

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
Федеральное агентство по образованию

---

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА  
имени И.М. ГУБКИНА,  
ка ф е д р а    ф и з и к и

---

Посвящается 75-летию РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина

*И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев*

# **МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ И ГАЗА**

**ЧАСТЬ 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.**

*Под редакцией проф. В.Б. Нагаева.*

МОСКВА, 2005

УДК 53

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. Часть 1. Основные понятия. - М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2005. – 59 с.

Под редакцией проф. В.Б. Нагаева.

Методическое пособие по курсу молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. Одним из важных свойств газов и жидкостей является вязкость, учет которой необходим при добыче, транспорте и переработке газа, газового конденсата и нефти. Интенсивное развитие технологий добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья требует хорошего знания представлений о вязкости. В пособии представлены теоретические основы вязкого течения жидкостей и газов.

Рецензент: доц. А.И. Светличный.

© РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. ГУБКИНА, 2005

## ПРЕДИСЛОВИЕ.

Разработка старых и освоение новых нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений в нашей стране и за рубежом требует решения все более сложных научных, технических и экономических задач. Комплексный подход к проблемам нефтяной и газовой отрасли показывает необходимость более серьезной проработки широкого круга вопросов, касающихся свойств жидкостей и газов. Одним из важных параметров жидкостей и газов является вязкость, учет которой необходим при добыче, транспорте и переработке газа, газоконденсата и нефти. Реальные среды, с которыми приходится сталкиваться на производстве, обычно бывают многокомпонентными, многофазными и дисперсными, т.е. представляют собой системы, состоящие как минимум из двух фаз, при этом одна из фаз раздроблена и распределена в другой. Вязкость таких дисперсных систем зависит от соотношения фаз, скорости течения, степени дисперсности и многих других параметров. Изучением сопротивления перемещению (вязкости - коэффициента внутреннего трения) и деформации вещества занимается наука - реология, методы которой получают широкое распространение, как в исследовательской деятельности, так и на производстве при решении технологических задач.

При добыче и транспорте нефти, в связи со значительным обводнением месторождений, все чаще приходится иметь дело не с чистым углеводородным сырьем, а с его смесью с водой, обычно в виде эмульсий, вязкость которых может сильно меняться в технологическом процессе. Разработка газовых и газоконденсатных месторождений и перекачка нестабильных углеводородных систем требует определения вязкости таких дисперсных сред, как жидкость в газе (аэрозоли) или газ в жидкости (газовая эмульсия). В последнее время начинается разработка месторождений высоковязких нефтей, среди которых часто встречаются нефти с неньютоновским поведением. Неньютоновская

зависимость вязкости от скорости течения накладывает определенные требования на транспортировку таких нефтей. При использовании методов повышения углеводородоотдачи пластов все чаще в качестве вытесняющей жидкости используют мицеллярные растворы, различные эмульсии или полимерные составы. Поведение таких жидкостей при течении может быть достаточно сложным, а для эффективного контроля и управления процессами заводнения необходимо знание вязкостных характеристик этих систем.

Интенсивное развитие технологии добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья требует расширения представлений о вязкости. В данном методическом пособии использованы материалы лекций, читаемых авторами студентам факультета разработки нефтяных и газовых месторождений РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 070600.02 «Физические процессы горного и нефтегазового производства» по направлению 650600 «Горное дело», а также для магистрантов программы 553609 «Физика пластовых флюидов», направления 553600 «Нефтегазовое дело».

## РАЗДЕЛ 1. ВЯЗКОСТЬ И РЕОЛОГИЯ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ.

Ньютон пришел к изучению течения жидкостей, пытаясь моделировать движение планет Солнечной системы посредством вращения цилиндра, изображавшего солнце, в воде. В своих наблюдениях он установил, что если поддерживать вращение цилиндра, то оно постепенно передастся всей массе жидкости, а результаты его наблюдений были подробно отражены в трактате «О круговом движении в жидкостях» (1687 г.). Рассматривая эти явления, доступные непосредственному наблюдению, Ньютон приписывал их «недостатку скольжения» между частицами жидкости и использовал термин «*atritus*», т.е. трение. Впоследствии для описания подобных свойств жидкостей стали использовать термины «*внутреннее трение*» и «*вязкость*», получившие одинаковое распространение. Исторически, эти работы Ньютона положили начало изучению вязкости и реологии.

Дальнейшее развитие реологии связывают с работами Пуазейля, выполненными в середине XIX века с целью изучения закономерностей течения крови в сосудах. Для упрощения эксперимент ов Пуазейль моделировал течение воды в стеклянных трубках. Эти работы и привели его к открытию закона, впоследствии названного его именем. Он установил, что количество, воды, протекающей по трубке, прямо пропорционально четвертой степени диаметра трубки и первой степени давления. В том же XIX веке благодаря Бернулли, Кулону, Навье, Стоксу, Дарси, Шведову были выполнены важные пионерские работы по изучению вязкости. С тех пор всё большее число исследователей занимается вопросами вязкости и реологии, в связи с их большой значимостью для практики. В нашей стране работы в области вязкости и реологии связаны с П.А. Ребиндером, М.М. Кусаковым, М.П. Волорovichем, Г.И. Фуксом и многими другими исследователями.

В наше время структурно-механические свойства сред и тел исследуют методами *реологии* – науки о деформациях и течении материальных систем.

Сам же термин «*Реология*» появился в середине тридцатых годов XX века, хотя первыми исследованиями реологии, известными в настоящее время, можно назвать работы египтянина Аменемхета, жившего примерно в 1540 г. до н.э. При конструировании водяных часов он вводил поправку на изменение вязкости воды из-за значительного перепада между дневной и ночной температурой. Собственно *реология* изучает механические свойства систем по проявлению деформации под действием внешних напряжений. Методы *реологии* широко используют для исследования молекулярной структуры и описания вязких свойств самых различных систем.

### **Коэффициенты вязкого течения.**

При движении вязкой среды возникает сопротивление, в некотором смысле аналогичное сопротивлению при перемещении тела вдоль поверхности. Поэтому *явление вязкости* можно определить как проявление сопротивления среды при перемещении одного ее внутреннего слоя относительно другого. По аналогии с явлениями трения на внешних поверхностях движущихся тел, вязкость называют также *внутренним трением*. Вязкость можно определить и как свойство, благодаря которому выравниваются скорости движения соседних слоев газа или жидкости.

Основными количественными характеристиками вязкости являются *динамический коэффициент вязкости* (сокращенно – *динамическая вязкость*)  $\eta$  и *кинематический коэффициент вязкости* (сокращенно – *кинематическая вязкость*)  $\nu$ , связанные соотношением

$$\nu = \eta/\rho, \quad (1)$$

где  $\rho$  - плотность среды. Кроме того, иногда используют величину обратную динамическому коэффициенту вязкости:  $\varphi_T = 1/\eta$ , называемую *коэффициентом текучести* (сокращенно – *текучестью*).

В физической системе единиц (СГС) динамический коэффициент вязкости выражают в *пуазах* (П), по имени французского исследователя

Пуазейля, равных  $1\text{П} = 1\text{г}/(\text{см}\cdot\text{с})$ . Обычно пользуются в сто раз меньшей единицей – *сантипуазом*, которой соответствует динамическая вязкость воды при  $20,2^\circ\text{C}$  и нормальном давлении.

В Международной системе (СИ) единицей динамической вязкости является *Паскаль-секунда*

$$1\text{ Па}\cdot\text{с} = 1\text{ Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2 = 1\text{ кг}/(\text{м}\cdot\text{с}) = 10\text{ П},$$

равная  $10^3$  *сантипуаз*.

Коэффициент кинематической вязкости  $\nu$  выражается в  $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $\text{м}^2/\text{с}$ ; величину, равную  $1\text{ см}^2/\text{с}$ , называют *стоксом*, по фамилии известного ученого Стокса, а в сто раз меньшую *сантистоксом*.

Динамический и кинематический коэффициенты вязкости, как жидкостей, так и газов в значительной мере зависят от температуры. При этом, как правило, вязкость жидкостей убывает с возрастанием температуры, в то время как вязкость газов обычно увеличивается.

### **Элементарная молекулярно-кинетическая теория вязкости.**

В зависимости от температуры и давления вещество может находиться в различных агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. В твердых телах молекулы находятся в сильной взаимосвязи, расположены в определенном порядке и совершают только тепловое колебательное движение. Вероятность покинуть занятое молекулой (атомом) место мала. Поэтому твердые тела сохраняют заданную форму и объем.

В жидкостях тепловое движение существенно выше, часть молекул получает достаточную энергию возбуждения, и они покидают свои места, перемещаясь по всему объему, но их кинетическая энергия остается недостаточной для выхода за пределы жидкости. Поэтому жидкости сохраняют свой объем.

В газах тепловое движение еще больше, а молекулы удалены настолько,

что взаимодействие между ними становится очень слабым и газ получает возможность беспредельно расширяться. Свободное перемешивание молекул в жидкостях и газах приводит к тому, что они изменяют свою форму при приложении сколь угодно малого силового действия. Это явление называют текучестью. Жидкости и газы принимают форму того сосуда, в котором они содержатся.

В процессе хаотического движения молекул в газе они претерпевают столкновения. Столкновения характеризуют эффективным диаметром молекулы, под которым понимают минимальное расстояние между центрами молекул при их сближении. А расстояние, которое молекула проходит между столкновениями, называют свободным пробегом молекулы.

Качественно, основные представления молекулярной теории вязкости можно описать следующим образом. Когда на газ или жидкость начинает действовать сила сдвига, которая приводит к появлению некоторого направленного движения, то в данной части объема к вектору скорости неупорядоченного теплового движения молекул добавляется вектор скорости направленного движения. В результате столкновений происходит взаимный обмен импульсами молекул, и скорость направленного движения распространяется на соседние участки объема. Вблизи источника приложения силы вектор направленной скорости молекул имеет максимальное значение, а по мере удаления от источника величина направленной скорости убывает. Подобная передача направленного импульса молекул от слоя к слою жидкости (газа) и является главной причиной возникновения вязкости. Согласно второму закону Ньютона, рассчитав величину импульса, передаваемого в единицу времени, можно найти силу внутреннего (вязкого) трения, действующую между слоями.

В простейших (линейных) моделях вязкого течения тангенциальная (касательная) сила  $F$ , вызываемая сдвигом слоев жидкости (газа) друг относительно друга (см. рисунок 1) :



$$F = -\eta \frac{dv}{dz} S \quad (2),$$

где  $dv/dz$  – градиент скорости течения (иначе – скорость сдвига), а  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости.

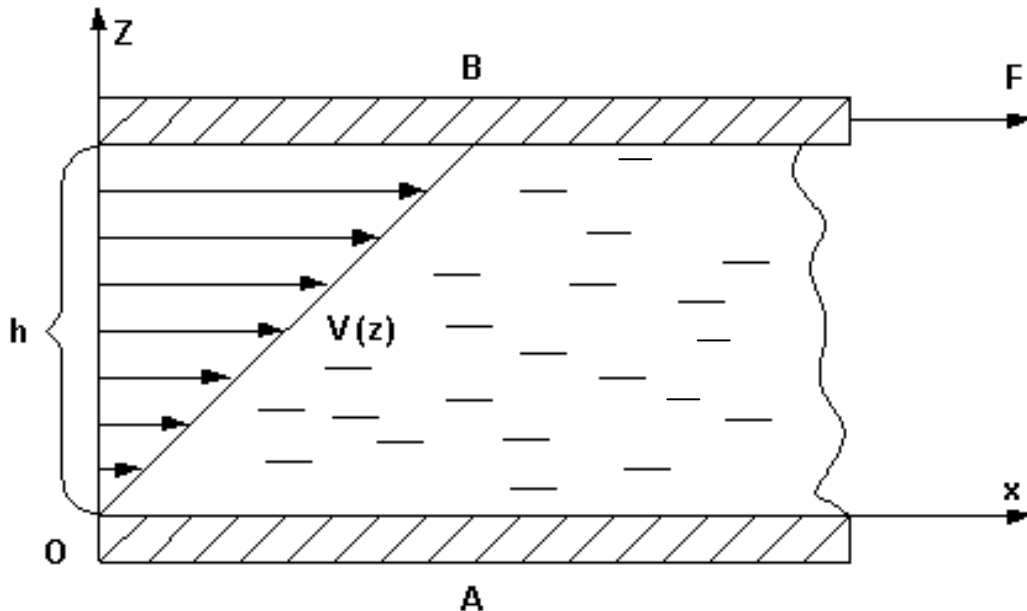


Рисунок 1. Сдвиговое течение вещества или течение Куэтта.

