

УДК 541.133

АНАЛИЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ

© 2004 г. В.А. Шапошник

Воронежский государственный университет

На основе броуновской теории и гипотезы о трансляции энергии в жидкостях низкочастотными фононами внутримолекулярных колебаний рассчитана температурная вязкость воды, которая в статье сравнивается с известными экспериментальными значениями и хорошо с ними согласуется.

Вязкость или внутреннее трение является важным свойством вещества, характеризующее его сопротивление течению или деформации при воздействии внешних сил. Силой, вызывающей вязкое течение F_{ij} , является напряжение сдвига, определяемое условием

$$F_{xy} = F_{yx} = \eta \operatorname{div} \vec{v}, \quad (1)$$

где $\operatorname{div} \vec{v}$ — дивергенция скорости движения жидкости, η — коэффициент вязкости, представляющий собой напряжение, отнесенное к единице площади, которое передается от каждого слоя жидкости к соседнему слою при дивергенции скорости, равной единице. При ламинарном движении уравнение (1) упрощается до выражения

$$F_{xy} = \eta \frac{\partial \vec{v}_x}{\partial y} \quad (2)$$

В процессе вязкого течения молекулы переходят из одного временного положения равновесия в другое в направлении действия тангенциальной силы, поэтому механизм вязкости аналогичен самодиффузии. Сходство между ними заключается в том, что оба процесса определяются подвижностью молекул. Разница между самодиффузией и вязким течением состоит в том, что самодиффузия возникает в результате действия тепловых флуктуаций и представляет собой марковский процесс случайного блуждания, а при вязком течении на стохастический процесс накладывается градиент давления в качестве движущей силы [1].

Теория вязкости была развита А. Эйнштейном при создании теории броуновского движения [2]. Из решения Стокса уравнения переноса импульса для силы сопротивления F , действующей на движущийся равномерно и прямолинейно шар, имеем

$$F = 6 \pi r \eta V, \quad (3)$$

где r — радиус шара, V — скорость движения шара. Отсюда для подвижности u было получено соотношение

$$u_i = \frac{V}{F} = \frac{1}{6 \pi r_i \eta}. \quad (4)$$

Используя уравнение, связывающее коэффициент самодиффузии и подвижность (уравнение Нернста-Эйнштейна)

$$D = k T u, \quad (5)$$

k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, было получено

$$D = \frac{k T}{6 \pi r \eta}. \quad (6)$$

Это уравнение дает возможность приближенной оценки коэффициента самодиффузии, если известен радиус гидратированного иона или молекулы, а также вязкость. Если возникает необходимость расчета вязкости или интерпретации механизма переноса, то уравнение (6) получает вид

$$\eta = \frac{k T}{6 \pi r D}. \quad (7)$$

Для коэффициента самодиффузии в теории броуновского движения Эйнштейна было получено [2]

$$D = \frac{\delta^2}{2 t}, \quad (8)$$

где δ — расстояние, пройденное частицей, t — время нахождения частицы на дне потенциальной ямы. Зависимость времени пребывания частицы в потенциальной яме от температуры имеет вид [3]

$$t = t_0 \exp \frac{E}{k T}, \quad (9)$$

где t_0 — время единичного колебания частицы в потенциальной яме, E — энергия, необходимая для выхода из потенциальной ямы. В результате выражение для коэффициента диффузии получает вид,

$$D = \frac{\delta^2}{2 t_0} \exp \left(- \frac{E}{k T} \right). \quad (10)$$

Это уравнение имеет множитель 2 для одномерного броуновского движения. Для трехмерного процесса в уравнение (10) в знаменатель записывают не 2, а 6 [3]. Из уравнений (7) и (10) для вязкости имеем

$$\eta = \frac{k T t_0}{3 \pi r \delta^2} \exp \frac{E}{k T}. \quad (11)$$

Уравнение (11) отличается от записанного Френкелем для трехмерного процесса коэффициентом 3 [3, с. 227, уравнение 6а]. Однако в цитированной работе утверждается, что экспериментальные значения в 100-1000 раз меньше теоретических. Рассмотрим величины, которые Френкель использовал для расчета. Для интервала 300- 800 К он приводит энергии выхода из потенциальной ямы в интервале 10 -40 кДж/моль, но использует для стандартных состояний нижнюю величину и принимает, что $E \approx 4 kT$. Полученные в работе [4] экспериментальные величины энергий активации вязкого течения, самодиффузии воды и диэлектрической релаксации имели одну и ту же величину 4.6 ккал/моль (19.3 кДж/моль), указывающую на общность механизма. Использование этой величины как экспоненты принципиально меняет рассчитанные значения вязкости.

