

## Некоторые вопросы теории вязкости растворов

### Some questions of the theory of solutions viscosity

Турсунбаева А.К.

*Казахстанский государственный технический университет (e-mail: atursunbaeva75@mail.ru)*

Мақалада сұйықтың түрлері бейнелері мен оның қасиеттері қарастырылған. Теория әзірге шамалы тұтқыр ерітіндіні компоненттердің тұтқырлығы бойынша есептеулерге жарамды формулаларды бере алмайтындығы көрсетілген. Кинематикалық ерітіндінің тұтқырлығын айқындауға термодинамикалық жағынан келу ұсынылған. Бұл тұрғыдан қарастырылған формула кинематикалық тұтқырлықтың қысымнан сызықты өсуін көрсетті. Кинематикалық тұтқырлы ерітіндінің температуралық тәуелділігі айқындалып, тәжірибелі мағлұматтардың модельдермен келісімі талқыланған.

Various types of liquids and their properties are considered. It is shown, that the theory cannot offer formulas yet, suitable at least for rough calculations of viscosity of true solutions on viscosity of their components. The thermodynamic approach to definition of kinematic viscosity of solutions is offered. The formula received within the limits of such approach shows linear increase in kinematic viscosity from pressure. Temperature dependence of kinematic viscosity of a solution is defined. The consent of the offered models is discussed with experimental data.

#### Введение

При решении технических проблем чаще всего нужно определить вязкость не чистых веществ, а смесей жидкостей, растворов, суспензий, эмульсий и т.п., однако в настоящее время известны немногочисленные методы, которые чаще всего теоретически не обоснованы.

Вязкость водных растворов неэлектролитов увеличивается с возрастанием концентрации, а с повышением температуры она уменьшается. Вязкость растворов органических веществ в органических растворителях тоже увеличивается с повышением концентрации растворенного вещества, но известны и обратные случаи. Вязкость водных растворов электролитов чаще всего увеличивается с повышением концентрации электролита, но иногда на кривой появляются максимумы или минимумы. Такое разнообразие поведения жидких растворов заставляет исследователей прибегать все к новым и новым моделям, поскольку теория даже простых жидкостей еще далека от своего завершения [1].

В настоящей работе предлагается новая модель вязкости растворов и проводится сравнение с существующими теориями.

#### Классификация реологических моделей жидкостей

На сегодняшний день растворы различают как:

- ньютоновскую жидкость;
- бингамовскую вязкопластичную жидкость;
- псевдопластичную жидкость;
- дилатантную жидкость.

Классификация реологических моделей жидкостей осуществляется по зависимости вязких напряжений от скорости (градиента скорости)  $\dot{\gamma} = \left| \frac{\partial \bar{v}}{\partial z} \right|$ . Для ньютоновской жидкости — линейный за-

кон:  $\sigma = \alpha \dot{\gamma}$ . Для неньютоновской жидкости:  $\sigma = \alpha \dot{\gamma}^n$ . Псевдопластик —  $n < 1$ , при медленных движениях вязкость велика, затем убывает. Дилатантная жидкость —  $n > 1$ , вязкость растет с увеличением скорости. Бингамовский пластик — модель Бингама подобна модели сухого трения

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_0 + \alpha \dot{\gamma}, & \dot{\gamma} > 0, \\ -\sigma_0 + \alpha \dot{\gamma}, & \dot{\gamma} < 0. \end{cases}$$

Наиболее известные псевдопластичные жидкости — краски, эмульсии и некоторые суспензии.

Хотя дилатантные жидкости не так распространены, но их довольно много, к ним относится большинство дефлокулянтов: глиняные суспензии, системы песок/вода.

Примером бингамовской жидкости может служить краска, в которой за счёт действия связующих веществ (в частности карбоксиметилцеллюлозы) возникает порог для напряжения сдвига, и она способна образовывать неподвижные слои на вертикальных поверхностях.

Отдельным случаем неньютоновских жидкостей являются тиксотропные и реопексные жидкости, вязкость которых изменяется с течением времени.

Если вязкость жидкости со временем уменьшается, то жидкость называют тиксотропной, а если увеличивается — реопексной.

