости.

Применительно же к температурному интервалу, ограниченному температурами плавления ( $T_m$ ) и кипения ( $T_b$ ) при атмосферном давлении, это соотношение будет иметь вид:

$$\mu_L = \frac{\eta}{(\Delta H_{ev} - RT) / V_L}. \quad (20)$$

### Температурно-барическая зависимость коэффициента молекулярного трения

Покажем эту зависимость на примере *n*-гептана, для которого численные значения интересующих нас физико-химических величин известны [14] во всем интервале от  $T_m = 182,56$  К до  $T_{cr} = 540,16$  К.

На рис. 2 приведены температурные зависимости теплоты испарения *n*-гептана и разности  $(\Delta H_{ev} - RT)$  в интервале 460–540 К. Видно, что при  $T_{cr}$  эта разность действительно равна нулю, тогда как сама теплота испарения *n*-гептана при 540 К составляет ~ 45 кДж/кг или 4508,9 Дж/моль, т.е. численно равна  $RT = 4489,6$  Дж/моль.

Это означает, что общепринятая точка зрения относительно равенства нулю теплоты испа-

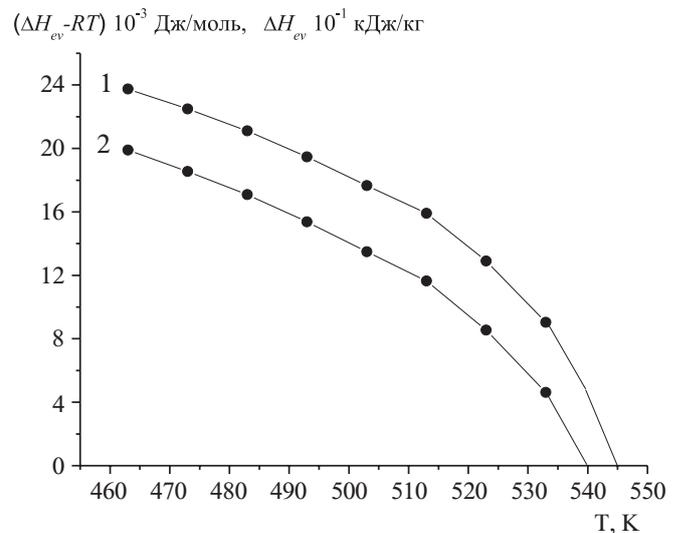


Рис. 2. Температурные зависимости удельной теплоты испарения (1) и параметра  $(\Delta H_{ev} - RT)$  (2) *n*-гептана в интервале 460–540 К

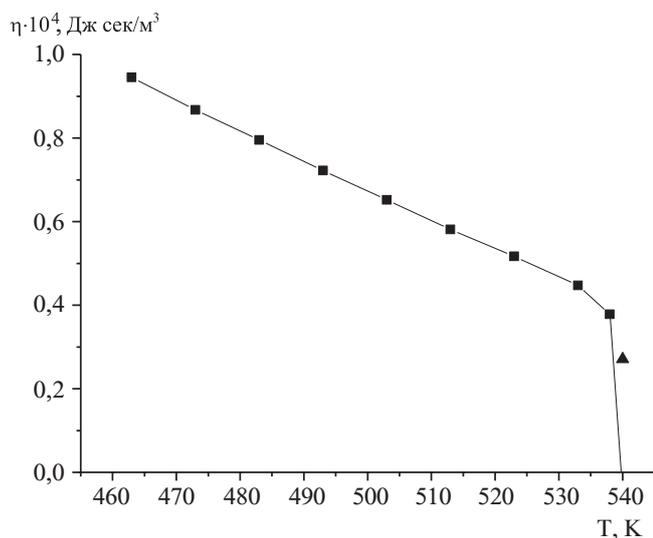


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости *n*-гептана в интервале 460–540 К

рения жидкости при  $T_{cr}$  ошибочна. В действительности при этой температуре выполняется условие  $P_v \cdot \Delta V = 0$ , отражающее тот факт, что обе сосуществующие вблизи критической температуры фазы одновременно переходят в новое физическое со-

стояние в результате выравнивания плотностей их молекулярной упаковки непосредственно за счет переноса некоторого количества молекул из ещё жидкой фазы в ещё паровую фазу.

