

УДК 541.8

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА
ДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТЯХ****Э.А.ЭЙВАЗОВ, Э.А.МАСИМОВ,
Г.Г.МИРЗОЕВА, А.Б.ИБРАГИМЛИ***Азербайджанский Государственный Педагогический Университет
Бакинский Государственный Университет
aygunibrahimli@yahoo.com*

Анализирована взаимосвязь вязкости и коэффициента самодиффузии в жидкостях и показано, что ни одна существующая модель применительно к жидким металлам несостоятельна. Установлено, что известное соотношение Стокса-Эйнштейна и ему подобные формулы не применимы к жидким металлам

Ключевые слова: вязкость, диффузия, жидкость

Общие положения

Все физические явления, происходящие в макроскопических системах, связаны взаимодействием и характером движения частиц. Это положение универсально и не зависит от того, в каком агрегатном состоянии находится система. При изменении интенсивности взаимодействия физические процессы происходят по иному. Ярким примером сказанному можно привести явление переноса. Так например, согласно кинетической теории динамическая вязкость газов (η) задается выражением [1]:

$$\eta = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \rho = D_0 \cdot \rho \quad \text{или} \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} = D_0, \quad (1)$$

где \bar{v} -средняя скорость, $\bar{\lambda}$ -средняя длина свободного пробега молекул, ρ - плотность газа и D_0 - коэффициент самодиффузии. Как следует из (1), при умеренных значениях параметров состояния кинематическая вязкость (ν) газов практически равна коэффициенту самодиффузии. Если характер движения частиц в жидкостях и газах был бы одинаков, то и для жидкостей имело бы место соотношение $\nu \cong D_0$. Однако, многочисленные эксперименты показывают, что для жидкостей обычно $D_0 \sim 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{сек}$, а $\nu = 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{сек}$, т.е. по величине кинематическая

вязкость на несколько порядков больше коэффициента самодиффузии. Отсюда можно заключить, что передача импульса в жидкостях осуществляется не только движением самой частицы, но является также результатом силового взаимодействия с окружающими ее частицами. Внутреннее строение молекул существенно не изменяется при изменении агрегатного состояния. Внешние условия практически не влияют на строение молекул, по этой причине можно сказать, что зависимость свойства жидкостей от температуры и давления определяется, в основном, изменением самой структуры жидкости.

Экспериментальные данные для жидкостей с простой структурой показывают, что в условиях, далеких от критической точки, в жидкости нет полного беспорядка, а имеются области, в которых молекулы до некоторой степени упорядочены [2]. При таком подходе структура жидкостей до некоторой степени аналогична структуре кристаллов, однако она существует только в небольших областях. Эти области непрерывно возникают и исчезают. Вследствие частого перемещения молекул кристаллоподобно упорядоченные области быстро разрушаются, а вместо них где-то в другом месте возникают новые. Равновесные свойства жидкостей определяются усредненными по времени величинами, поэтому хотя перескоки молекул и не очень сильно влияют на эти свойства, однако при рассмотрении явлений переноса их необходимо учесть.

В процессе вязкого течения молекулы жидкости переходят из одного равновесного состояния в другое в направлении действия тангенциальной силы, поэтому механизм вязкости в какой-то степени подобен самодиффузии. Оба процесса связаны с подвижностью молекул. Принципиальной отличительной чертой является то, что самодиффузия возникает в результате тепловых флуктуаций и является процессом случайного блуждания, а при вязком течении на указанный статистический процесс накладывается градиент давления, который играет роль движущей силы [3].

В настоящее время принято считать, что диффузия в жидкостях является результатом многочастичного взаимодействия рассматриваемой частицы с частицами жидкости. По этой причине отсутствует универсальная общепринятая теория диффузии в жидкостях, что не дает возможность выявить некую корреляцию между вязкостью и диффузией.

Наличие силы взаимодействия между частицами плотных реальных газов и жидкостей приводит к зависимости коэффициента самодиффузии от величины этой силы. Эта зависимость задается формулой Нернста–Эйнштейна [4]:

$$D = \mu \cdot kT, \quad (2)$$

здесь μ – подвижность диффундирующей частицы, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Поскольку подвижность, по сути, средняя скорость в единичном силовом поле ($\mu = \bar{v}/\bar{F}$) и средняя

тепловая скорость молекулы $\bar{v} \cong (3kT)^{1/2} \cdot m^{-1/2}$, то из (2) имеем:

$$D \cong A \cdot T^{3/2} \cdot F^{-1}, \quad (3)$$

где $A = (3k^3/m)^{1/2}$ и F – сила, действующая на диффундирующую частицу.