#### *Теоретические аспекты вязкости растворов*

Имеется ряд формул для вычисления вязкости простых жидкостей, полученных теоретически на основе различных моделей их строения. Наиболее популярна следующая формула:

$$\mu = \frac{s}{\omega} \sqrt{2\pi mkT} \exp \frac{U_a}{RT}. \quad (1)$$

Выведенная на основе активационной модели течения, согласно которой течение возникает в результате тепловых перемещений молекул преимущественно в направлении действующей на них силы. В отсутствие сдвиговых напряжений перемещения имеют характер хаотично направленных скачков на расстояние  $s$  порядка диаметра молекул  $d$ , а их частота определяется вероятностью флуктуационного возникновения в жидкости полостей (вакансий) с объемом  $\omega$ , достаточным для размещения в ней молекулы. Тот и другой параметры по порядку величины равны соответствующим размерам молекул, так что  $\frac{s}{\omega} \approx \frac{1}{d^2}$ . Количественно эта вероятность описывается экспоненциальным множителем формулы через энергию  $U_a$  образования полости, которая в эксперименте воспринимается как энергия активации течения и является одной из основных характеристик жидкостей. В формуле энергия активации отнесена к молю вещества, и  $R$  — газовая постоянная 8,31 (Дж/ моль К). В целом предсказываемая формулой (1) зависимость вязкости жидкости от массы молекул выполняется удовлетворительно. Проверка этой и других закономерностей сильно осложняется тем, что в реальности с изменением одного параметра, например, массы молекул, изменяются и другие параметры, входящие в формулу, в первую очередь энергия активации.

Теория пока не может предложить формул, пригодных хотя бы для ориентировочных расчетов вязкости истинных (неколлоидных) растворов по вязкости их компонентов. Проблема заключается в нахождении энергии активации течения смеси. Можно утверждать, что зависимость вязкости от состава будет в определенной мере повторять зависимость энергии активации от состава.

Мы рассмотрим вопрос о вязкости раствора с позиции термодинамического подхода, развитого в работе [2]. В качестве функции отклика возьмем кинематическую вязкость  $\nu$ , тогда будем иметь

$$\nu = \frac{kT}{c} \cdot \frac{W}{G_{см}^0} \cdot \bar{N}, \quad (2)$$

где  $\bar{N}kT = pV = (V = 1) = p$  — давление в потоке раствора;  $W$  — кинетическая энергия частиц (молекул) раствора  $W = mv^2/2$ ;  $G_{см}^0$  — энергия смеси (раствора);  $c = \text{const}$ ;  $m$  — масса частиц;  $\nu$  — их скорость.

Уравнение (2) примет вид

$$\nu = \frac{1}{c} \cdot \frac{p}{2G_{см}^0} \cdot mv^2. \quad (3)$$

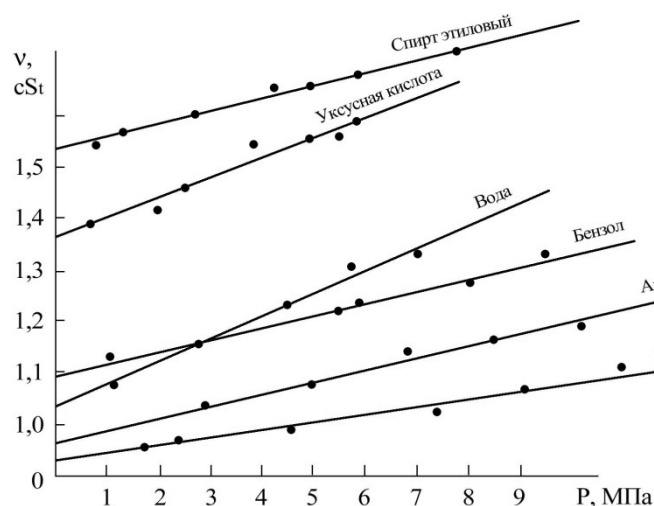


Рис. 1. Теоретические зависимости кинематической вязкости от давления для некоторых жидкостей

Энергия Гиббса является величиной аддитивной

$$G_{см}^0 = X_1 G_1^0 + X_2 G_2^0 + \dots + X_n G_n^0 = \sum_{i=1}^n X_i G_i^0, \quad (4)$$

где  $X_i$  — количество  $i$ -го компонента в растворе;  $G_i^0$  — его энергия Гиббса.