Вязкость *n*-гептана (рис. 3) при 460–533 К оказывается линейной функцией температуры. При 538 К эта линейность нарушается, а при 540 К жидкость и её насыщенный пар исчезают, превращаясь в гомогенный флюид с вязкостью  $2,71 \cdot 10^{-6}$  Дж сек/м<sup>3</sup>.

В табл. 1 приведены исходные данные и результаты расчета  $\mu_L$  *n*-гептана при температурах, меньших  $T_b$  (уравнение 20), а в табл. 2 – при температурах, больших  $T_b$  (уравнение 19).

В данном случае коэффициент молекулярного трения находится на уровне  $10^{-13}$ – $10^{-11}$  сек.

При 183–433 К и давлении насыщенного пара до 4,6 бар он непрерывно уменьшается, при 443–493 К и давлении до 13,5 бар остается практически постоянным, а при 503–538 К и давлении до 26,7 бар возрастает, достигая значения, близкого к таковому при 268 К.

Более того, из рис. 4 следует, что при величинах  $\mu_L$ , находящихся в интервале  $(1,0$ – $12,68) \cdot 10^{-12}$  сек (температура 183–403 К, давление насыщенного

Таблица 1

Исходные данные и результаты расчета  $\mu_L$  *n*-гептана при температурах, меньших температуры кипения

$T, K$	$\eta \cdot 10^4$ Дж·сек/м <sup>3</sup>	$\rho$ кг/м <sup>3</sup>	$\Delta H_{ev}$ кДж/кг	$\mu_L \cdot 10^{12}$ , сек
183	38,5	773,1	407,8	12,68
193	25,7	765,3	405,3	8,62
203	19,2	757,4	402,3	6,58
213	14,6	749,5	399,4	5,10
223	11,8	741,5	396,5	4,21
233	9,65	733,5	393,6	3,52
243	8,07	725,4	391,1	3,00
253	6,89	717,2	383,1	2,65
263	5,99	709,0	379,4	2,36
273	5,26	700,5	376,6	2,13
283	4,66	692,0	371,0	1,94
293	4,14	683,6	366,0	1,77
303	3,73	675,1	360,6	1,65
313	3,38	666,5	354,7	1,54
323	3,08	657,9	348,4	1,45
333	2,81	649,1	342,6	1,37
343	2,60	640,2	336,3	1,32
353	2,39	631,1	330,1	1,26
363	2,17	621,8	323,4	1,19

Исходные данные и результаты расчета  $\mu_L$  *n*-гептана при температурах, больших температуры кипения

<i>T</i> , К	$\eta \cdot 10^4$ Дж сек/м <sup>3</sup>	$\rho$ кг/м <sup>3</sup>	$\Delta H_{ev}$ кДж/кг	$\rho_v$ кг/м <sup>3</sup>	$P_v \cdot 10^{-5}$ н/м <sup>2</sup>	$\mu_L \cdot 10^{12}$ , сек
373	1,980	612,4	316,7	3,597	1,0606	1,12
383	1,809	602,3	310,0	4,706	1,4061	1,07
393	1,672	592,6	302,9	6,075	1,833	1,03
403	1,546	582,1	295,4	7,764	2,353	1,00
413	1,427	571,1	287,4	9,785	2,979	0,97
423	1,318	559,8	278,7	12,22	3,724	0,95
433	1,217	548,1	269,5	15,11	4,599	0,93
443	1,121	535,9	259,5	18,48	5,60	0,91
453	1,028	528,2	248,6	22,42	6,78	0,89
463	0,945	506,6	236,9	27,11	8,14	0,90
473	0,867	495,2	224,4	33,04	9,71	0,89
483	0,795	479,3	210,6	40,05	11,51	0,90
493	0,722	461,6	194,3	48,92	13,54	0,92
503	0,652	441,4	176,3	60,02	15,89	0,96
513	0,581	417,7	159,2	74,46	18,47	1,00
523	0,517	387,7	128,7	94,61	21,38	1,19
533	0,447	345,7	90,24	128,7	24,65	1,65
538	0,378	305,9	60,0*)	186,0*)	26,67*)	2,27
539,7	0	234,1	45,0*)	234,1	27,36	–

\*) Оценены из температурных зависимостей,  $\Delta H_{ev}$ ,  $\rho_v$  и  $P_v$  в интервале 463–540 К.

