

УДК 532.13

## Модель неустойчивых локальных структур полярных и ассоциированных жидкостей

О.В. Мартынов

*Представлена модель неустойчивых локальных структур полярных и ассоциированных жидкостей. Получены для этих жидкостей зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры.*

PACS: 61.20.Gy

*Ключевые слова:* полярная жидкость, ассоциированная жидкость, структура жидкости, модель жидкого состояния, температурная зависимость коэффициента сдвиговой вязкости.

### Введение

Описание жидкого состояния является сложной и многогранной задачей. Это, в первую очередь, обусловлено большим многообразием типов жидкостей, существенно отличающихся по физическим свойствам. Разработка единой теории полно и однозначно описывающей всевозможные свойства жидкостей является одним из перспективных направлений в современной физике. Для решения такой глобальной задачи требуется, прежде всего, создать модель, описывающую ньютоновские жидкости. Модель неустойчивых локальных структур (НЛС), разработанная для неполярных жидкостей [1], позволяет на молекулярном уровне описать реалогические характеристики этих жидкостей в широком интервале температур и давлений [2–4]. Однако применение этой модели для других типов ньютоновских жидкостей требует существенной её корректировки.

Целью данной работы является создание модели неустойчивых локальных структур для полярных и ассоциированных жидкостей.

### Основы модели

Основным положением модели является то, что жидкость состоит из неустойчивых локальных

структур, периодически разрушающихся и образующихся вновь, и неупорядоченного массива молекул. Структуры с наибольшим временем устойчивости названы элементарными ячейками. Для неполярной жидкости молекулы в элементарной ячейке удерживаются ван-дер-ваальсовскими силами, а также дисперсионным и индукционным притяжением молекул.

### Модель НЛС полярных жидкостей

В полярной жидкости кроме сил межмолекулярного взаимодействия необходимо учитывать ориентационные силы диполь-дипольного взаимодействия. Это приводит к тому, что в элементарной ячейке должно существенную роль играть не только взаимное расположение молекул, но и их взаимная ориентация. В программно-имитационной модели, основанной на модели НЛС [5], было показано, что начальная ориентация молекул не играет существенной роли для времени устойчивости ячейки, а диполь-дипольное взаимодействие несколько (на 10–30 %) уменьшает это время. Это обусловлено тем, что ориентация молекулы быстро меняется при движении в ячейке и влияние диполь-дипольного взаимодействия за счёт этого, в среднем, становится минимальным. Таким образом, зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости  $\eta_s$  от температуры  $T$  в случае неполярной жидкости [2] применимы и для полярных жидкостей с учётом введения поправки на уменьшение среднего времени устойчивости. Можно предположить, что уменьшение времени устойчивости обусловлено уменьшением средней энергии активации ячейки [2] за счёт диполь-дипольного взаимодействия:

Мартынов Олег Владимирович, доцент.  
Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярёва.  
Россия, 601910, г. Ковроа, ул. Маяковского, 19.  
Тел.: 4923255226. E-mail: gleool@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20 декабря 2012 г.

© Мартынов О.В., 2013

$$\begin{aligned} \Delta E_{ap} &= \chi \Delta E_{anp} = \chi \frac{5f\delta^2}{9} = \\ &= \frac{6,3f\chi\sigma^2(T - T_{cr})^{2/3}}{9} \end{aligned}$$

где  $\Delta E_{ap}$  – энергия активации полярной молекулы,  $\Delta E_{anp}$  – энергия активации неполярной молекулы,  $\chi$  – коэффициент, обуславливающий уменьшение средней энергии активации за счёт диполь-дипольного взаимодействия,  $\alpha$  – коэффициент температурного расширения жидкости,  $\delta$  – расстояние между равновесными положениями молекул в ячейке,  $\sigma$  – постоянная потенциала Леннард-Джонса, определяющая ноль потенциала,  $f$  – коэффициент сдвиговой упругости молекул ячейки в пределах слоя,  $T_{cr}$  – температура кристаллизации.

Тогда зависимость динамического коэффициента вязкости от температуры примет следующий вид:

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{fM^{1/2}(1 + \alpha(T - T_{cr}))^{2/3}}{187(\pi RT)^{1/2}} \times \\ &\times \exp\left(-\frac{6,3f\chi\sigma^2(1 + \alpha(T - T_{cr}))^{2/3}}{9kT}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса молекул,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана.

Проверка выведенной температурной зависимости осуществлялась следующим образом: по известным экспериментальным данным зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры по двум значениям (как правило, крайним) были получены неизвестные величины  $f$  и  $D = \chi\sigma^2$ . Для этой же жидкости из (1) рассчитывалось значение  $\eta_s$  для остальных точек. Было получено полное совпадение рассчитанных и экспериментальных данных. Проверка соответствия проводилась для двух полярных жидкостей – ацетона и толуола [6]. Результаты рассчитанных и экспериментальных значений  $\eta_s$  приведены на рис. 1 и рис. 2. Однако получение по зависимости постоянной  $\sigma$  в этом случае усложняется, так как появляется ещё одна неизвестная величина  $\chi$ .