Уравнение (3) совместно с (4) дает зависимость кинематической вязкости от состава раствора через энергию Гиббса.

Справочные данные о вязкости индивидуальных веществ, растворов и газов в основном упорядочены по признаку усложнения (удлинения) их химических формул. Такой способ систематизации подразумевает отсутствие у веществ других свойств, определяющих их вязкость. На самом деле такие свойства существуют, что следует из приведенных выше рассуждений. Следует иметь в виду, что экспериментальный справочный материал и теория предполагают принадлежность обычных жидкостей к ньютоновским, хотя в случае водных растворов некоторых солей появление неньютоновских свойств не исключено вследствие их гидролиза с образованием коллоидных частиц или высокомолекулярных гидроксокомплексов, сходных по свойствам с полимерами.

На образование полости (на «рыхление» жидкости), как отмечалось выше, расходуется так называемая энергия активации вязкого течения. Энергия активации уменьшается с ростом температуры и понижением давления. В этом состоит одна из причин резкого снижения вязкости жидкостей с повышением температуры и роста её при высоких давлениях. При повышении давления до нескольких тысяч атмосфер  $\mu$  увеличивается в десятки и сотни раз. Строгая теория вязкости жидкостей, в связи с недостаточной разработанностью теории жидкого состояния, ещё не создана. На практике широко применяют ряд эмпирических и полуэмпирических формул вязкости, достаточно хорошо отражающих зависимость вязкости отдельных классов жидкостей и растворов от температуры, давления и химического состава.

Вследствие различной техники измерения давление выше атмосферного условно делят на высокое и сверхвысокое (выше 1000 атм.). Изменение характера зависимости вязкости от давления имеет место примерно на границе между ними. Варбург, Фауст и некоторые другие исследователи нашли, что при давлении ниже 700–800 атм. зависимость вязкости от давления близка к линейной и с некоторым приближением подчиняется простому уравнению

$$\mu_p = \mu_0(1 + \alpha_T p), \quad (5)$$

где  $\mu_p$  — вязкость при давлении  $p$ ;  $\mu_0$  — вязкость при атмосферном давлении;  $\alpha_T$  — постоянная при данной температуре;  $p$  — избыток давления над атмосферным.

Полученная нами формула (3) также показывает линейное увеличение кинематической вязкости от давления. В отличие от (5) полученная нами формула позволяет предсказывать скорость изменения кинематической вязкости различных жидкостей и растворов по их термодинамическим характеристикам, поскольку она пропорциональна  $1/G^0$ .

Существует большое количество зависимостей вязкости от температуры, что говорит о неблагополучии в этой области. Ни одна из предложенных существующих зависимостей не может быть использована для выработки корректирующих или компенсирующих воздействий в процессе измерения. При изменении температуры воды Пуазейль предложил определять коэффициент динамической вязкости по эмпирической формуле

$$\mu = \mu_0(1 + 0,0337t + 0,000221t^2), \quad (6)$$

где  $\mu_0$  — вязкость при температуре  $t_0 = 0$  °С.

Торп и Роджер предложили использовать полученную Пуазейлем формулу и для других жидкостей, придав ей следующую форму:

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \alpha t + \beta t^2}, \quad (7)$$

где  $\alpha, \beta$  — экспериментально определяемые параметры.

Кроме того, различными авторами (Кох, Гретц, Гааз, Слот, Дефф и др.) были предложены свои формулы.

В настоящее время большинство авторов приходят либо к экспоненциальной зависимости вязкости от температуры

$$\mu = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (8)$$

либо к формуле Бачинского

$$\mu = \frac{C}{V - b}, \quad (9)$$

где  $A, B, C$  — постоянные;  $b$  — удельный объем вещества, при котором вязкость становится бесконечно большой, т.е. «предельный объем»;  $(V - b)$  — «свободный объем».

Температурная зависимость кинематической вязкости раствора также может быть получена из нашей формулы (3), если учесть, что

$$G^0 = A + BT + CT^2, \quad (10)$$

где  $A, B, C$  — постоянные.