пара  $\leq 2,35$  бар)  $\eta$  оказывается строго линейной функцией  $\mu_L$ , описываемой уравнением:

$$\eta = 3,155 \cdot 10^8 (\mu_L - 4,75 \cdot 10^{-13}), \quad (21)$$

где  $4,75 \cdot 10^{-13}$  – гипотетическое значение средней длительности межмолекулярных контактов ( $\mu_{L,cr}$ ), достижение которой привело бы к превращению *n*-гептана в флюид с другим механизмом молекулярного трения при  $T < T_{cr}$ , а  $3,155 \cdot 10^8$  – коэффициент пропорциональности с размерностью Дж/м<sup>3</sup>, численно равный теплоте испарения *n*-гептана ( $3,153 \cdot 10^8$  Дж/м<sup>3</sup>) при температуре плавления. Следовательно, получается, что в случае *n*-гептана молекулярная структура жидкости остается практически неизменной до температуры на  $\sim 32$  К большей температуры его кипения (371,58 К).

Для других жидкостей температурная граница справедливости соотношения (21) может быть иной, но в любом случае она не может оказаться меньшей  $T_b$ . В табл. 3–5 приведены результаты применения соотношения (20) и соотношения (21) в виде:

$$\eta = k(\mu_L - \mu_{L,cr}) \quad (22)$$

к температурным зависимостям вязкости в интервале от  $T_m$  до  $T_b$  ещё к 22 жидкостям различного строения.

Анализ этих данных показывает, что только в четырех случаях (циклогексан, изопропилбензол, бутилбензол и трифтортрихлорэтан) различие между численными значениями  $\Delta H_{ev}(T_m)$  и параметром  $K$  находится на уровне  $\pm(7-9)$  % и в одном (*n*-ксиллол) +16 %.

Что же касается параметра  $\mu_{L,cr}$ , то, судя по рис. 5, его численные значения в гомологических рядах *n*-алканов и моноалкилбензолов пропорциональны их молярным массам.

В то же время введение в бензольное кольцо нелинейного алкильного заместителя ( $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$ ) или замена группы  $-\text{C}_2\text{H}_5$  двумя метильными группами приводит к уменьшению численного значения  $\mu_{L,cr}$  и появлению его заметного различия у орто-, мета- и параизомеров.

В заключение покажем, почему ошибочно приведенное выше предположение И. Ньютона относительно пропорциональности силы трения скорости, с которой частицы жидкости разъединяются друг от друга.

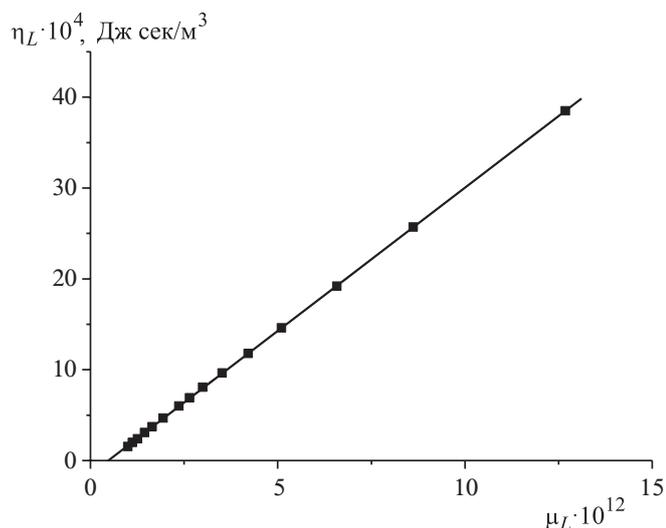


Рис. 4. Зависимость вязкости *n*-гептана от средней длительности межмолекулярных контактов в его объеме

Рассмотрим ситуацию на примере *n*-гептана при 183 К. При средней длительности межмолекулярных контактов  $1,27 \cdot 10^{-11}$  сек (табл. 1) в любую секунду разрушается  $7,87 \cdot 10^{10}$  связей.