На рисунке 1 приведена схема однородного сдвига или вязкого течения слоя жидкости (газа) высотой  $h$ , заключенного между двумя пластинками, на которых нижняя (А) неподвижна, а верхняя (В) под действием тангенциальной силы  $F$  движется с постоянной скоростью;  $V(z)$  – зависимость скорости слоя от расстояния  $Z$  до неподвижной пластинки.

Численно, коэффициент динамической вязкости равен величине импульса, который переносится в единицу времени через площадку при градиенте скорости равном единице (в направлении, перпендикулярном к площадке).

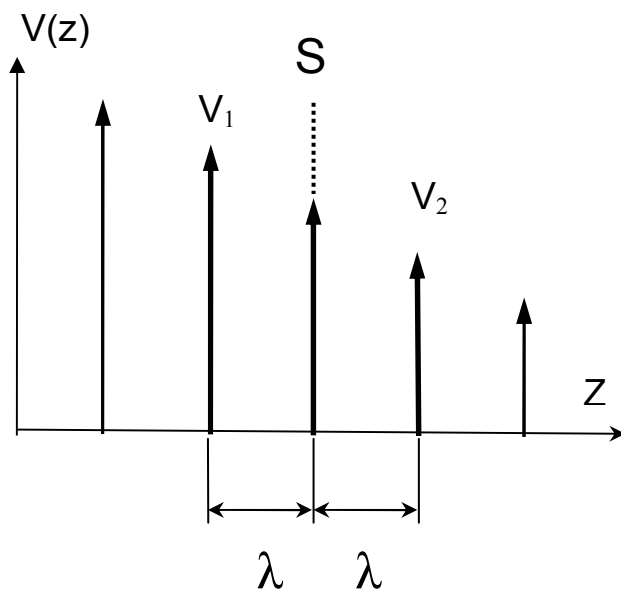
В качестве простейшего примера, рассмотрим характеристики вязкости идеального газа. Если слой газа течет с некоторой скоростью направленного движения  $V$ , то это значит, что все молекулы слоя обладают этой скоростью сверх скорости хаотического теплового движения, которое в текущем газе

происходит совершенно так же, как и в покое. Каждая молекула имеет импульс направленного движения  $mv$  ( $m$  — масса молекулы). Обычно скорость течения газа значительно меньше средней скорости теплового движения его молекул.

Рассмотрим площадку  $S$ , параллельную скорости течения газа и, следовательно, перпендикулярную к направлению переноса импульса (см. рисунок 2). Примем, что скорость течения газа убывает в направлении оси  $Z$ , т.е. скорость течения справа от площадки меньше, чем слева от нее. Благодаря обмену молекулами между обоими слоями газа (обмен происходит из-за тепловых движений) это различие в скорости течения уменьшается. Молекулы справа от  $S$  замещаются другими молекулами, пришедшими слева, имеющими большую скорость  $v$  и, следовательно, больший импульс направленного движения. При столкновении этих молекул с молекулами, находившимися до этого справа от  $S$ , большая скорость течения распределится между всеми молекулами справа, после чего скорость течения этого слоя, а следовательно, и направленный импульс, станут больше, в то время как скорость и направленный импульс слоя газа слева от  $S$  уменьшатся. Другими словами, обмен молекулами, обусловленный тепловыми движениями, приводит к выравниванию скоростей течения различных слоев газа. Таков механизм переноса направленного импульса в направлении оси  $Z$  от одного слоя текущего газа к другому.

Результирующий направленный импульс  $L$ , переносимый в единицу времени через площадку  $S$ , определяется разностью направленных импульсов  $L_1$  и  $L_2$ , переносимых молекулами, пересекающими площадку  $S$  слева направо и справа налево. Величины  $L_1$  и  $L_2$  равны произведениям направленного импульса отдельной молекулы на число молекул, пересекающих площадку в единицу времени. Последнее равно одной шестой произведения  $S$  на число молекул в единице объема  $n$  и на среднюю скорость теплового движения молекулы  $\bar{v}$ . Направленный импульс отдельной молекулы, который она

приносит, пересекая площадку  $S$ , — это тот импульс, которым молекула обладала при последнем столкновении перед площадкой, т.е. на расстоянии порядка средней длины свободного пробега  $\lambda$  от площадки.



**Рисунок 2.** Схема течения.

Если скорость течения на расстоянии  $\lambda$  слева от  $S$  равна  $v_1$ , то импульс молекулы, связанный с течением газа, равен  $mv_1$  ( $m$  — масса молекулы). Таким образом,

$$L_1 = \frac{1}{6} n \bar{v} m v_1 S .$$

Соответственно для молекул, пересекающих площадку  $S$  справа налево,

$$L_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} m v_2 S ,$$

где  $v_2$  — скорость течения газа на расстоянии  $\lambda$  справа от  $S$ .

Тогда, результирующий направленный импульс  $L$ , переносимый через единицу площади в единицу времени равен

$$L = L_1 - L_2 = \frac{1}{6} n \bar{v} m (v_1 - v_2) S ,$$

где  $(v_1 - v_2)$  — разность скоростей течения газа в точках, отстоящих друг от друга на расстоянии  $2\lambda$ , т. е.

$$(v_1 - v_2) = 2\lambda \frac{dv}{dz},$$

и :

$$L = \frac{1}{3} mn\bar{v}\lambda \frac{dv}{dz} S.$$

Вспомнив, что по второму закону Ньютона, импульс, передаваемый в единицу времени, равен силе внутреннего (вязкого) трения, действующей на слой газа, и сравнивая последнюю формулу с (2), получаем выражение для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{3} mn\bar{v}\lambda = \frac{1}{3} \rho\bar{v}\lambda, \quad (3)$$

здесь  $\rho = mn$  — плотность вещества.

Полученное выражение (3) дает оценку коэффициента вязкости с точностью до численного множителя, который только приблизительно равен  $1/3$ . Из этого выражения, полученного впервые Максвеллом, также видно, что коэффициент вязкости идеального газа не должен зависеть от давления, так как произведение  $\rho\lambda$  не зависит от давления.

Качественно, рассуждения, которые использованы для вычисления коэффициента вязкости идеального газа, с определенными оговорками можно применять и при вычислениях вязкости жидкостей и даже твердых тел.

### **Виды течения. Турбулентная вязкость.**

Так как явление вязкости определяется характером движения и взаимодействия молекул данного вещества друг с другом, то количественное изучение этого явления - измерение коэффициентов вязкости, имеет значение

не только для производства и техники, но и позволяет получить существенные сведения о молекулярном движении и взаимодействии в изучаемом веществе. Однако необходимо учитывать, что существуют границы применимости различных методов измерения вязкости, которые во многом определяются изменением характера течения жидкости.

При течении среды силы вязкости пропорциональны изменению скорости потока в направлении, перпендикулярном скорости. Естественно, их действие в особенности резко будет сказываться там, где эти изменения скорости велики. Различают два типа течений: *ламинарное* и *турбулентное*. При турбулентном вихревом течении слои движущейся среды интенсивно перемешиваются, возникают противотоки (некоторые слои движутся в противоположном по отношению к основному потоку направлению), которые замедляют течение среды. При ламинарном течении слои среды не перемешиваются между собой, а как бы “скользят” один относительно другого. В этом случае при течении вязкой среды частицы или молекулы, непосредственно прилегающие к поверхности, как бы “прилипают” к ней, и их скорость относительно поверхности равна нулю. Поэтому в непосредственной близости от поверхности скорость потока быстро нарастает от нулевого значения до некоторой конечной величины.

При таком течении жидкостей, когда число Рейнольдса ( $Re$ ) превышает некоторое критическое значение, происходит переход от ламинарного режима течения к турбулентному и формула Ньютона (2) для сил вязкого трения становится неприменимой. В этих случаях используют различные эмпирические соотношения.

Так, например, для плоскопараллельного осредненного турбулентного движения жидкости используют формулу Буссинеска:

$$\tau = A \frac{dv}{dz},$$

где  $\tau = F/S$  - касательные напряжения внутреннего трения в потоке жидкости;

$A$  - коэффициент турбулентного перемешивания (турбулентной вязкости), который в отличие от коэффициента молекулярной вязкости уже не является физической постоянной жидкости, а зависит от характера осредненного движения ( $Z$  - расстояние от стенки).

На основании полуэмпирической теории Прантдаля турбулентная вязкость определяется зависимостью:

$$A = \rho L^2 \left| \frac{dv}{dz} \right|,$$

где  $L$  - путь перемешивания жидкости (турбулентный аналог длины свободного пробега молекул).

Следует помнить, что большинство течений газов и жидкостей турбулентно как в природе (воды в реках, морях, водопадах и т.д.), так и в технических устройствах (трубах, каналах, струях, в пограничных слоях местных сопротивлений, резких изгибах профилей труб и т.п.) Это необходимо учитывать при проектировании и перестройке технических объектов: гидротехнических сооружений, турбинных установок, газонефтепроводных магистралей, насосов и т.д.

## РАЗДЕЛ 2. ОСНОВЫ РЕОЛОГИИ. РЕОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ.

Одно из основных представлений реологии - соответствие характера деформации виду напряжения, что утверждает *первая аксиома реологии* (при всестороннем равномерном (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя одинаково - как идеальные упругие тела). Это означает, что в таких разных по структуре телах, как металл, смола, вода, нефть, природный газ, изотропное сжатие вызывает только упругую деформацию, а именно, уменьшаются размеры системы при сохранении ее формы и увеличивается плотность. При снятии нагрузки все параметры тела принимают первоначальные значения. Таким образом, изотропное сжатие не позволяет выявить качественные различия в структуре тел. Вместе с тем любая материальная система обладает всеми реологическими свойствами (*вторая аксиома реологии*). Основными из них являются упругость, пластичность, вязкость и прочность. Все эти свойства проявляются при сдвиговой деформации (см. рисунок 3), которая поэтому считается наиболее важной в реологических исследованиях.

Таким образом, характер и величина деформации зависят от свойств материала тела, его формы и способа приложения внешних сил. Для описания механических свойств материалов, в реологии используют модели, в основе которых лежат три основных идеальных закона, связывающих напряжение с деформацией. Это три элементарные модели (элемента) идеализированных материалов, отвечающих основным реологическим характеристикам (вязкость, упругость, пластичность): идеально вязкое тело Ньютона (ньютоновская жидкость), идеально упругое тело Гука и идеально пластическое тело Сен-Венана-Кулона.

Термин *деформация* означает относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность. Обычно деформацию делят на упругую и остаточную. При упругой деформации структура тела полностью

восстанавливается после снятия нагрузки (напряжения); остаточная деформация необратима, изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Остаточная деформация, при которой не происходит разрушения тела, называется пластической.

Среди упругих деформаций различают объемные (растяжение, сжатие), сдвиговые и деформации кручения. Они характеризуются количественно относительными (безразмерными) величинами. Например, при одномерном деформировании под действием напряжения  $P$  растяжение (сжатие) выражается через относительное удлинение:

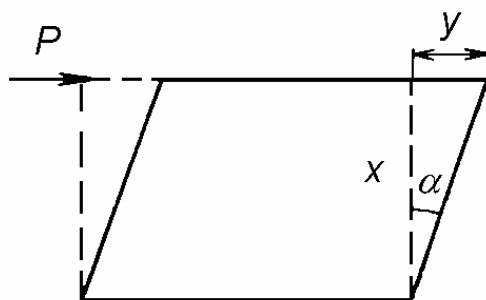
$$\gamma = \Delta l / l_0 = (l - l_0) / l_0 ,$$

где  $l_0$  и  $l$  - длина тела до и после растяжения (сжатия) соответственно;  $\Delta l$  - абсолютное удлинение.