Теперь обратим внимание на то, что разрыв водородной связи происходит при возбуждении минимального энергетического уровня внутримолекулярных колебаний воды. Им является переход с фундаментального уровня на первый энергетический уровень деформационных колебаний воды [5]

$$E(0, 0, 0) \rightarrow E^*(0, 1, 0). \quad (12)$$

Энергия перехода может быть рассчитана по уравнению Планка

$$E = h \nu \sigma, \quad (13)$$

в котором h — постоянная Планка, ν — скорость света, σ — волновое число колебаний. В частности, волновое число димера 1620 см^{-1} дает энергию возбуждения фонона 19.3 кДж / моль равную экспериментальной энергии активации вязкого течения и самодиффузии воды [4]. Кроме того, приняв гипотезу о возбуждении фонона деформационных колебаний воды при элементарном транспортном акте, мы получаем возможность рассчитать время единичного колебания по уравнению

$$t_0 = \frac{1}{\nu \sigma_2}, \quad (14)$$

где σ_2 волновое число деформационных колебаний. Расчет дает $2 \cdot 10^{-14} \text{ с}$, что также значительно отличается от приближенного значения 10^{-13} с в работе [3]. Радиус молекулы воды $1.74 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ [6] Расстояние, пройденное при элементарном акте (длина активированного скачка) следует из модели О.Я. Самойлова [7], который допускал, что внутри каркаса связанных молекул воды находятся молекулы, не связанные водородной связью с соседними (ν — молекулы или гидрофобные молекулы). Этому состоянию соответствует повышенная радиальная плотность с максимумом 0.35 нм. В связи с этим будем рассматривать элементарный транспортный

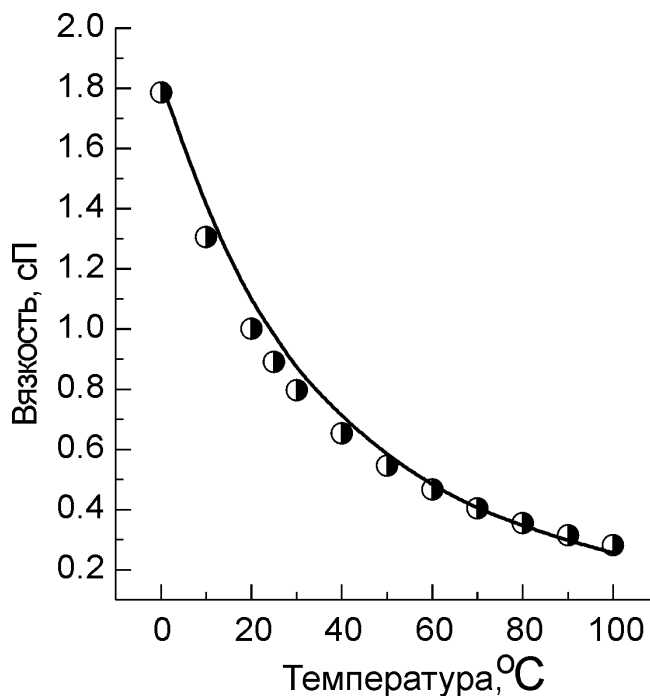


Рис. 1. Температурная зависимость вязкости воды. Точки показывают экспериментальные значения [6], кривая рассчитана по уравнению (11).

процесс как разрыв водородной связи в ассоциированной структуре с последующим переходом молекул в пустоты, движение в которых не требует преодоления потенциального барьера. Таким образом $\delta = 3.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Подставляя найденные величины в уравнение (11), рассчитываем коэффициенты вязкости, значения которых на рис. 1 сравниваются с экспериментальными, взятыми из [6]. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений с помощью критерия χ^2 [8]

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{calc}})^2}{\eta_{\text{calc}}} \quad (14)$$

дает вероятность согласования теории с экспериментом, превышающее величину 0.99, что означает их достоверное согласование.

Теория может быть распространена на более широкий круг жидкостей, однако только для воды в настоящее время существуют надежные микроскопические характеристики, позволяющие проводить неэмпирические расчеты вязкости.

ВЫВОДЫ

1. На основании теории броуновского движения было получено уравнение, которое позволяет рассчитывать коэффициенты вязкости по известной длине активированного скачка, энергии активации, радиусу молекулы и времени единичного колебания молекулы в потенциальной яме.
2. Величины энергии активации и время единично-

го колебания молекул воды были нами найдены в предположении, что энергия в водной среде транслируется фононами деформационных колебаний. Предлагаемый фононный механизм процесса обусловлен тем, что для трансляции энергии по цепи молекул воды необходимо возбуждение ее внутримолекулярных колебаний. При этом наиболее вероятным является процесс возбуждения наинизших энергетических уровней молекул воды, какими оказываются деформационные внутримолекулярные колебания, имеющие энергию фононов такой же величины, что и экспериментальные энергии активации транспортных процессов в воде – самодиффузии воды, вязкого течения и диэлектрической релаксации. Использование этой гипотезы позволило рассчитать температурную зависимость вязкости воды достоверно согласующуюся с известными экспериментальными значениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
2. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. 3. М.: Наука, 1966.
3. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
4. Wang J.H., Robinson C.V., Edelman I.S. // J.Amer.Chem. Chem. Soc. 1953. V.35. P. 466.
5. Шапошник В.А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 5. С. 638.
6. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963.
7. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
8. Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок. М.: Мир, 1985.