Тогда формула (3) принимает вид

$$v = \frac{1}{c} \cdot \frac{p}{2(A + BT + CT^2)} \cdot mv^2. \quad (11)$$

По форме наша формула совпадает с уравнением Торпа и Роджера (7). Качественная зависимость (11) показана на рисунке 2.

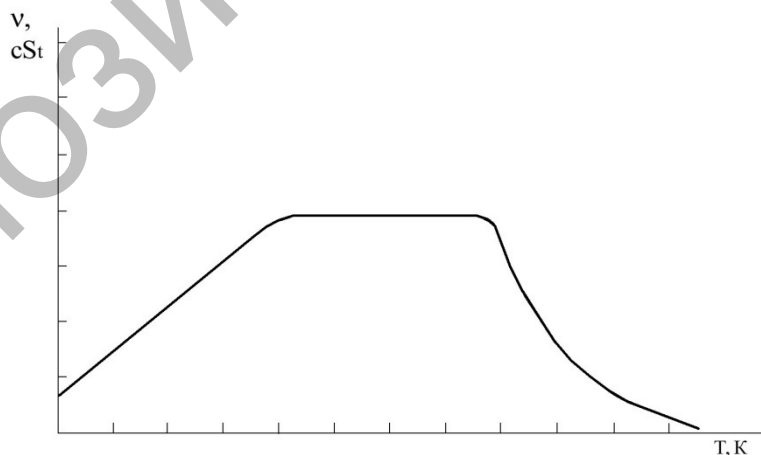


Рис. 2. Теоретическая зависимость кинематической вязкости жидкости от температуры

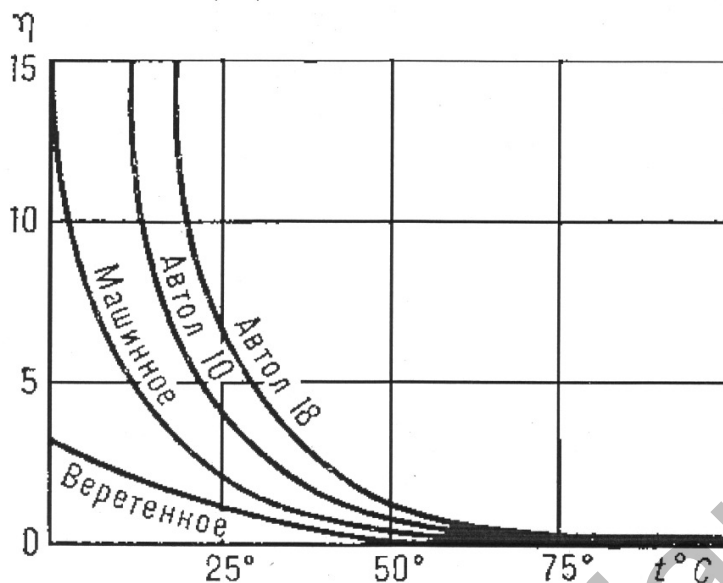


Рис. 3. Температурная зависимость высоковязких жидкостей

Особое место в теоретической и прикладной реологии занимает формула Эйнштейна для вязкости  $\mu$  разбавленных, неструктурированных коллоидных растворов

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha\varphi), \quad (12)$$

Здесь  $\mu_0$  — вязкость растворителя;  $\varphi$  — объемная доля дисперсной фазы во взвеси;  $\alpha$  — числовой коэффициент, равный 2,5 для частиц сферической формы. Формула дает приемлемые по точности результаты при концентрации  $\varphi$  не более 0,1 (рис. 4). При этом должно быть гарантировано отсутствие слипания частиц.

Структура дисперсной системы определяется взаимодействием частиц и их концентрацией. Неструктурированные системы — это суспензии, эмульсии и более тонкие взвеси (золи), в которых полностью исключено слипание частиц при малой или умеренной их концентрации. Они же при большой концентрации переходят в кристаллоподобное состояние, т.е. частицы, вследствие взаимного отталкивания, располагаются в узлах правильной решетки с периодом, равным примерно  $(1/n)^{1/3}$ , где  $n$  — число частиц в единице объема взвеси. Системы с периодической структурой склонны к дилатантному типу течения. Системы с выраженной склонностью частиц к слипанию образуют коагуляционную структуру (гель) — более или менее рыхлую сетку из взаимосцепленных частиц. Им присущ тиксотропный тип поведения под нагрузкой.