Деформация сдвига определяется относительным сдвигом (рисунок 4):

$$\gamma = y / x = \text{tg } \alpha \text{ или } \gamma = dy / dx ,$$

где  $y$  - смещение верхнего слоя;  $x$  - высота, на протяжении которой происходит смещение,  $\alpha$  = угол сдвига.



**Рисунок 4.** Схематичное изображение деформации сдвига.

Жидкости и газы легко деформируются при наложении минимальных нагрузок. Под действием разности давлений они текут. Течение является одним из видов деформации, при котором величина деформации непрерывно увеличивается под действием постоянного давления (нагрузки). В отличие от



газов жидкости при течении практически не сжимаются и, следовательно, их плотность остается постоянной.

Напряжение, вызывающее деформацию тела, определяется отношением силы к площади, на которую она действует. Действующая сила может быть разложена на две составляющие: нормальную, направленную перпендикулярно к поверхности тела, и тангенциальную (касательную), направленную по касательной к этой поверхности. Соответственно различают два вида напряжений: нормальные и тангенциальные, которым отвечают два основных вида деформации: растяжение (или сжатие) и сдвиг. Остальные виды деформации можно представить с помощью различных комбинаций этих основных видов деформаций. Единицами напряжения являются в СИ  $\text{Н/м}^2$  или Па (Паскаль), в системе СГС -  $\text{дин/см}^2$ , т.е. они имеют такие же размерности, что и давление. В реология в основном рассматривают тангенциальное или сдвиговое напряжение, обозначаемое как  $P$ , кроме того, в литературе широко используют обозначения  $\tau$  и  $\varepsilon$ .

**Идеально вязкое тело Ньютона** часто изображают в виде поршня с отверстиями, помещенного в цилиндр с жидкостью (Рисунок 5). Идеально вязкая жидкость течет в соответствии с законом Ньютона. Согласно этому закону напряжение сдвига при ламинарном течении жидкости с вязкостью  $\eta$  пропорционально градиенту ее скорости  $du/dx$ :

$$P = \eta \, du/dx \quad . \quad (4)$$

При плоскопараллельном движении двух слоев жидкости происходит сдвиг одного слоя относительно другого. Если скорость движения слоев жидкости обозначить через  $dy/dt$  и учесть, что координата  $X$  и время  $t$  являются независимыми переменными, то с помощью изменения порядка дифференцирования можно получить следующее соотношение:

$$du/dx = d^2y / (dx dt) = d\dot{\gamma} / dt = \ddot{\gamma} , \quad (5)$$

где  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$  - скорость деформации сдвига (скорость сдвига).

Таким образом, закон Ньютона можно сформулировать еще следующим образом: напряжение сдвига прямо пропорционально скорости деформации сдвига (скорости сдвига).

$$P = \eta \dot{\gamma} . \quad (6)$$

Реологические свойства идеальных жидкостей однозначно характеризуются вязкостью (коэффициентом динамической вязкости). Определение этой характеристики дается уравнениями (4) или (6). График зависимости  $P(\dot{\gamma})$  представляет собой прямую, выходящую из начала координат, тангенс угла наклона этой прямой к оси  $\dot{\gamma}$  определяет вязкость жидкости, а к оси  $P$  - величину, обратную вязкости, т.е. *текучесть*.

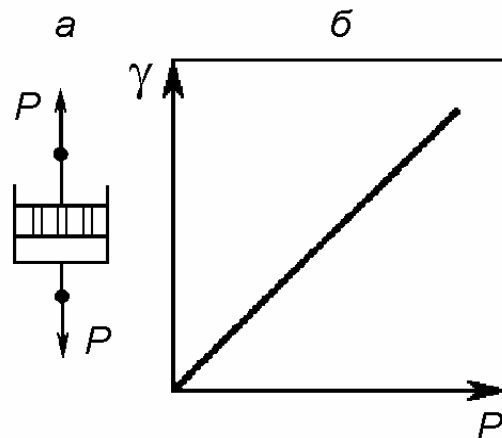
Единицы вязкости следуют из уравнения (6). Вязкость воды, как указывалось в части 1, при 20,5<sup>0</sup>С равна 0,001 Па·с или 0,01 П, т.е. 1 сантипуазу (сП). Вязкость газов примерно в 50 раз меньше вязкости воды. Для высоковязких жидкостей значения вязкости могут быть в тысячу и миллионы раз больше, а у твердых тел она может составлять 10<sup>15</sup>÷10<sup>20</sup> Па·с и более. Размерность текучести обратна размерности вязкости, следовательно, единицы вязкости обратны единицам текучести. Например, в системе СГС текучесть измеряется в пузах в минус первой степени (П<sup>-1</sup>), иногда эту единицу называют и обозначают «ре» (от греческого ρεῖ – течь).

Величина деформации жидкости зависит от времени действия напряжения. Так как

$$\dot{\gamma} = P/\eta \quad \text{или} \quad d\gamma/dt = P/\eta ,$$

$$\text{то } \gamma = \frac{P}{\eta} t, \quad (7)$$

т.е. деформация при постоянном напряжении  $P$  пропорциональна времени действия этого напряжения. Идеальные жидкости способны течь (деформироваться) под действием очень малых внешних нагрузок до тех пор, пока они действуют.



**Рисунок 5.** Модель идеальной вязкой жидкости Ньютона (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б)

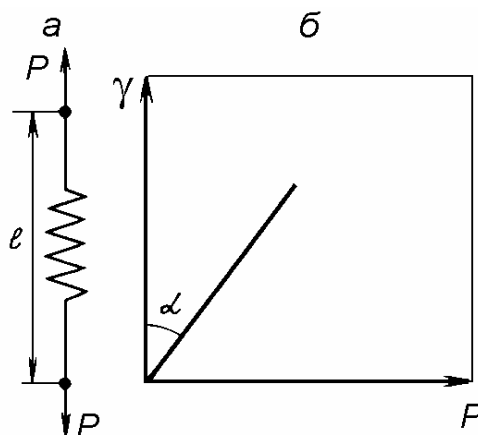
**Идеально упругое тело Гука** представляют в виде пружины (Рисунок 6). В соответствии с законом Гука деформация в упругом теле пропорциональна напряжению сдвига  $P$ :

$$\gamma = P / E \text{ или } P = E \gamma, \quad (8)$$

где  $E$  - коэффициент пропорциональности, или модуль Юнга.

Модуль Юнга  $E$  является характеристикой материала (его структуры), количественно отражающей его упругие свойства (жесткость). Из уравнения (8) следует, что единицами модуля Юнга являются Паскаль (СИ) и дин/см<sup>2</sup> (СГС), т.е. те же, что и для напряжения, так как величина  $\gamma$  безразмерна. Модуль Юнга можно определить по тангенсу угла наклона ее прямой, характеризующей зависимость деформации  $\gamma$  от напряжения (см. рисунок 6, б). Модуль упругости составляет для молекулярных кристаллов -  $10^9$  Па, для ковалентных кристаллов и металлов -  $10^{11}$  Па и более. После снятия нагрузки

идеально упругое тело Гука мгновенно переходит в первоначальное состояние (восстанавливает форму). Принято считать, что для реальных упругих тел этот переход происходит со скоростью, большей скорости распространения звука в них.



**Рисунок 6.** Модель идеально упругого тела Гука (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б).

Моделью **идеально пластического тела Сен-Венана-Кулона** является находящееся на плоскости твердое тело, при движении которого трение постоянно и не зависит от нормальной (перпендикулярной поверхности) силы (Рисунок 7). В основе этой модели лежит закон внешнего (сухого) трения, в соответствии с которым деформация отсутствует, если напряжение сдвига меньше некоторой величины  $P_T$ , называемой пределом текучести, т.е. при

$$P < P_T, \dot{\gamma} = 0 \text{ и } \gamma = 0. \quad (9)$$

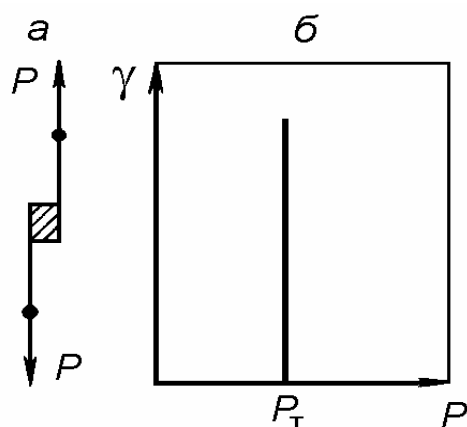
Если напряжение достигнет предела текучести, то развиваемая деформация идеально пластического тела не имеет предела, и течение происходит с любой скоростью, т.е. при

$$P = P_T, \dot{\gamma} > 0 \text{ и } \gamma > 0. \quad (10)$$

Эта зависимость показана на Рисунок 7, б. Из нее следует, что к элементу сухого трения (идеально пластическому телу) не может быть приложено напряжение, превышающее  $P_T$ . Величина  $P_T$  отражает прочность структуры

тела. При условии  $P = P_T$  структура идеального пластического тела разрушается, после чего сопротивление напряжению полностью отсутствует.

Сравнение идеальных элементов (реологических моделей) показывает, что энергия, затраченная на деформацию упругого тела Гука, возвращается при разгрузке (после прекращения действия напряжения), а при деформации вязкого и пластического тел энергия превращается в теплоту. В соответствии с этим тело Гука принадлежит к консервативным системам, а другие два к диссипативным (теряющим энергию).



**Рисунок 7.** Модель идеально пластического тела Сен-Венана-Кулона (а) и зависимость деформации этого тела от напряжения (б).

Многообразные реологические свойства реальных тел можно моделировать с помощью различных сочетаний рассмотренных идеальных моделей. Сложные модели состоят из нескольких идеальных моделей (элементов), соединенных между собой последовательно или параллельно. При последовательном соединении элементов полная нагрузка  $P$  приходится на каждый элемент, а полная деформация  $\gamma$  или ее скорость  $\dot{\gamma}$  складываются из деформаций и скоростей составляющих элементов:

$$P = P_1 = P_2 = \dots = P_n, \gamma = \gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_n \text{ и } \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 + \dot{\gamma}_2 + \dots + \dot{\gamma}_n. \quad (11)$$

При параллельном соединении элементов деформации  $\gamma$  и их скорости  $\dot{\gamma}$

одинаковы для всех элементов, а полная нагрузка складывается из нагрузок отдельных элементов:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n, \gamma = \gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma_n \text{ и } \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 = \dots = \dot{\gamma}_n. \quad (12)$$

С помощью этих правил сравнительно просто моделировать реологические свойства реальных тел. Для расширения возможности количественной характеристики реологических свойств реальных тел используют несколько составных идеальных моделей. Наиболее важные из этих моделей рассматриваются ниже.

Считается, что нет принципиального различия в реологических свойствах реальных жидкостей и твердых тел. Объясняют это тем, что те и другие представляют собой конденсированное состояние вещества, характеризующееся высокой плотностью упаковки атомов и молекул и малой сжимаемостью. Жидкости и твердые тела имеют практически одинаковую природу сил сцепления, которые зависят только от расстояния между частицами. Еще Максвеллом (примерно полтора века назад) было дано представление о механических свойствах тел как о непрерывном ряде переходов между жидкостью и твердым телом. Механические свойства системы были смоделированы Максвеллом с помощью последовательного соединения элементов Гука и Ньютона. Эта модель в последствии получила название модели Максвелла.