В  $1 \text{ см}^3$  *n*-гептана при этой температуре находится  $4,82 \cdot 10^{21}$  молекул и, следовательно, может существовать  $2,41 \cdot 10^{21}$  молекулярных пар. Таким образом, получается, что ежесекундно самопроизвольно разрушается лишь  $3,27 \cdot 10^{-9} \%$  таких связей. Поэтому расход энергии на принудительное разрушение остающихся связей в принципе не может зависеть от скорости, с которой это разрушение происходит.

Изложенное дает основание полагать, что целесообразно говорить о развитии не теории вязкости жидкости, а о теории жидкого состояния вещества, позволяющей предсказывать температурную зависимость средней длительности межмолекулярных контактов и критическое значение последней,

Таблица 3

Параметры уравнения (23) для *n*-алканов и нефтяных

Жидкость	$T_m, \text{ K}$	$T_{\Delta H}, \text{ K}$	$T_p, \text{ K}$	$T_{\eta}, \text{ K}$	$\frac{\Delta H_{ev}}{10^{-8}}, \text{ Дж/м}^3$	$k \cdot 10^{-8}, \text{ Дж/м}^3$	$\mu_{L,cr} \cdot 10^{13}, \text{ сек}$
$\text{C}_2\text{H}_6$	89,88	89,88	89,88	101,2	3,96	4,01	2,59
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	143,49	153,0	143,0	153,0	3,49	3,45	4,12
$\text{C}_6\text{H}_{14}$	177,83	183,0	173,0	183,0	3,26	3,28	4,40
$\text{C}_7\text{H}_{16}$	182,56	183,0	183,0	183,0	3,15	3,16	4,75
$\text{C}_8\text{H}_{18}$	216,37	223,0	273,0	273,0	3,15	3,09	5,14
$\text{C}_9\text{H}_{20}$	219,69	223,0	223,0	263,0	3,09	3,05	5,65
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	243,50	253,0	253,0	253,0	2,91	3,00	6,08
$\text{C}_5\text{H}_{10}$	179,27	183,0	263,0	273,0	4,16	4,14	4,94
$\text{C}_6\text{H}_{12}$	279,70	283,0	283,0	293,0	3,18	3,40	5,57

Примечание: В этой и последующих таблицах параметры  $T_{\Delta H}$ ,  $T_p$  и  $T_{\eta}$  – наименьшие значения температуры, при которых, согласно [14], известны величины теплоты испарения, плотности (мольного объема) и вязкости жидкости.

Таблица 4

Параметры уравнения (20) для бензола и его алкилпроизводных

Жидкость	$T_m, \text{ K}$	$T_{\Delta H}, \text{ K}$	$T_p, \text{ K}$	$T_{\eta}, \text{ K}$	$\frac{\Delta H_{ev}(T_m)}{10^{-8}}, \text{ Дж/м}^3$	$k \cdot 10^{-8}, \text{ Дж/м}^3$	$\mu_{L,cr} \cdot 10^{13}, \text{ сек}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	278,68	280,0	280,0	285,0	4,40	4,43	3,58
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	178,16	183,0	173,0	273,0	4,42	4,29	3,79
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	178,18	183,0	183,0	253,0	4,25	4,11	4,29
изо- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	177,12	183,0	273,0	273,0	3,96	3,62	4,10
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_7$	185,18	193,0	283,0	283,0	3,61	3,31	5,02
и- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	225,78	233,0	233,0	273,0	4,01	4,09	3,66
о- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	247,97	253,0	253,0	268,0	3,95	4,12	4,06
п- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	286,41	293,0	283,0	283,0	3,51	4,06	3,92