Согласно (3), коэффициент диффузии связан с действующей силой на молекулы (атом), а не на слой жидкости, как это имеет место в случае вязкости.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что применительно к жидкостям вопрос о взаимосвязи D и η остается открытым. Целью настоящей работы является, исходя из разных модельных представлений, рассмотреть возможную корреляцию между коэффициентом диффузии и вязкостью в жидкостях.

Результаты анализов и их обсуждение

При исследовании явлений переноса в жидкостях часто прибегают к **гидродинамической модели**, согласно которой жидкость можно уподобить несжимаемой, сплошной среде. Этот вопрос освещен во многих работах [см. напр. 4-5]. Согласно этой модели если пренебречь взаимодействием между молекулами жидкости и движущуюся молекулу уподобить макроскопическому шариком радиусом r , то под действием силы F шарик будет двигаться со скоростью [5]:

$$v = \frac{F}{6\pi\eta \cdot r} \cdot \frac{1 + 3\eta/(\beta \cdot r)}{1 + 2\eta/(\beta \cdot r)}, \quad (4)$$

где β – коэффициент трения скольжения между сферой и жидкостью, η – динамическая вязкость жидкости. С учетом (2) из (4) имеем:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta \cdot r} \cdot \frac{1 + 3\eta/(\beta \cdot r)}{1 + 2\eta/(\beta \cdot r)} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \frac{\beta r + 3\eta}{\beta r + 2\eta}. \quad (5)$$

При $r \rightarrow 0$ из (5) получим:

$$D \cong \frac{kT}{4\pi\eta \cdot r}. \quad (6)$$

(6) обычно называется **соотношением Стокса–Эйнштейна** для малых частиц. В случае, когда радиус диффундирующей частицы значительно больше радиуса молекулы самой жидкости, тогда $\beta \rightarrow \infty$ и (5) принимает вид:

$$D \cong \frac{kT}{6\pi\eta \cdot r}. \quad (7)$$

Соотношения (6) и (7) имеют лишь ограниченную значимость, так как

жидкость не является континуумом, а состоит из отдельных молекул, т.е. обладает дискретной структурой. Помимо этого, практически во всех случаях размеры диффундирующих молекул того же порядка, что и молекулы матрицы. Далее молекулы не имеют сферической формы: даже наиболее симметричные молекулы могут считаться сферическими лишь приближенно.

Допуская применимость формулы Стокса–Эйнштейна к жидким щелочным металлам и заимствуя ионные радиусы из [6] можно вычислить величину $(D \cdot \eta)$. Соответствующие данные, вычисленные нами по (6) для ряда металлических жидкостей, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Жидкость	$(D \cdot \eta) \cdot 10^{-15} \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{сек}^2}$	Радиус иона, 10^{-11} м [6]	Энергия связи, $\frac{\text{эВ}}{\text{atom}}$ [6]
Литий	$7,97 \cdot T$	9,2	1,58
Натрий	$7,63 \cdot T$	9,6	1,13
Калий	$6,11 \cdot T$	2	0,95
Рубидий	$5,31 \cdot T$	3,8	0,89
Цезий	$4,73 \cdot T$	15,5	0,81

Как следует из таблицы, при переходе от *Na* к *Cs* (при одинаковой температуре) произведение $(D \cdot \eta)$ уменьшается. Так как при этом энергия связи также уменьшается, то определяющим при уменьшении, вероятно, является убыль η , ибо вязкость более чувствительна к межмолекулярному взаимодействию, чем самодиффузия.

Обратная пропорциональность между *D* и η в соответствии с (6), качественно разумна, однако количественно эту связь однозначно предсказать, на наш взгляд, невозможно, т.к. если принято, что диффузия в жидкостях всегда является активационным процессом, то относительно природы вязкости существуют различные (иногда, противоречивые) подходы [7,8]. Следует отметить, что в случае когда радиус диффундирующей частицы несравненно больше чем радиус молекулы жидкости, как это полагается в модели Стокса–Эйнштейна, диффузия носит неактивационный характер и осуществляется благодаря прилипанию молекулы жидкости к поверхности частицы. Поэтому очевидно, что применимость гидродинамической модели к самодиффузии в жидких щелочных металлах не имеет смысла. Если даже полагать, что диффузия и вязкость являются активированными процессами, то в принципе, они должны характеризоваться разной энергией активации, т.к. диффузия связана с флуктуацией

энергии, а в возникновении вязкости определенную роль играют и силы взаимодействия между молекулами. В активационных моделях температурную зависимость коэффициентов диффузии и вязкости обычно описывают следующими выражениями [7]:

$$D = D_0 \cdot \exp(-\Delta E_D/RT) \quad (8)$$

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(\Delta E_\eta/RT), \quad (9)$$

где ΔE_D и ΔE_η – энергии активации диффузии и вязкости соответственно.