В модели Максвелла элементы соединены последовательно (рисунок 8), поэтому общая нагрузка передается полностью на элементы Гука и Ньютона:

$$P = P_G = P_N. \quad (13)$$

Общая деформация и ее скорость складываются из тех же параметров отдельных элементов:

$$\gamma = \gamma_G + \gamma_N \text{ и } \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_G + \dot{\gamma}_N. \quad (14)$$

Подставляя выражения деформаций из соответствующих законов (7) и (8), получим:

$$\gamma = \frac{P}{E} + \frac{P}{\eta} t \quad \text{и} \quad \dot{\gamma} = \frac{1}{E} \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\eta} . \quad (15)$$

Уравнения (15) являются математическим выражением модели Максвелла. Зависимость деформации от времени представлена на рисунке 8, б. Наиболее интересна эта модель для мгновенной и фиксированной деформации ( $\gamma = \text{const}$  и  $\dot{\gamma} = 0$ ). Такое состояние реализуется при мгновенном растяжении модели с сохранением в дальнейшем постоянной деформации  $\gamma$ . Во время удерживания постоянной деформации возникшее внутреннее напряжение постепенно снижается со временем (релаксирует) вследствие деформирования вязкого элемента. При таких условиях уравнение для скорости деформации принимает вид

$$\frac{1}{E} \frac{dP}{dt} + \frac{P}{\eta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dP}{P} = -\frac{E}{\eta} dt \quad (16)$$

Интегрирование в пределах от  $P_0$  при  $\tau = 0$  до  $P$  при  $\tau$  приводит к соотношению

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{E}{\eta} t \quad \text{или} \quad P = P_0 \exp(-t/\lambda), \quad (17)$$

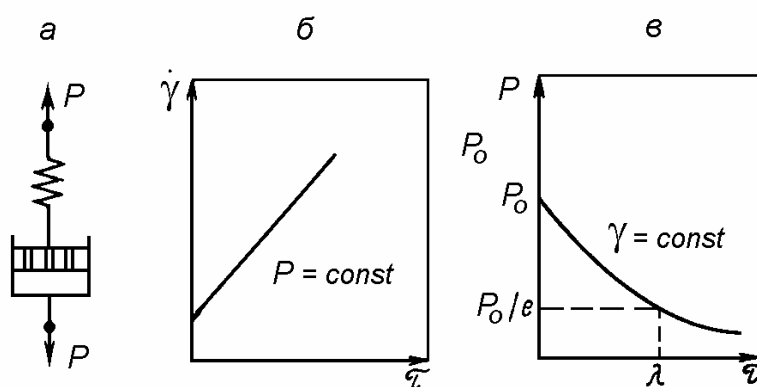
где  $\lambda = \eta/E$  — время релаксации напряжения.

Величина  $\lambda$  представляет собой время, в течение которого начальное напряжение  $P_0$  в теле уменьшается в  $e$  раз. Чем больше  $\lambda$ , тем медленнее рассасываются (релаксируют) напряжения в системе. Полная релаксация напряжений может произойти при  $P = 0$ . Явление релаксации, как и процесс диффузии, связано с тепловым движением молекул или частиц дисперсной фазы тела. Зависимость (17) иллюстрирует рисунок 8, в.

Модель Максвелла представляет собой упруговязкую жидкость, которая может течь (релаксировать) под действием любых нагрузок. Для нее

характерна необратимость деформаций. Уравнение (17) показывает, что различие между жидкостями и твердыми телами не является резким и носит кинетический (релаксационный) характер. Если, например, время релаксации значительно больше времени действия напряжения, то тело называют твердым. Если же время релаксации мало по сравнению со временем действия напряжения, то тело ведет себя как жидкость - напряжения уменьшаются благодаря ее течению.

Из сказанного следует, что поведение тела определяется временем действия напряжения по отношению к времени релаксации. Покажем это на следующем примере. Если время воздействия нагрузки на типичную жидкость-воду - меньше ее периода релаксации напряжений, то течение произойти не успевают, и она ведет себя как упругое твердое тело. Струя воды ( $\eta = 10^{-3}$  Па·с,  $E = 10^{10}$  Па,  $\lambda = 10^{-13}$  с) раскалывается как хрупкое тело при ударе о препятствие, если движется с большой скоростью.



**Рисунок 8.** Модель упруговязкого тела Максвелла (а) и зависимость его деформации (б) и напряжения от (при  $\dot{\gamma} = const$ ) от времени (в).

Моделью вязкоупругого твердого тела, способного восстанавливать свои свойства после снятия нагрузки (эластичность), является **модель Кельвина Фойгта**. Она представляет собой соединенные параллельно элементы Гука и Ньютона (рисунок 9, а). Запишем для этой модели следующие соотношения

$$P = E\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad \text{или} \quad \frac{d\gamma}{dt} + \frac{E}{\eta}\gamma - \frac{P}{\eta} = 0, \quad (18)$$



которые являются математическим выражением модели Кельвина-Фойгта.

Деформация  $\gamma$  в таком теле под действием постоянной нагрузки  $P_0$  развивается во времени. Скорость, ее снижает, так как на упругий элемент Гука приходится все большее усилие. Когда скорость деформации уменьшится до нуля, деформация достигнет максимального значения. При условии постоянного напряжения математическая модель тела Кельвина-Фойгта примет вид

$$\frac{d\gamma}{dt} + \frac{E}{\eta}\gamma - \frac{P_0}{\eta} = 0. \quad (19)$$

Решения это дифференциальное уравнение разделением переменных, приходим к следующему уравнению:

$$\gamma = \frac{P_0}{E} [1 - \exp(-E t / \eta)] \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{P_0}{E} [1 - \exp(-t / \theta)], \quad (20)$$

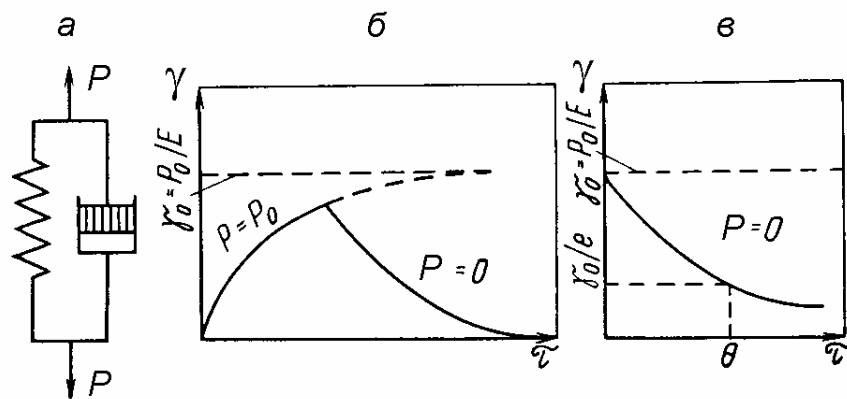
где  $\theta = \eta/E$  - время релаксации деформации (постоянная нагрузка), характеризующее эластичность тела.

Если снять напряжение после достижения определенной деформации, то система возвращается в исходное состояние также в течение определенного времени. Применительно к такому воздействию уравнение (19) должно быть записано без свободного члена ( $P_0 = 0$ ) и имеет решение, аналогичное (17):

$$\gamma = \gamma_0 \exp(-E t / \eta) = \gamma_0 \exp(-t / \theta) \quad (21)$$

На Рисунок 9, б, в представлена зависимость деформации  $\gamma$  модели Кельвина-Фойгта от времени при постоянной нагрузке  $P = P_0$  и изменение деформации после снятия нагрузки ( $P_0 = 0$ ). При снятии нагрузки тело возвращается в первоначальное состояние. В отличие от упругости ( $E_1$  - модуль быстрой деформации), характеризуемой мгновенными деформациями (равновесное состояние достигается со скоростью, близкой к скорости звука в данном теле), эластичность, или упругое последствие, проявляется во времени. Чем больше время релаксации деформации, тем больше эластичность тела. В качестве характеристики эластичности часто используют модуль

медленной эластической деформации  $E_2 = P/\gamma_0$ . Как правило, гуковские деформации твердых тел не превышают 0,1%, эластические деформации могут достигать нескольких сот процентов. Такими свойствами обладают, например, полимеры. Эластические деформации имеют энтропийный характер. Растяжение полимеров приводит к статистически менее вероятному распределению конформаций макромолекул, т.е. к уменьшению энтропии. После снятия нагрузки образец полимера самопроизвольно сокращается, возвращаясь к наиболее вероятному распределению конформаций, т. е. энтропия возрастает.



**Рисунок 9.** Модель вязкоупругого тела Кельвина-Фойгта (а) и зависимость деформации при  $P = P_0$  (б) и при  $P = 0$  (в) от времени.

Примером тела, проявляющего вязкие или упругие свойства в зависимости от напряжения, является **вязкопластическая модель Шведова Бингама**. Модель Шведова-Бингама представляет собой комбинацию из всех трех идеальных элементов: к соединенным параллельно элементам Ньютона и Сен-Венана-Кулона последовательно присоединен элемент Гука (рисунок 10). В этой модели при малых напряжениях развиваются только упругие деформации, а при достижении  $P > P_T$  имеет место пластическая деформация, растущая до бесконечности (течение вязкопластического тела) (см. рисунок 10, б). Если проанализировать изменение скорости деформации в зависимости от напряжения, то окажется, что модель Шведова-Бингама можно представить и без упругого элемента, деформация которого не зависит от времени. Иногда

эту модель представляют только в виде параллельно соединенных вязкого элемента (модели Ньютона) и элемента сухого трения. Сложение деформаций и учет независимости упругой деформации от времени приводит к математической модели вязкопластического тела - уравнению Шведова-Бингама:

$$P = P_T + \eta^* \dot{\gamma}, \quad (22)$$

где  $\eta^*$  - пластическая вязкость.

Скорость деформации равна нулю при  $P < P_T$ , и только при  $P > P_T$  она возрастает с увеличением напряжения (Рисунок 10, б). При  $P_T = 0$  соотношение (22) переходит в закон Ньютона. Напряжение  $P$  разбивается как бы на две составляющие: напряжение  $P_T$ , необходимое для разрушения структуры, и напряжение  $(P - P_T)$ , осуществляющее собственно течение.

По физическому смыслу пластическая вязкость отличается от ньютоновской вязкости  $\eta$ . Графически она определяется котангенсом угла оси наклона прямой, которая выходит из точки  $P = P_T$ . Соотношение между ньютоновской и пластической вязкостью

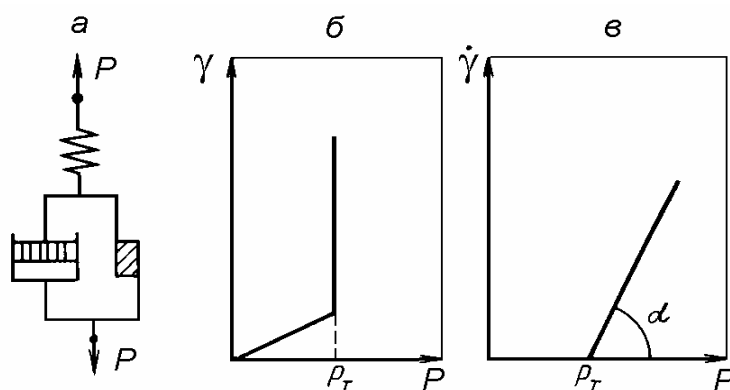
$$\eta = (P_T + \eta^* \dot{\gamma}) / \dot{\gamma} = \eta^* + P_T / \dot{\gamma} \quad (23)$$

показывает, что ньютоновская вязкость учитывает все виды сопротивления течению тела, а пластическая вязкость, являясь частью ньютоновской, не учитывает прочности структуры, характеризуемой величиной  $P_T$ , но отражает скорость ее разрушения.

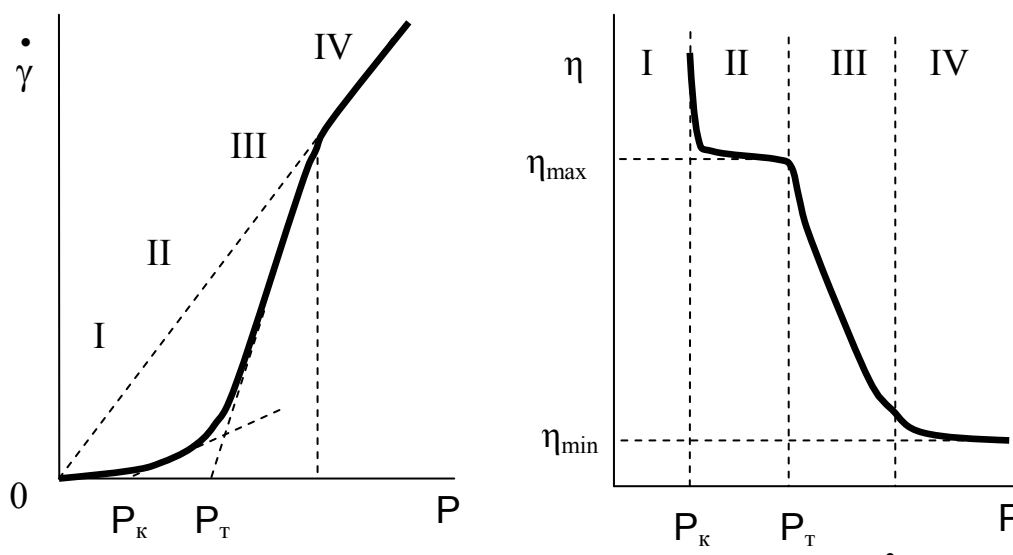
Определенным итогом является обобщенная реологическая кривая П.А. Ребиндера, характеризующая поведение реальной дисперсной системы и представленная на рисунке 11. Реальная дисперсная система на участке I при малых скоростях сдвига ведет себя как твердообразная, на участке II наступает область медленного вязкопластичного течения, при превышении  $P_K$  – область ползучести по Шведову. Участок III характеризует вязкопластичное течение с малым предельным напряжением сдвига  $P_T$ . После полного разрушения

структуры в условиях ламинарного течения система проявляет свойства ньютоновской жидкости на участке IV. Дальнейшее увеличение отклонения от ньютоновского поведения связано с переходом в турбулентный режим течения.