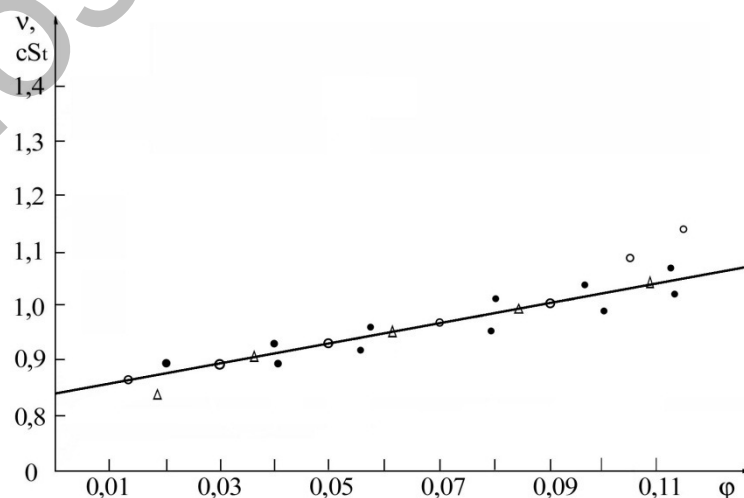


Рис. 4. Зависимость кинематической вязкости водного раствора от содержания твердой фракции

К настоящему времени не выявлено фактов, которые бы дали повод усомниться в справедливости сформулированного П.А. Ребиндером основополагающего принципа теоретической реологии: вязкость определяется структурой и остается неизменной до тех пор, пока неизменна структура материала. Продуктивность структурных представлений в реологии дисперсных систем заметно выше, чем в теории вязкости индивидуальных жидких веществ или истинных растворов. Этим предопределена ведущая роль коллоидов в формировании общих представлений реологии.

В дополнение к приведенной выше формуле Эйнштейна создано большое число ее модификаций с целью расширения диапазона концентраций дисперсной фазы, при которых можно вычислять вязкость взвесей. Чаще всего модифицированные формулы представляют собой степенные ряды по концентрациям  $\phi$  с очень разной у различных авторов величиной коэффициентов при высших степенях концентрации. В обобщенном виде формула имеет вид

$$\mu = \mu_0(1 + \alpha\phi + k_1(\alpha\phi)^2 + k_2(\alpha\phi)^3 + \dots), \quad (13)$$

где  $k_1, k_2$  — коэффициенты порядка единицы, значение которых различно у разных авторов. При оценочных вычислениях, не делая грубой ошибки, их можно считать равными единице. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что при конечном числе членов ряда эта формула в любом варианте не может дать значение вязкости, равное бесконечности, которое, естественно, должно получаться при концентрации твердой дисперсной фазы  $\phi = 1$ .

Из других форм привлекательно своей простотой уравнение Бринкмена

$$\mu = \frac{\mu_0}{(1 - \phi)^\alpha}, \quad (14)$$

которое также выведено на основе уравнения Эйнштейна и дает очевидный результат:  $\mu = \infty$  при  $\phi = 1$ , т.е. при переходе к монолитному твердому веществу.

В заключение обсудим еще один вопрос, остающийся пока дискуссионным, — о связи вязкости жидкости с ее поверхностным натяжением. По мнению эксперта SEED Бернда Эггена, вязкость и поверхностное натяжение — абсолютно независимые величины: вязкость — это динамическое явление (поперечные силы), а поверхностное натяжение — это статическая величина (силы взаимодействия поверхностей).

Однако в ряде работ связь вязкости жидкости с ее поверхностным натяжением определена как экспериментально, так и теоретически.

Если мы обратимся к полученной нами формуле типа (3), то нетрудно получить, учитывая, что  $G^0 = \sigma S$ , следующее уравнение связи вязкости жидкости с ее поверхностным натяжением:

$$v = \frac{J}{\sigma}, \quad (15)$$

где  $J$  — постоянная жидкости при данных термодинамических условиях.

По мнению эксперта SEED Бернда Эггена, «ртуть обладает довольно небольшой вязкостью и довольно высоким уровнем поверхностного натяжения». Именно такой результат следует из полученной нами формулы (15). Сказанное иллюстрирует рисунок 5.