Параметры уравнения (20) для гидроксилсодержащих жидкостей и фенолов

Жидкость	$T_m, \text{K}$	$T_{\Delta H}, \text{K}$	$T_p, \text{K}$	$T_{\eta}, \text{K}$	$\frac{\Delta H_{ev}(T_m)}{10^{-8}} \text{ Дж/м}^3$	$\kappa \cdot 10^{-8} \text{ Дж/м}^3$	$\mu_{L,cr} \cdot 10^{13}, \text{сек}$
H <sub>2</sub> O	273,15	273,15	273,15	273,15	2,50	2,46	2,57
CH <sub>3</sub> OH	175,15	273,0	273,0	173,0	12,21	11,97	2,04
CH <sub>3</sub> OSO <sub>2</sub> H	289,85	293,0	293,0	303,0	3,50	3,43	6,98
CFCl <sub>3</sub>	162,15	213,0	213,0	233,0	4,10	4,03	6,96
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	179,15	233,0	233,0	209,0	2,83	2,85	8,18
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	236,55	241,0	241,0	241,0	2,87	3,09	9,17

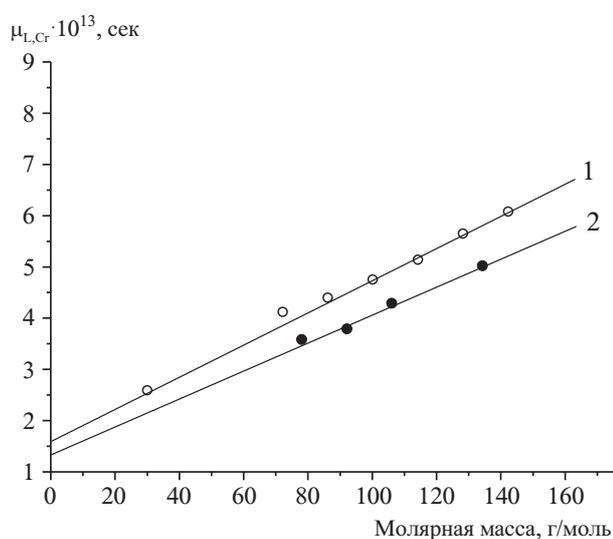


Рис. 5. Зависимость  $\mu_{L,cr}$  от молярной массы *n*-алканов (1), бензола и его алкилпроизводных (2)

достижение которого привело бы к уменьшению статического давления до величины, при которой существование жидкости в виде капли оказалось бы невозможным при  $T < T_{cr}$ .

#### Литература

1. Краткая химическая энциклопедия, Сов. энциклопедия. Москва. 1961. Т. 1. С. 717.
2. Физический энциклопедический словарь, Сов. энциклопедия. Москва, 1983. С. 99, 725.
3. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей, Химия, Ленинград, 1982. С. 347 (R.C. Reid, J.M. Prausnitz, Th.K. Sherwood, The properties of gases and liquids. Mc. Graw-Hill Inc. 1977).
4. Ньютон И. Математические начала натуральной философии, Изд. 4-е, Ленанд, Москва, 2017. С. 486–488.
5. Аленицын А.Г., Бутиков Е.И., Кондратьев А.С. Краткий физико-математический справочник, Наука, Москва, 1990. С. 190.
6. Stokes G. Mathematical and Physical Papers, University Press, Cambridge, 1880, vol. 1, p. 103.
7. Барт Г. Вискозиметрия, ГОНТИ-НКТП-СССР, Ленинград-Москва. С. 12 (G. Barr A Monograph of Viscometry, Oxford University Press, London: Hymphrey Milford, 1931).
8. Widemann G. Pogg. Ann. 1856, **99**, 221.
9. Ed. Hagenbach, Pogg. Ann. 1860, **109**, 385.
10. Энциклопедия полимеров, Сов. энциклопедия, Москва. 1972. Т. 1. С. 470–484.
11. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. Издатинлит, Москва, 1962, кн. 2. С. 537, 635, 636 (E.A. Moelwyn-Hughes, Physical Chemistry, Second revised edition, Pergamon Press, London-New-York-Paris, 1961).
12. Киреев В.А. Курс физической химии, Химия, Москва. 1975. С. 223.
13. Гильдебранд Г.Г. Растворимость неэлектролитов. ГОНТИ, Москва, 1938. С. 166. (J.H. Hildebrand, Solubility of Nonelectrolytes, Second Ed., Reinhold Publishing Corp., New-York, 1936).
14. Варгафтик Н.В. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, Наука, М., 1972, 720 с.