В данном разделе были рассмотрены наиболее важные составные модели, позволяющие определить некоторые реологические характеристики реальных жидкостей и тел. Таким же способом можно моделировать реологические свойства практически всех реальных тел, составляя довольно сложные комбинации из трех идеальных элементов. В таблице 1 приведены некоторые реологические модели и фамилии авторов их предложивших.



**Рисунок 10.** Модель вязкопластичного тела Шведова-Бингама (а) и зависимость деформации (б) и скорости деформации (в) этого тела от напряжения.



**Рисунок 11.** Полная реологическая кривая в координатах  $\dot{\gamma} - P$  и  $\eta - P$ .

**Таблица 1.** Примеры некоторых реологических моделей.

<b>Автор</b>	<b>Формула</b>
<i>Псевдопластичные и дилатантные модели</i>	
Оствальд	$P = k \dot{\gamma}^n$
Эллис	$\dot{\gamma} = A P + B P^n$
Сиско	$P = a \dot{\gamma} + b \dot{\gamma}^c$
Де Хавен	$P = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{1 + c P^n}$
Филлипов	$P = \left( \eta_\infty + \frac{\eta_0 + \eta_\infty}{1 + (P/a)^2} \right) \dot{\gamma}$
<i>Вязкопластичные модели</i>	
Шведов-Бингам	$P = P_0 + \eta^* \dot{\gamma}$
Баркли-Гершель	$P = P_0 + k \dot{\gamma}^n$
Рейнер	$\dot{\gamma} = \sum_{k=0}^N a_k P^{2k+1}$
<i>Реологические модели с временной зависимостью</i>	
Уайт-Метцнер	$\dot{\gamma} = \frac{P}{\eta_{cp}} + \frac{1}{E} \frac{dP}{dt}$
Обобщенная модель Максвелла	$P(t) = \sum_{i=1}^n P_i \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right)$
Обобщенная модель Кельвина-Фойгта	$\dot{\gamma}(t) = \sum_{i=1}^n \gamma_i \exp\left(-\frac{t}{T_i}\right)$
Шведов	$\dot{\gamma} = \frac{P - P_0}{\eta^*} + \frac{1}{E} \frac{dP}{dt}$
Желтов	$a_1 + a_2 \dot{\gamma} = a_0 + a_3 P + a_4 \frac{dP}{dt}$

### РАЗДЕЛ 3. ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ.

Воспользуемся полученной в разделе 1 формулой (3) и, подставив выражения для средней скорости теплового движения и средней длины свободного пробега идеального газа, получим следующую зависимость:

$$\eta \sim \frac{\sqrt{MT}}{d_{\text{эф}}^2},$$

в классической теории идеального газа коэффициент пропорциональности равен 0,3333.

Уравнение для вязкости, полученное из точного решения для модели твердых невзаимодействующих сфер, имеет вид

$$\eta = 0,002669 \frac{\sqrt{MT}}{d_{\text{эф}}^2}, \quad (24)$$

здесь  $\eta$  — вязкость, мПа·с,  $M$  — молекулярная масса, г/моль (или  $10^3$  кг/моль);  $T$  — температура, К;  $d_{\text{эф}}$  — диаметр твердой сферы, Å ( $10^{-10}$  м)

Важный вклад в теорию расчета коэффициентов вязкости газов внесли Чэпмен и Энског. Их теория исходит из следующих важных предположений:

- 1) газ достаточно разбавлен и в нем происходят столкновения только двух молекул;
- 2) движение молекул при столкновении может описываться законами классической механики;
- 3) возможны лишь упругие столкновения;
- 4) межмолекулярные силы действуют только между фиксированными центрами молекул, т.е. межмолекулярная потенциальная функция сферически симметрична.

С указанными ограничениями эта теория была бы применима только для одноатомных газов при низких давлениях и высоких температурах. Для многоатомных газов действуют ограничения, относящиеся к температуре и давлению, но из-за отсутствия других удобных моделей, эту теорию часто

применяют и к многоатомным газам.

Теория Чэпмена-Энскога подробно рассматривает взаимодействия между сталкивающимися молекулами, вводя поправку на потенциальную энергию  $\varphi(r)$ . Эти уравнения хорошо известны, но их решение часто вызывает большие затруднения. Для каждого выбранного межмолекулярного потенциала  $\varphi(r)$  требуется отдельное решение. Уравнение для вязкости (в мПа·с) принимает следующий общий вид:

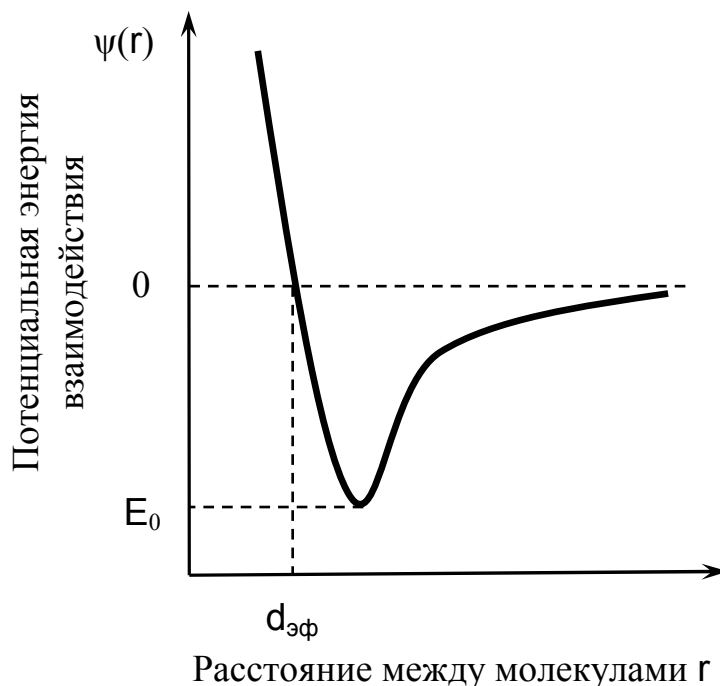
$$\eta = 0,002669 \frac{\sqrt{MT}}{d^2\Omega}, \quad (25)$$

который идентичен уравнению (2), если не считать включенного в него интеграла столкновений  $\Omega$ . Очевидно, что при отсутствии взаимодействия между молекулами величина  $\Omega$  должна равняться единице. Значение  $\Omega$  можно рассчитать, если известна функция  $\varphi(r)$ , хотя, как отмечалось выше, практически расчет может оказаться сложным. Для определения значения  $\Omega$  необходимо знать потенциальные функции Леннарда-Джонса и Штокмайера. Обе потенциальные функции представляют большой интерес для инженеров, поскольку параметры  $d_{эф}$  и  $E_0$ , характеризующие потенциал межмолекулярного взаимодействия, часто известны или могут быть определены. Однако в настоящее время предпринимаются значительные усилия, чтобы определить  $\Omega$  для других более реальных потенциальных функций.  $E_0$  - минимальная энергия притяжения между молекулами.

В основном методики расчета вязкости газа базируются или на теории Чэпмена-Энскога, или на принципе соответственных состояний. Оба эти подхода рассмотрены ниже. Рекомендации даны в конце раздела.

Уравнение (25) часто называют уравнением Чэпмена-Энскога для вязкости. Чтобы использовать его для расчета вязкостей, нужно найти диаметр столкновений  $d_{эф}$  и интеграл столкновений  $\Omega$ . В случае использования уравнения (3) интеграл столкновений  $\Omega$  является сложной функцией безразмерной температуры  $T^*$ . Его функциональная зависимость меняется при

выборе межмолекулярного потенциала  $\psi(r)$  (см. рисунок 12).



**Рисунок 12.** Межмолекулярное взаимодействие  $\psi(r)$ .

Безразмерная температура  $T^*$  определяется соотношением

$$T^* = \frac{kT}{E_0}, \quad (26)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана.

Для неполярных газов удобно использовать потенциал Леннарда-Джонса

$$\psi_{LJ}(r) = 4E_0 \left[ \left( \frac{d_{эф}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d_{эф}}{r} \right)^6 \right], \quad (27)$$

который имеет некоторые теоретические предположения, хотя и часто критикуется. Однако потенциал Леннарда-Джонса легко поддается обработке и так как интеграл столкновений относительно нечувствителен к точной форме зависимости  $\psi(r)$ , то его широко используют на практике.

При использовании потенциала Леннарда-Джонса для интеграла столкновений рядом исследователей было предложено эмпирическое уравнение



$$\Omega = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*},$$

где константы равны  $A = 1,16145$ ;  $B = 0,14874$ ;  $C = 0,52487$ ;  $D = 0,77320$ ;  $E = 2,16178$ ;  $F = 2,43787$ .

В пределах  $0,4 < T^* < 1,4$  удобно пользоваться более простым выражением Кима и Росса

$$\Omega = 1,604 T^{*-5},$$

которые определили, что при использовании этого выражения в этих пределах погрешность вычисления интеграла столкновений составляет не более 0,7%.

Иногда при отсутствии данных по молекулярным характеристикам используют эмпирические правила. Наиболее известная модификация уравнения (3) для неполярных газов - уравнение Бромли и Вильке, в котором авторы ввели критические параметры в следующие соотношения:

$$E_0/k = 0,75 T_{кр} , \text{ а } d = 5/6 V_{кр}^{\frac{1}{3}},$$

получили следующие уравнение

$$\eta = 0,00333 \frac{\sqrt{MT_{кр}}}{V_{кр}^{\frac{2}{3}}} f(1,33 T_r).$$

Здесь  $T_{кр}$  и  $V_{кр}$  - критические температура и объем,  $T_r$  - приведенная температура,  $f(1,33 T_r)$  – функция аппроксимирующая кЛ  $E_0$  (находится по таблицам).

Для вычисления вязкости полярных газов более подходит потенциальная функция Штокмайера, которая по существу идентична потенциальной функции Леннарда-Джонса, но имеет еще один член, который учитывает диполь-дипольные взаимодействия между молекулами. Брокау после обширного исследования предложил следующее выражения для потенциала Штокмайера

$$\Omega_{Штокмайер} = \Omega_{Леннард-Джонс} + \frac{0,2\delta^2}{T^*}, \text{ а } \delta = \frac{\mu_p^2}{2E_0 d_{эф}^3},$$

где  $\Omega_{\text{Леннард-Джонс}}$  есть уравнение (27), соответственно,  $\mu_p$  - дипольный момент молекулы (1 Дебай =  $3,162 \cdot 10^{-25} \text{ Н}^{1/2} \text{ м}^2$ ).

Вязкость смесей газов плохо поддается расчетам и к тому же эти расчеты часто затруднительны. Это связано с тем, что вязкость газовой смеси редко бывает линейной функцией состава. Возможны даже максимумы, в которых вязкость смеси превышает значение вязкости для любого чистого компонента, примером может служить система аммиак-водород. Однако ни об одном случае минимума вязкости не сообщалось. Тенденция, подобная той, которую проявляет система аммиак-водород, встречается наиболее часто в полярно-неполярных смесях, где вязкости чистых компонентов отличаются весьма незначительно; максимумы более ярко выражены, когда отношение молекулярных масс отличается от единицы.