В зависимости от принятой модели энергии активации ΔE_D и ΔE_η будут иметь определенный физический смысл или окажутся лишь «эффективными» параметрами.

Если соотношение (6) имеет место, то между ΔE_D и ΔE_η должна быть определенная связь. Действительно, логарифмируя (7) и дифференцируя его по T^{-1} , получим:

$$\Delta E_D = \Delta E_\eta + RT. \quad (10)$$

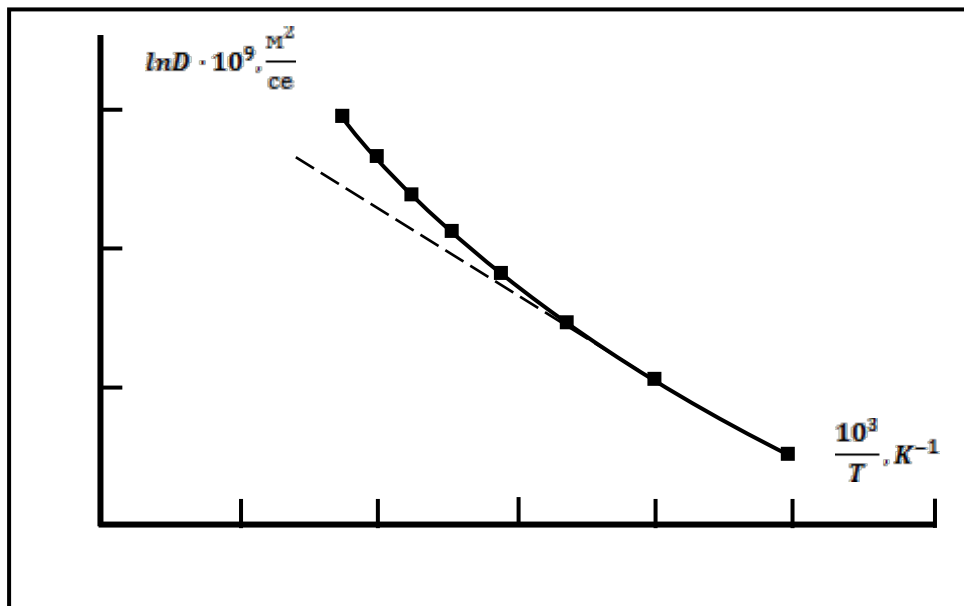
Анализ экспериментальных данных показывает, что соотношение (10) не выполняется (см. таб.2).

Таблица 2

Жидкий металл	$\Delta E_D, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ [6]	$\Delta E_\eta, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ [6]	$\Delta E_D/\Delta E_\eta$
Na	2430	1250	1,944
K	2250	1200	1,875
Cu	9710	3700	2,624
Rb	4450	2350	1,894
Sn	2700	1300	2,077

Это свидетельствует о том, что модель, приводящая к соотношению Стокса–Эйнштейна, может быть использована лишь для оценки порядка величины коэффициента самодиффузии.

На рис.1 в качестве примера приведена температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого натрия, вычисленная по формуле Стокса-Эйнштейна с использованием экспериментальных данных по динамической вязкости. Как видно, экспоненциальная зависимость (линейный участок) выполняется лишь при более высоких температурах, а в низкотемпературной области имеет место существенное отклонение от линейности. Такая зависимость имеет место и для других, исследованных нами, жидких щелочных металлов.



Na

Сказанное, в частности, свидетельствует о несостоятельности гидродинамической модели и, следовательно, формулы Стокса-Эйнштейна, применительно к жидким металлам.