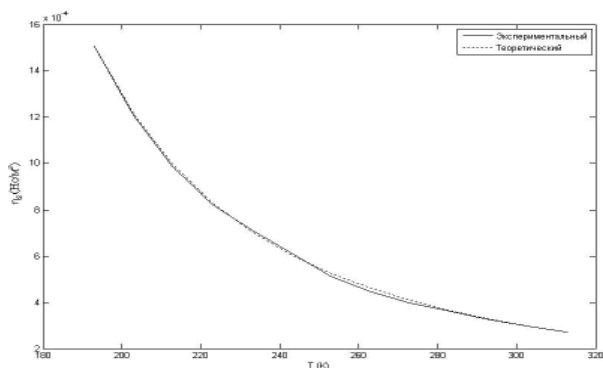


Рис.1 Зависимость динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры для ацетона.

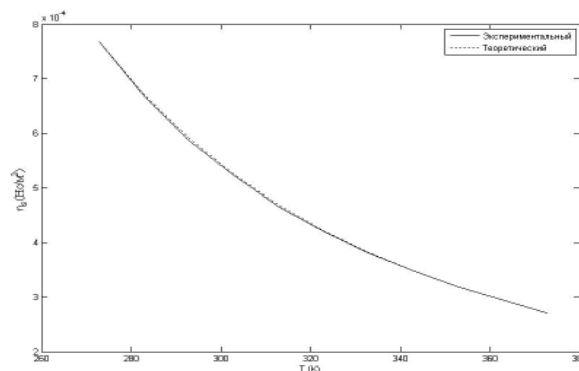


Рис.2 Зависимость динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры для толуола.

### Модель НЛС ассоциативных жидкостей

Ещё одним важным фактором, существенно влияющим на конфигурацию элементарных ячеек, является наличие водородных связей. В случае, когда число молекул, образующих водородные связи, соизмеримо с общим числом молекул, структура жидкости существенно усложняется. Так, для воды существует две группы моделей: смешанные (кластерные) и непрерывные (клатратные). В первой группе вода рассматривается как смесь различных ассоциатов (мономеров, димеров, малых кластеров и т.д.) из молекул, связанных водородными связями, и молекул, в таких связях не участвующих [7]. Модели второй группы трактуют её скорее как «полимер» с флуктуирующей во времени структурой. Его строение определяет непрерывная трёхмерная сетка водородных связей (каркас), различающихся своими параметрами, при этом содержащая пустоты, в которых размещаются молекулы, не образующие связей с молекулами каркаса [8].

Возникает важный вопрос: применима ли в таких сложных структурах модель НЛС? Однозначного ответа дать нельзя, однако, по крайней мере, в рамках первой группы моделей, вполне логично предположить, что в жидкостях, наряду с ассоциатами, образуются элементарные ячейки, хотя они и имеют ряд особенностей. Одна из особенностей такой ячейки состоит в том, что она образована не молекулами, а динамически изменяющимися ассоциатами, которые взаимодействуют между собой ван-дер-ваальсовскими силами. Характер такого взаимодействия гораздо сложнее, чем между простыми молекулами, тем не менее, их базовые свойства подобны, что и приводит к возможности образования элементарных ячеек. Для описания такого построения элементарной ячей-

ки требуется рассмотреть ван-дер-ваальсового взаимодействия между ассоциатами. В первом приближении такое взаимодействие можно описать потенциалом Леннарда-Джонса, причём суммарный потенциал ассоциата определяется как сумма потенциалов от каждой молекулы, его образующей [9]. Существенным отличием взаимодействия между ассоциатами является то, что их структура динамически изменяется за время, соизмеримое со временем устойчивости ячейки. Это обусловлено тем, что за время устойчивости возможно либо разрушение водородной связи, либо возникновение новой, так как среднее время жизни водородной связи (несколько пикосекунд [10]) соизмеримо со средним временем колебания ассоциатов в ячейке [2]. Такая особенность приводит к тому, что постоянные потенциала Леннарда-Джонса парного взаимодействия ассоциатов в пределах ячейки за время её устойчивости могут изменяться. Кроме того, на это также влияет изменение их ориентации относительно центра ячейки. При рассмотрении большого ансамбля ячеек постоянные Леннарда-Джонса определяются как некоторые усреднённые параметры, характеризующие в целом парное взаимодействие ассоциатов в пределах ячейки. Таким образом, в формуле (1) параметр  $\sigma = \langle \sigma \rangle$  характеризует усреднённое по всем ассоциатам нулевое значение потенциала взаимодействия. Это не приведёт к существенному искажению самой зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры.