Строгая кинетическая теория Чэпмена-Энскога может быть расширена для определения вязкости многокомпонентной газовой смеси при низких давлениях. Конечные выражения довольно сложны и состоят из отношения двух детерминантов, которые содержат элементы, включающие в себя мольные доли, молекулярные массы, вязкости чистых компонентов, температуру и разнообразные интегралы столкновений. Пренебрегая членами второго порядка, точное решение для вязкости смеси может быть аппроксимировано как

$$\eta_{\text{см}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \eta_i}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}},$$

где  $\eta_i$  – вязкости  $i$  компонента,  $y_i$  – мольная доля  $i$  компонента,  $\Phi_{ij}$  – некоторый расчетный параметр, в случае  $i = j$  считают  $\Phi_{ij} = 1$

В качестве примера приведем аппроксимацию Вильке для бинарной смеси газов

$$\eta_{\text{см}} = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + y_2 \Phi_{12}} + \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + y_1 \Phi_{21}},$$

$$\text{здесь } \Phi_{12} = \frac{1 + \sqrt{\frac{\eta_1}{\eta_2}} \cdot \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)}} \text{ и } \Phi_{21} = \Phi_{12} \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{M_1}{M_2} .$$

В любом случае к расчетам вязкости смесей нужно подходить аккуратно, особенно, в случаях, когда  $M_i \gg M_j$  и  $\eta_i \gg \eta_j$ .

Для смесей газов, не богатых водородом и не имеющих максимумов на кривых зависимостей вязкости от состава, можно использовать простую зависимость Хернинга и Ципперера

$$\eta_{\text{см}} = \left[ \sum_{i=1}^n y_i \eta_i \sqrt{M_i} \right] / \left[ \sum_{i=1}^n y_i \sqrt{M_i} \right] .$$

Эта зависимость часто дает результаты с точность менее 3%.

Обычно изменения давления не существенно влияют на вязкость газов при очень высоких приведенных температурах или низких приведенных давлениях. Вязкость газов сильно зависит от давления только в некоторых областях давления и температуры. Экспериментальные значения вязкости некоторых газов, сообщаемые Кестином и Ляйденфростом, для газов при приведенной температуре значительно выше единицы показывают, что влияние давления на вязкость мало. Однако вблизи линии насыщения паров и критической точки давление оказывает значительное влияние на вязкость.

При низких приведенных давлениях, за исключением области, близкой к состоянию насыщенного пара, влияние давления невелико. В таком состоянии газа вязкость возрастает с температурой. При высоких приведенных давлениях имеется широкий диапазон температур, где вязкость уменьшается с температурой. В этой области поведение вязкости газа близко воспроизводит жидкое состояние, и, возрастание температуры приводит к снижению вязкости. Наконец, при очень высоких приведенных температурах опять проявляется, но малое, влияние давления на вязкость.

## РАЗДЕЛ 4. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ.

Строгой теории вязкости жидкостей до настоящего момента не создано, поэтому на практике широко применяют ряд эмпирических и полуэмпирических формул, достаточно хорошо отражающих зависимость вязкости отдельных классов жидкостей и растворов от температуры и химического состава.

### Теория вязкости Бачинского.

Определенный интерес представляют работы А.И. Бачинского, который в начале XX века занимался вопросами вязкости. В 1913 году Бачинский предложил формулу для вязкости простых (неассоциированных) жидкостей

$$\eta = \frac{C}{V_{уд} - b_B}, \quad (28)$$

где  $C$  и  $b_B$  - постоянные величины, а  $V_{уд}$  - удельный объем. Большинство органических жидкостей, за исключением спиртов и органических кислот, хорошо описываются формулой (28). М.П. Воларович показал, что вязкость некоторых солей также удовлетворяет этому уравнению. Формулу Бачинского иногда записывают в виде

$$\nu = \frac{C}{1 - b_B \rho}, \quad (29)$$

где  $\rho$  — плотность жидкости.

В основе формулы А.И. Бачинского лежит представление о том, что вязкость жидкости определяется взаимодействием молекул. С увеличением межмолекулярного расстояния, следовательно, с уменьшением сил межмолекулярного взаимодействия уменьшается вязкость. На основе анализа большого экспериментального материала Бачинский принял, что текучесть  $1/\eta$  жидкости пропорциональна разности  $(V_{уд} - b_B)$ . Постоянная  $b_B$ , согласно воззрениям Бачинского, должна быть близка к собственному объему молекул,

т.е. к поправке на удельный объем в уравнении состояния Ван-дер-Ваальса. Сам Бачинский считал, что  $b_B = 0,307V_{кр}$ , где  $V_{кр}$  - критический объем, в то время как постоянная  $b$ , входящая в уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, связана с критическим объемом соотношением  $b = 0,333V_{кр}$ . Таким образом, разность  $(V_{уд} - b_B)$  близка к свободному объему жидкости.

В своё время взгляды А.И. Бачинского явились новым шагом в развитии учения о жидком состоянии. Они привлекли внимание исследователей к определяющей роли свободного объема в процессах, обуславливающих вязкое течение, и оказали значительное влияние на развитие теоретических представлений о механизме вязкости. Согласно взглядам Бачинского, температура влияет на вязкость не непосредственно, а через эффект теплового расширения. Следовательно, его формула должна рассматриваться как приближенная, так как повышение температуры жидкости увеличивает среднюю кинетическую энергию молекул и поэтому должно повышать их подвижность.

А.И. Бачинский связал величину  $b_B$  с критическим объемом - подход совершенно естественный, если исходить из идеи о непрерывности жидкого и газообразного состояния, заложенной в уравнении Ван-дер-Ваальса. Однако возможен иной подход - со стороны твердого состояния, тогда исходным может служить то положение, что текучесть кристалла даже вблизи температуры плавления исчезающе мала по сравнению с текучестью жидкости. Полагая текучесть равной нулю при  $v = v_s$ , где  $v_s$  - удельный объем твердой фазы вблизи температуры плавления, получим:

$$b_B \approx v_s, \quad (30)$$

и, таким образом, постоянную  $b_B$  в формуле Бачинского можно интерпретировать как удельный объем твердой фазы при температуре плавления.

Формула Бачинского очень хорошо соответствует опытным данным для большинства жидкостей. Поэтому впоследствии Предводителей и Широков в

своих работах теоретически вывели формулу Бачинского, хотя и исходили из совершенно различных предположений. Предводителей кладет в основу своих рассуждений уравнения гидродинамики, в согласии с теорией релаксации Максвелла. Далее он рассматривает механизм возникновения и распространения в вязкой жидкости продольных быстро затухающих микроволн, возникающих вследствие флуктуаций, принимая, что эти колебания подчиняются гидродинамике Максвелла.

Широков в своей работе исходит из молекулярно-кинетических соображений (1931 г.), распространяя теоретические подходы к газам на жидкости, поэтому рассмотрим его работу подробнее. Рассматривая формулу для коэффициента внутреннего трения, полученную Максвеллом для газов,  $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \lambda$ , где  $\lambda$  - средняя длина свободного пробега молекул,  $\bar{v}$  - средняя скорость их хаотического движения, Широков приходит к заключению, что эту формулу можно применить для жидкостей, если ввести в нее поправки, аналогичные, вводимым в уравнение состояния идеального газа. Принимая во внимание силы притяжения молекул и пользуясь представлениями обобщенного пространства по Джинсу, Широков получает следующее выражение для числа молекул в единице объема у границы некоторой плоскости внутри жидкости ( $N$  - общее число молекул):

$$N_v = \frac{N}{V_{уд} - b}. \quad (31)$$

Далее, имея в виду, что размерами молекул в жидкости нельзя пренебрегать, он получает для свободного пробега следующее выражение:

$$\lambda_m = \lambda \frac{V_{уд}}{V_{уд} - b}, \quad (32)$$

причем в уравнениях (31) и (32) значение  $b$  не что иное, как постоянная Ван-дер-Ваальса. Затем Широков показывает, что коэффициент внутреннего трения жидкости определяется формулой ( $m$  - масса молекулы):

$$\eta = \frac{1}{3} N_v m \bar{v} \lambda . \quad (33)$$

Подставляя в нее уравнения (31), (32) и используя уравнение Ван-дер-Ваальса Широков получает следующее выражение для вязкости жидкостей:

$$\eta = \alpha \left( p + \frac{a}{V_{уд}^2} \right) \frac{V_{уд}^2}{V_{уд} - b} . \quad (34)$$

Если использовать эту формулу в обычных условиях при атмосферном давлении, то вкладом  $p$  можно пренебречь, так как значение  $a/V_{уд}^2$  в несколько тысяч раз больше атмосферного, тогда получим следующую формулу:

$$\eta = \frac{\alpha a}{V_{уд} - b} . \quad (35)$$

Широков проверял формулу (35), вычисляя  $\alpha a$  и  $b$  для различных жидкостей, и нашел достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Отклонение вязкости органических жидкостей от формулы (28) обычно приписывают их ассоциации. Действительно, почти все органические жидкости, ведущие себя аномально в отношении формулы Бачинского, обладают склонностью к образованию открытой в 1877 г. Н.Н. Бекетовым водородной связи и проявляют аномалии также в ряде других свойств. Эти отклонения от формулы А. И. Бачинского бывают двух видов: либо функция  $\frac{1}{\eta}(p)$  выражается кривой, обращенной выпуклостью к оси плотности, либо кривой, обращенной вогнутостью к оси плотности. Отклонения первого вида дают спирты и органические кислоты, второго — вода и расплавленные металлы. Поэтому и называют первые из них отклонениями по типу спиртов, вторые — по типу воды.

Действие водородной связи в первой группе жидкостей проявляется в действительной ассоциации молекул. Что же касается воды, то согласно данным рентгеноструктурного анализа и структурной теории Бернала и Фаулера водородная связь в этом случае ведет к образованию различных

структур воды. Вблизи температуры кристаллизации, приблизительно до 4°C, «вода I» имеет структуру льда-тридимита. При повышении температуры возникает «вода II», обладающая структурой кварца, сохраняющейся почти до критической температуры. Далее, вблизи критической области структура воды становится плотно упакованной. С изменением температуры структуры непрерывно переходят одна в другую, так что только в среднем взаимное расположение молекул в большей или меньшей степени приближается к указанным структурам. Из сопоставления данных рентгеноструктурного анализа со степенью соответствия формулы Бачинского экспериментальным результатам по вязкости органических жидкостей и воды напрашивается вывод, что отклонения от формулы в известной мере связаны со структурными преобразованиями в жидкой фазе.

А.И. Бачинский и Н.С. Курнаков подчеркивали, что вязкость является структурно-чувствительной характеристикой жидкости. Н.С. Курнаков, а за ним и многие другие, выбрал вязкость в качестве одного из основных показателей физико-химического анализа. Поэтому можно ожидать, что исследование вязкости, совместно с иными макроскопическими свойствами, например, теплопроводностью, электрическим сопротивлением, диэлектрической проницаемостью, могут дать ценные сведения о структуре и структурных изменениях, происходящих в жидкости.

Остается только отметить, что сейчас формула Бачинского имеет не только историческое значение, но и не потеряла до сих пор своего значения, некоторые исследователи используют ее для расчетов вязкости жидкостей.

### **Вязкость жидкости по теории Френкеля.**

Прежде, чем перейти к теории Френкеля хотелось бы привести широко известную формулу

$$\eta = A \exp \frac{B}{RT} = A \exp \frac{B^*}{kT}, \quad (36)$$



здесь  $A$  и  $B$  - некоторые константы,  $T$  - термодинамическая температура,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $B = B^*/N_a$ ,  $N_a$  - число Авогадро.

Эта формула, как и развитие теории вязкости жидкостей, связаны с работами Аррениуса (Arrhenius), который впервые и предложил для описания температурной зависимости вязкости жидкостей подобное эмпирическое выражение. Хотя, следует заметить, что в своих работах Аррениус привел более общую формулу

$$\eta = A K^{\frac{B}{RT}}, \text{ здесь } K - \text{ некоторая константа.}$$

В дальнейшем исследованиями М.М. Кусакова было показано, что для нефтепродуктов хорошо подходит вариант формулы Аррениуса, в котором  $K = e$  (т.е. основание натурального логарифма). К аналогичным выводам пришел Г.В. Виноградов.