Связь между коэффициентом диффузии и вязкостью получена также исходя из квазикристаллической модели жидкости [7]. Согласно [7], искомая связь имеет следующий вид:

$$D = kT / 22,6\eta \cdot r . \quad (11)$$

Вопрос о взаимосвязи диффузии и вязкости был рассмотрен также Эйрингом и др. [9], где авторы полагали, что профиль потенциальной энергии вдоль пути диффузии задается периодической функцией. Это означает, что соседние структурные единицы (атомы, молекулы, ионы и т.д.) отделены друг от друга потенциальным барьером, высота которого является мерой энергии активации. Полагая, что в трех взаимно перпендикулярных направлениях период и высота потенциальных барьеров одинаковы, в [9] установлена связь между D и η в следующем виде:

$$D = \frac{10^{-21}T}{2\eta \cdot r} , \frac{\text{м}^2}{\text{сек}} . \quad (12)$$

(12) дает худшее согласие с экспериментом, чем формула Стокса-Эйнштейна (7). Основной причиной этому является то, что уравнения вязкого течения по теории Эйринга не содержат величин, связанных с потен-

циальным полем молекул и структурой жидкости. Чтобы применять эту теорию в конкретных случаях, необходимо ввести эмпирические множители, учитывающие эти факторы. Обобщая вышесказанные связь между D и η можно написать как:

$$D = \gamma \frac{T}{\eta \cdot r} . \quad (13)$$

Здесь γ – числовой множитель, зависящий от применяемой модели. Для чистых металлов в качестве наилучшего приближения в [8] предложена формула

$$D = 10^{-21} \frac{T}{\eta \cdot r} \frac{M^2}{\text{век}} . \quad (14)$$

Таким образом, вышеизложенные свидетельствуют о том, что связь между вязкостью и коэффициентом диффузии не может быть задана формулой Стокса–Эйнштейна или другими схожими аналитическими выражениями. Причиной этому, по всей вероятности, является то, что в жидкостях механизм диффузии и вязкости не одинаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резибуа Пьер, де Ленер А. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов. М., 1989, 430 с.
2. Henshaw D.G. Phys.Rew. 1964, 105, 976, p. 125-201
3. Hansen I.P., Makdonald Y.R. Theory of Simple Liquids (London Academic Press), 2003, 287 p.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика, М., 2009, 450 с.
5. Эрдеи -Груз Т.. Явления переноса в водных растворах. М., 1976, 560 с.
6. Таблицы физических величин. Справочник под ред. акад. И.К.Кикоина. М., 1976.
7. Берд Р., Стюарт В., Маутфут Е. Явления переноса. М., 1994, 360 с.
8. Эйвазов Э.А., Масимов Э.А., Ибрагимли А.В. Вестник Бакинского Университета. 2014, №3, с.93-100.
9. Saxton H.J., Sherli O.D., Trans. American.Soc. Metals. 1982, 55, 826, p. 219-225
10. Moro R.M., Statistical Mechanical Theorics Transport Prozesses, London, 1967, 418 p.

MAYELƏRDƏ DIFFUZIYA ƏMSALI İLƏ ÖZLÜLÜK ARASINDA QARŞILIQLI TƏSİR

E.Ə.EYVAZOV, E.Ə.MƏSİMOV, G.Q.MİRZƏYEVA, A.B.İBRAHİMLİ

XÜLASƏ

Müxtəlif modellərə əsasən mayelərdə dinamik özlülüklə öz-özünə diffuziya əmsalı arasında qarşılıqlı əlaqə təhlil edilmişdir. Göstərilmişdir ki, maye metallara tətbiq baxımından mövcud modellərin heç biri təcrübi nəticələrlə qaneedici uzlaşmır. Hesab edilir ki, bu uyğunsuzluğun səbəbi mayelərdə diffuziya və özlülük hadisələrinin fərqli mexanizmlə baş verməsidir.

Açar sözlər: özlülük, diffuziya, maye.

**INTERINFLUENCE BETWEEN DIFFUSION COEFFICIENT
AND VISCOSITY IN THE FLUIDS**

E.A.EYVAZOV, E.A.MASIMOV, G.G.MIRZAYEVA, A.B.IBRAHIMLI

SUMMARY

Interinfluence between dynamic viscosity and diffusion coefficient has been analyzed according to various models. It has been shown that from the point of application to the liquid metals none of the existing models conforms to the practical result. It is considered that the reason of this incongruity is the occurrence of diffusion and viscosity in the fluids differently.

Key words: viscosity, diffusion, liquid.

Поступила в редакцию: 15.10.2015 г.

Подписано к печати: 12.02.2016 г.