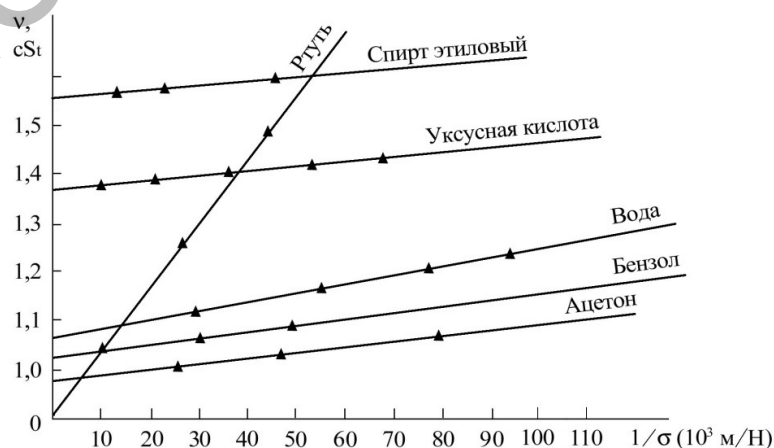


Рис. 5. Иллюстрация формулы (5) для некоторых жидкостей

## Заклучение

Мы затронули лишь небольшую часть вопросов из сложной проблемы вязкости растворов, но в рамках нашей модели нет неопределенных параметров и все полученные соотношения допускают экспериментальную проверку.

## References

1. *Frenkel Y.I.* Kinetically theory of liquid. — L.: Science, 1975. — 346 p.
2. *Fisher I.Z.* Statistically theory of liquid. — M.: Science, 1961. — 268 p.

УДК 532.6:546.22

## Поверхностное натяжение нанокристаллов

### Superficial tension of nanocrystals

Юров В.М.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: exciton@list.ru)*

Нанокристалдардың беттік керілуі жөніндегі теориялық жұмыстарға шолу жасалды. Оны эксперименталдық анықтаудың тәсілдері ұсынылды. Бұл тәсілдердің негізінде нанокристалдың физикалық қасиеттерінің оның кері өлшемдерімен байланысы ескерілді. Қатты және сұйық күйлердің беттік керілуінің шамалары салыстырылды. Русановтың тұрақтысының физикалық мағынасы анықталды.

The review of theoretical representations about a superficial tension of nanocrystals is given. The ways of its experimental definition are offered. At the heart of these ways dependence of physical properties of nanocrystals from its return size lays. Comparison of sizes of a superficial tension in firm and liquid phases is spent. The physical sense of a constant of Rusanov is defined.

## Введение

Роль поверхности в свойствах нанокристаллов оказывается настолько существенной, что эти свойства могут принципиально отличаться от соответствующих объемных свойств.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью модификации и изменением свойств материалов при переходе их к нанокристаллическому состоянию.

Основы термодинамики криволинейных границ раздела были заложены еще Дж. Гиббсом [1]. Затем Р. Толмен и его последователи свели эту проблему к учету размерной зависимости поверхностного натяжения (см., напр., [2]).

В 1949 г. Р. Толмен вывел свое известное уравнение для поверхностного натяжения  $\sigma$

$$\sigma / \sigma_{\infty} = (1 + 2\delta / R_s)^{-1}, \quad (1)$$

здесь  $\sigma_{\infty}$  — поверхностное натяжение для плоской поверхности;  $R_s$  — радиус поверхности натяжения;  $\delta > 0$  — расстояние между эквивалентной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения для плоской границы.

Порядок величины параметра  $\delta$ , называемого толменовской длиной, или постоянной Толмена, должен быть сравним с эффективным молекулярным диаметром  $a$ .

При  $R \gg \delta$  формула Толмена может быть переписана в виде

$$\sigma / \sigma_{\infty} = 1 - 2\delta / R. \quad (2)$$

Таким образом, подход Толмена сводится к учету поправки на кривизну поверхности к макроскопическому значению поверхностного натяжения  $\sigma_{\infty}$ . Случай, когда  $R$  и  $\delta$  имеют один порядок Толменом, не рассматривался, он был рассмотрен в [3].