В некоторых источниках формулу (36) называют формулой Андраде, хотя этот ученый проводил свои исследования позднее. Андраде предполагал, что передача движения от слоя к слою текущей жидкости, осуществляется не путем перескока молекул, как у газов, а вследствие временного соединения их на границе слоев. В окончательном виде формула Андраде может быть записана в виде

$$\eta V_{уд}^{\frac{1}{3}} = A \exp \frac{C}{RT} \quad \text{или} \quad \eta = A \rho^{\frac{1}{3}} \exp \frac{C}{RT},$$

где  $A$  - постоянная пропорциональная частоте колебаний молекул;  $C$  – постоянная пропорциональная потенциальной энергии,  $V_{уд}$  – удельный объем,  $\rho = 1/V_{уд}$  - плотность.

В 1925 г. Я.И Френкель на основе молекулярно-кинетических представлений предлагает объединить такие, казалось бы, на первый взгляд взаимоисключающие свойства тел, как текучесть и твердость. На основе этих представлений Френкель теоретически получает и формулу Аррениуса.

Результаты его работы подробно представлены в монографии «Кинетическая теория жидкостей» [Френкель, 1975], впервые увидевшей свет в 1945 г. Практически одновременно аналогичные работы появились и за границей, наиболее подробно разработанной можно считать теорию Эйринга (Eyring), названную им «Теорией абсолютных скоростей реакций» (1946).

Теория жидкостей Френкеля сразу приобрела огромную популярность и признание, так известный американский физик Ларс Онзагер (получивший впоследствии Нобелевскую премию за работы по молекулярной физике) отметил в 1946 г. исключительную смелость этой работы. Эта книга Френкеля в значительной мере стимулировала развитие физики жидкостей (конденсированного состояния).

Рассмотрим несколько упрощенный вывод формулы вязкости для жидкостей, на основе представлений молекулярно-кинетической теории Френкеля. В жидкостях расстояния между молекулами значительно меньше, чем в газах, поэтому на движение молекул в жидкости в первую очередь влияет межмолекулярное взаимодействие, ограничивая их подвижность. Рассмотрим, отдельную молекулу жидкости и будем считать, что она находится в силовом поле, созданном окружающими ее молекулами. Это поле представим как совокупность большого числа потенциальных «ямок» - минимумов потенциальной энергии, - расположенных друг от друга на расстоянии того же порядка, что и размеры молекулы. Такой потенциальный рельеф, в котором движется молекула жидкости, в одномерном случае можно аппроксимировать зубчатой линией (см. рисунок 13). Высота зубцов рельефа определяет кинетическую энергию, которая требуется частице для «перескока» из своей потенциальной ямки в одну из соседних. Будем считать, что эту энергию она приобретает за весьма короткое время  $t_0$ , в течение которого частица перескакивает расстояние  $\delta_2$ , отделяющее соседние «ямки». После перескока частица отдает эту энергию и застревает в новой «ямке» в среднем на время  $t$ . Времена  $t$  и  $t_0$  можно связать между собой. Время пребывания частицы в

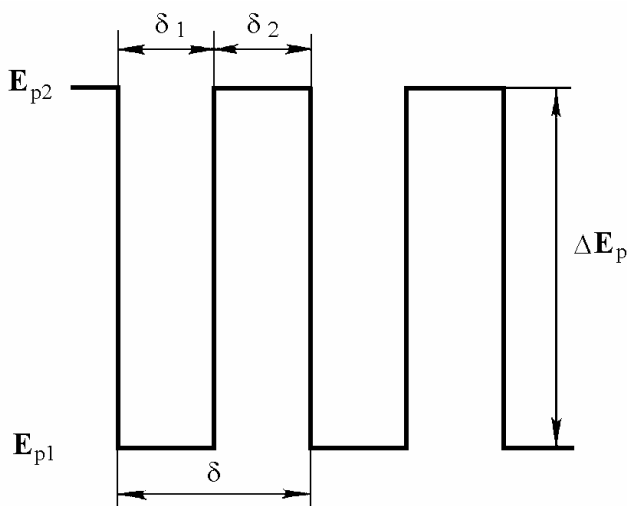
каком-либо состоянии пропорционально вероятности этого состояния, определяемой значением потенциальной энергии  $E_p$  по формуле Больцмана. Отсюда для отношения времен  $t$  и  $t_0$  имеем

$$\frac{t}{t_0} = \frac{\Delta V_1 \exp\left(-\frac{E_{p1}}{kT}\right)}{\Delta V_2 \exp\left(-\frac{E_{p2}}{kT}\right)} = \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} \exp\left(\frac{\Delta E_p}{kT}\right), \quad (37)$$

где  $T$  - температура жидкости;  $k$  - постоянная Больцмана;  $\Delta E_p = E_{p2} - E_{p1}$ ;  $\Delta V_1$  и  $\Delta V_2$  - элементы объема, соответствующие участкам  $\delta_1$  и  $\delta_2$  на рисунке 13. Если считать их равными, то

$$t = t_0 \exp\frac{\Delta E_p}{kT}. \quad (38)$$

Установить точное значение  $t_0$  оказывается невозможным. Приближенные оценки показывают, что время  $t_0$  имеет порядок  $10^{-13}$  с и приблизительно совпадает с периодом колебаний молекулы жидкости в стационарном состоянии.



**Рисунок 13.** Схема потенциального поля, в котором движется молекула жидкости.

Обсудим в рамках рассматриваемой модели зависимость вязкости от температуры. Будем считать, что перескок частицы из одного состояния в другое совершается со средней тепловой скоростью частицы, определяемой

соотношением

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} , \quad (39)$$

где  $m$  - масса частицы. Тогда, по аналогии с газом, по (38) и (39), средняя «длина свободного пробега» молекул жидкости

$$\lambda = \bar{v} \cdot t = t_0 \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \exp \frac{\Delta E_p}{kT} . \quad (40)$$

Воспользуемся теперь рассуждениями, которые применяют при выводе выражения для динамической вязкости  $\eta$  газов, тогда

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda , \quad (41)$$

где  $n$  - число молекул в единичном объеме. Подстановка (40) в (41) приводит к следующему выражению для вязкости жидкости:

$$\eta = \frac{8t_0}{3\pi} n k T \exp \frac{\Delta E_p}{kT} . \quad (42)$$

Формула (42) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, и в настоящее время является самой используемой. При  $kT < \Delta E_p$  из (42) следует, что вязкость жидкости уменьшается при повышении температуры (в противоположность газам). Однако при достаточно больших температурах, когда  $kT > \Delta E_p$  (при  $kT = \Delta E_p$  вязкость, как это видно из (42), имеет минимум), вязкость начинает возрастать с температурой, так же как и в случае газов.

Следует отметить, что имеются и другие теории, позволяющие рассчитать вязкость жидкостей. Например, в монографии Крокстона (Croxtton) [Крокстон, 1978], на основе статистического подхода, приведен приближенный метод, позволяющий определять вязкость жидкостей.

## Эмпирические формулы

В заключение приведем несколько эмпирических выражений для зависимостей вязкости от температуры. Наверно, одно из первых выражений было получено Пуазейлем для температурной зависимости вязкости воды

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + at + bt^2},$$

здесь  $\eta_0$  - вязкость воды при  $0^\circ\text{C}$ ,  $t$  – температура в градусах Цельсия,  $a$  и  $b$  – некоторые константы. Развитием этого выражения является следующая широко применяемая интерполяционная формула

$$\eta = \frac{C}{1 + at + bt^2},$$

здесь  $t$  – температура в градусах Цельсия,  $C$ ,  $a$  и  $b$  – некоторые коэффициенты, значения которых можно найти во множестве справочников для многих жидкостей.

Определенный интерес представляет эмпирическая формула предложенная Слоттом (Slotte)

$$\eta = \frac{C}{(a + t)^n},$$

здесь  $t$  – температура в градусах Цельсия,  $C$ ,  $a$  и  $n$  – некоторые постоянные, определяемые для каждой жидкости.

И конечно необходимо привести знаковую формулу Ле-Шателье, основу целой серии эмпирических выражений,

$$\eta = \exp \frac{C}{T^a},$$

здесь  $C$  и  $a$  – некоторые постоянные,  $T$  - абсолютная температура. Одну из многих вариаций формулы Ле-Шателье

$$\lg \lg \frac{\eta}{\eta_0} = A - Bt$$

Б.В. Дерягин и М.М. Кусаков с успехом применяли для машинных и

цилиндровых масел, а так же дистиллатов в диапазоне температур от -15 до +140°C.

Еще один интересный вариант формулы Ле-Шателье получил Вальтер

$$(\nu + 0,8) = \exp \frac{C}{T^a},$$

здесь  $\nu$  - кинематическая вязкость, 0,8 – эмпирический коэффициент, имеющий размерность кинематической вязкости. Это уравнение Вальтера широко и успешно используется в смазочном деле.

Небольшое изменение давления не оказывает особого влияния на вязкость жидкостей при температурах ниже нормальной точки кипения, но при очень высоких давлениях было отмечено значительное увеличение вязкости. Изучение влияния давления на вязкость некоторых простых жидкостей показало, что при высоких давлениях возможно увеличение вязкости жидкости на порядок. По-видимому, это общее правило: чем сложнее структура молекулы, тем больше влияние давления. Бриджмен из экспериментальных данных полученных при давлениях примерно до 12000 атм показал, что вязкость жидкой ртути увеличивается всего лишь на 0,32 от значения при атмосферном давлении, изобутилового спирта на 790, а сложной молекулы эвгенола около  $10^7$ . Вода является исключением, так как ее вязкость при изменении давлений от 1 до 10000 атм возрастает всего лишь в два с лишним раза. Большинство результатов показывают на то, что зависимость вязкости от давления линейна до давлений в несколько тысяч атмосфер. Однако при более высоких давлениях лучше использовать полулогарифмическую корреляцию ( $\ln \eta$  от  $p$ ), которая следует из «дырочной» теории жидкостей.

В практической деятельности встречаются случаи, когда нет возможности получить экспериментальные значения вязкости жидкости. Поэтому исследователи постоянно предпринимают попытки найти методы оценки вязкости при отсутствии экспериментальных данных.

Проведено много исследований, чтобы найти взаимосвязь между

вязкостью и структурой молекул. Подробная работа по этому вопросу опубликована Бонди (Bondi). Качественная закономерность заключается в том, что увеличение молекулярной массы, степени разветвленности или способности молекулы ассоциироваться с соседними молекулами приводит к увеличению как вязкости, так и чувствительности вязкости к температурным изменениям. Введение двойных связей обычно снижает вязкость. Меньшая гибкость получаемой в результате молекулы компенсируется уменьшением числа атомов водорода.

Исследователями было предложено много эмпирических правил для выражения связей между структурными характеристиками и вязкостью, но в настоящее время все еще не получены надежные количественные зависимости. Все попытки определения зависимости по групповым составляющим не имели значительного успеха. Приведем лишь одну эмпирическую зависимость, позволяющую получать удовлетворительные результаты и полученную для отдельных органических соединений,

$$\ln \eta = aM + b,$$

здесь  $M$  - молекулярная масса соединения, а  $a$  и  $b$  – постоянные. Причем величина  $b$  характерна для каждого гомологического ряда.

Крайне сложна ситуация с расчетами вязкости смесей жидкостей. Практически не получены удовлетворительные зависимости для определения вязкости даже бинарных смесей жидкостей, ни теоретические, ни даже эмпирические. Экспериментальные исследования показывают, что уже для бинарных смесей возможны самые различные зависимости, имеющие как максимумы, так и минимумы вязкости от соотношения компонентов смеси. Различными исследователями при малых концентрациях одного из компонентов предлагается использовать линейные зависимости, что в некоторых случаях вполне допустимо. В любом случае к расчетам вязкости смесей жидкостей нужно подходить с осторожностью, особенно в случаях с тремя и более компонентами в смеси.

## РАЗДЕЛ 5. СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

Под структурой тел обычно понимают пространственное взаимное расположение составных частей тела: атомов, молекул, мелких частиц. В природе и на практике приходится иметь дело не с чистыми веществами, а с веществами, имеющими включения, примеси, добавки и т.п. То есть реальные вещества представляют собой дисперсные системы и структуры.