Ещё одна особенность элементарной ячейки таких жидкостей состоит в том, что молярная масса ассоциатов, её образующих, определяется как произведение молярной массы молекулы, из которых состоит ассоциат, на среднее число этих молекул ( $\langle N_m \rangle$ ) в нём. В первом приближении, можно предположить, что достаточно далеко от точек фазового перехода зависимость этого значения от температуры слабая, и её можно не учитывать. Таким образом, зависимость динамического коэффициента сдвиговой вязкости для сильно ассоциированных жидкостей определяется как:

$$\eta_s = \frac{f \langle N_m \rangle M_0^{1/2} (1 + \alpha(T - T_{cr}))^{2/3}}{187(\pi RT)^{1/2}} \times \exp\left(\frac{6,3 f \lambda \langle \sigma \rangle^2 (1 + \alpha(T - T_{cr}))^{2/3}}{9 kT}\right) \quad (2)$$

где  $M_0$  – молярная масса молекулы образующей ассоциат.

Проверка выведенной температурной зависимости осуществлялась аналогично полярным жидкостям, т.е. по известным экспериментальным данным зависимости динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры по двум значениям (как правило, крайним) были получены неизвестные величины  $C = f \langle N_m \rangle^{1/2}$  и  $D = \chi \sigma^2$ . Для этой же жидкости из (2) рассчитывалось значение  $\eta_s$  для остальных точек. Проверка соответствия проводилась для воды [6]. Результаты рассчитанных и экспериментальных значений  $\eta_s$  приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, теоретические и экспериментальные данные достаточно хорошо совпадают. Небольшое отклонение можно объяснить неучтённой зависимостью  $\langle N_m \rangle$  от температуры.

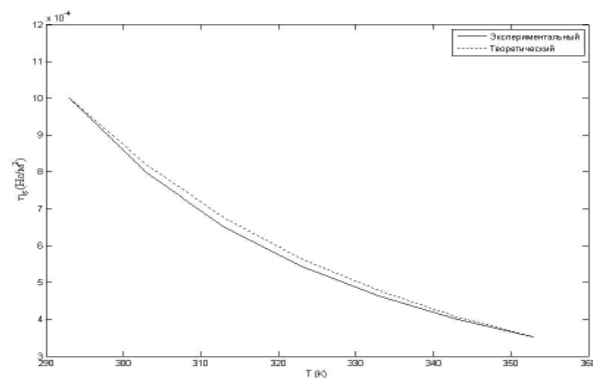


Рис.3 Зависимость динамического коэффициента сдвиговой вязкости от температуры для воды.

### Заключение

Модель, основанная на ячеистой структуре полярных и ассоциативных жидкостей, позволяет объяснить и описать реологические характеристики этих жидкостей. Кроме того, появляется возможность в рамках первой группы моделей, решить вопрос описания спектров комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения [11] ассоциативных жидкостей, что ранее удавалось только в рамках второй группы моделей [12, 13].

### Литература

1. Мартынов О.В., Тетерин Е.П. // Прикладная физика. 1999. № 4. С. 12.
2. Мартынов О.В., Тетерин Е.П. // Прикладная физика. 2004. № 6. С. 17.
3. Мартынов О.В., Тетерин Е.П. // Прикладная физика. 2006. № 6. С. 23
4. Мартынов О. Модель неустойчивых локальных структур неполярных жидкостей. Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG

5. Иванова М.С., Мартынов О.В. // Математическое моделирование. 2011. Т. 23. № 5. С. 105
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. - М.: Наука, 1972
7. Röntgen W.C. // Ann. Phys. Chem. N.F. 1891. V. XLV. P. 91
8. Bernal J.D., Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 515
9. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М. 10. ISSN 0136-5835. Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 1. Transactions TSTU. С. 118
11. Мартынов О.В., Тетерин Е.П. // Прикладная физика. 2008. № 2. С. 12
12. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1988. V. 85. P. 117
13. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Molecular Physics. 2004. V. 102. P. 1407

## Unstable local structure model of polar and associated Liquids

O.V. Martynov

V.A. Degtyaryov Kovrov State Technological Academy  
19 Mayakovskogo str., Kovrov, 601910, Russia  
E-mail: gleool@mail.ru

***The unstable local structure model of polar and associated liquids is presented. The dependence of dynamic shear-viscosity coefficient on temperature is obtained for those liquids.***

PACS: 61.20.Gy

***Keywords:*** polar liquid, associated liquid, liquid structure, liquid state model, dependence of dynamic shear-viscosity coefficient on temperature.

Bibliography – 13 references

*Received December 20, 2012*