Структура разбавленных агрегативно устойчивых дисперсных систем по ряду свойств очень похожа на структуру истинных растворов. Основное отличие состоит в том, что в дисперсных (гетерогенных) системах частицы дисперсной фазы и молекулы дисперсионной среды сильно различаются по размерам. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к взаимодействию ее частиц, подобному ассоциации молекул и ионов в истинных растворах. Изменение свойств дисперсных систем с ростом концентрации происходит постепенно до тех пор, пока не наступит коагуляция частиц. В коллоидной химии понятия структуры и структурообразования принято связывать именно с коагуляцией (слипание и слияние частиц дисперсной фазы). В процессе коагуляции происходит образование пространственной структурной сетки из частиц дисперсной фазы, при этом резко меняют свойства, и увеличивается прочность системы.

Таким образом, структурообразование в свободнодисперсных системах можно рассматривать как результат потери их агрегативной устойчивости. По мере увеличения прочности структуры свободнодисперсная система переходит в связнодисперсную систему. Появление и характер образующихся структур, как правило, определяют по механическим свойствам систем, к важнейшим из которых относятся вязкость, упругость, пластичность, прочность. Так как эти свойства непосредственно связаны со структурой тел, то их обычно называют структурно-механическими.

Широкий спектр структурно-механических свойств отражает



многообразии природных и синтетических тел, большинство из которых является дисперсными системами со всевозможной комбинацией фаз, различающихся природой и агрегатным состоянием, размером частиц и взаимодействиями между ними. Поэтому структурно-механические свойства дисперсных систем представляются непрерывным и бесконечным рядом не только промежуточных, аддитивно складываемых свойств, но и качественно новых, не присущих отдельным компонентам. Умение управлять процессами, протекающими в дисперсных системах, открывает неограниченные возможности для получения материалов с требуемыми свойствами.

Благодаря работам П.А. Ребиндера, и его учеников учение о структурообразовании в дисперсных системах превратилось в самостоятельный раздел коллоидной химии, названный физико-химической механикой.

Анализ многообразных свойств структур в дисперсных системах позволил П.А. Ребиндеру разделить их на два основных класса, различающихся по видам взаимодействия частиц дисперсной фазы. Исходя из того, что коагуляция соответствует первичному и вторичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц, он предложил различать *конденсационно-кристаллизационные* и *коагуляционные структуры*. Конденсационно-кристаллизационное структурообразование, отвечающее коагуляции в первичном потенциальном минимуме, осуществляется путем непосредственного химического взаимодействия между частицами и их срастания с образованием жесткой объемной структуры. Если частицы аморфные, то структуры, образующиеся в дисперсных системах, принято называть конденсационными, если частицы кристаллические, то структуры являются кристаллизационными. При непосредственном срастании частиц механические свойства структур соответствуют свойствам самих частиц. Конденсационно-кристаллизационные структуры типичны для связнодисперсных систем, т.е. систем с твердой дисперсионной средой. Такие

структуры придают телам прочность, хрупкость и не восстанавливаются после разрушения.

Под коагуляционными структурами понимают структуры, которые образуются при коагуляции, соответствующей вторичному минимуму потенциальной кривой взаимодействия частиц дисперсной фазы (хотя конденсационно-кристаллизационные структуры также формируются в результате коагуляции). При образовании коагуляционных структур взаимодействие частиц, осуществляемое через прослойки дисперсионной среды, является, как правило, ван-дер-ваальсовым, и поэтому пространственный каркас такой структуры не может отличаться высокой прочностью. Механические свойства коагуляционных структур определяются не столько свойствами частиц, образующих структуру, сколько характером и особенностями межчастичных связей и прослоек. Коагуляционные структуры имеют обычно жидкую дисперсионную среду. Для них характерна способность восстанавливать структуру во времени после ее механического разрушения. Это явление получило название *тиксотропии*. Соответственно подобные структуры часто еще называют коагуляционно-тиксотропными.

Самопроизвольное восстановление коагуляционной структуры свидетельствует о том, что она обладает наибольшей механической прочностью при относительном минимуме энергии Гиббса. Такое соответствие отсутствует у конденсационно-кристаллизационных структур, которые образуются обычно в условиях высоких пересыщений и поэтому термодинамически не устойчивы. Их высокая прочность обеспечивается одновременным уменьшением пересыщения и снижением внутренних напряжений.

В практической деятельности используют реальные тела с самой разнообразной структурой. Как правило, материалы и изделия из них являются твердыми телами, имеющими конденсационно-кристаллизационные структуры (металлы, сплавы, бетон, керамика и др.), а сырье и промежуточные продукты

чаще всего представляют собой жидкообразные или твердообразные системы с коагуляционной структурой. Последние очень удобны в технологии материалов, поскольку обеспечивают возможность регулирования состава и однородности, а в технологии изделий - регулирование процессов формования и др. В процессе изготовления материалов и изделий из них, как правило, осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным.

Разнообразие структур в реальных дисперсных системах не позволяет четко разделить их на два указанных вида. Безусловно, существует множество промежуточных состояний систем. И все же предложенная П.А. Ребиндером классификация структур дисперсных систем помогает связать механические свойства тел с их строением.

Кроме того, имеются классификации тел, основанные на их реологических свойствах. В соответствии с этими свойствами все реальные тела принято делить на *жидкообразные* (предел текучести равен нулю,  $P_T = 0$ ) и *твердообразные* ( $P_T > 0$ ).

Жидкообразные тела классифицируют на *ньютоновские* и *неньютоновские жидкости*. Ньютоновскими жидкостями называют системы, вязкость которых не зависит от напряжения сдвига и является постоянной величиной в соответствии с законом Ньютона. Течение неньютоновских жидкостей не следует закону Ньютона, их вязкость зависит от напряжения сдвига. В свою очередь, они подразделяются на *стационарные*, реологические свойства которых не изменяются со временем, и *нестационарные*, для которых эти характеристики зависят от времени. Среди неньютоновских стационарных жидкостей различают *псевдопластические* и *дилатантные*. Типичные зависимости скорости деформации жидкообразных тел от напряжения (*кривые течения*, или *реологические кривые*) представлены на рисунке 14.

Экспериментальные исследования показали, что графические зависимости между напряжением сдвига и скоростью деформации,

представленные в логарифмических координатах, для стационарных жидкообразных систем часто оказываются линейными и различаются только тангенсом угла наклона прямой. Поэтому общую зависимость напряжения сдвига от скорости деформации можно выразить в виде степенной функции:

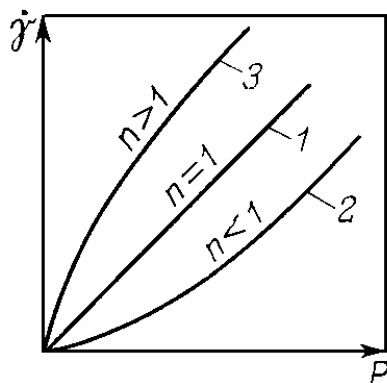
$$P = k \dot{\gamma}^n, \quad (43)$$

где  $k$  и  $n$  - постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему.

Двухпараметрическое уравнение (43) известно под названием математической модели Оствальда-Вейля. Ньютоновская вязкость  $\eta$  неньютоновской стационарной жидкости определяется уравнением

$$\eta = \frac{P}{\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{n-1}. \quad (44)$$

Если  $n = 1$ , жидкость является ньютоновской и константа  $k$  совпадает со значением ньютоновской вязкости (*кривая 1* на рисунке 14). Таким образом, отклонение  $n$  от единицы характеризует степень отклонения свойств жидкости от ньютоновских. Для псевдопластических жидкостей ( $n < 1$ ) характерно снижение ньютоновской вязкости с ростом скорости деформации сдвига (*кривая 2* на рисунке 14). Для дилатантных жидкостей  $n > 1$  и ньютоновская вязкость растет с увеличением скорости деформации сдвига (*кривая 3* на рисунке 14).



**Рисунок 14.** Типичные кривые течения жидкообразных сред:

1. ньютоновские жидкости; 2. псевдопластические жидкости; 3. дилатанские жидкости.

Разбавленные дисперсные системы с равноосными частицами обычно представляют собой ньютоновские жидкости. К псевдопластическим жидкостям относятся суспензии, содержащие асимметричные частицы, и растворы полимеров, например производные целлюлозы. По мере роста напряжения сдвига, частицы суспензии постепенно ориентируются своими большими осями вдоль направления потока. Хаотическое движение частиц меняется на упорядоченное, что ведет к уменьшению вязкости. Дилатантные жидкости в химической технологии встречаются редко, их свойства характерны, например, для некоторых керамических масс. Дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с большим содержанием твердой фазы. При течении таких дисперсных систем под действием малых нагрузок дисперсионная среда играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. С возрастанием нагрузки плотная упаковка частиц нарушается (разрыхляется), объем системы несколько увеличивается (увеличивается межчастичный объем), что приводит к оттоку жидкости в расширенные участки и недостатку ее для смазки трущихся друг о друга частиц, т.е. вязкость возрастает.

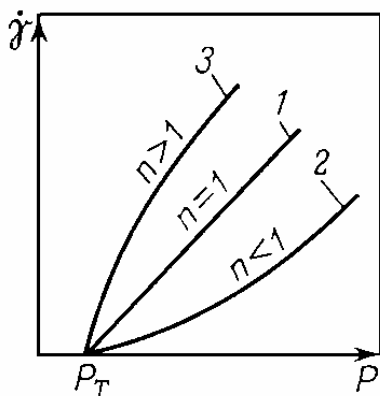
Твердообразные дисперсные системы подразделяют на *бингамовские* и *небингамовские*. Их поведение описывается общим уравнением:

$$P - P_T = k \dot{\gamma}^n \quad (45)$$

При  $n = 1$  уравнению следует бингамовское тело,  $n > 1$  - пластическое дилатантное тело и  $n < 1$  - псевдопластическое твердообразное тело (см. рисунок 15).

Необходимо отметить, что твердообразные и жидкообразные тела отличаются не только наличием или отсутствием предела текучести, но и определенным поведением при развитии деформации. Для структурированных жидкостей с ростом нагрузки характерен переход к ньютоновскому течению, отвечающему предельно разрушенной структуре; для твердообразных тел

увеличение нагрузки приводит к разрыву сплошности тела и его разрушению. Имеется множество систем, обладающих промежуточными структурно-механическими свойствами.



**Рисунок 15.** Типичные кривые течения твердообразных тел: 1 - бингамовское тело; 2 - псевдопластическое твердообразное тело; 3 - пластическое дилатанское тело.

По реологическим свойствам к бингамовским твердообразным системам очень близки буровые растворы, шламы, пульпы, масляные краски, зубные пасты и т. д. Они отличаются небольшим пределом текучести, а при развитии деформации ведут себя как структурированные жидкости. Такие системы часто относят к неньютоновским жидкостям.

Для типичных твердообразных тел характерен значительный предел текучести. Хрупкое тело разрушается при нагрузке, меньшей предела текучести (предела упругости). В большинстве реальных твердых тел пластические деформации развиваются при всех нагрузках, но часто в области малых нагрузок ими можно пренебречь. В соответствии с этим предел текучести в той или иной степени является условным. Если хрупкое тело подвергнуть всестороннему сжатию при высоких давлениях и предотвратить возможность его разрушения, то при достаточно высоких напряжениях оно может проявлять пластичность, т.е. необратимо деформироваться без потери сплошности.

Таким образом, деление твердых тел на упругие, пластичные и хрупкие также до известной степени условно, так как характер деформации зависит от условий, типа напряжений, продолжительности их действия и

других факторов. К хрупким твердообразным телам можно отнести неорганические материалы типа бетонов, керамики на основе различных оксидов и др. Металлы и сплавы обладают пластическими свойствами. Высокоэластическое и вязкотекучее состояния более характерны для органических пластиков.

Для нестационарных систем, реологические свойства которых изменяются со временем, характерны явления тиксотропии и реопексии. *Тиксотропия* - специфическое свойство коагуляционных структур. Разрушение структуры выражается в разрыве контактов между частицами дисперсной фазы, а ее тиксотропное восстановление - в возобновлении этих контактов вследствие подвижности среды и броуновского движения частиц. Восстановление структуры обычно контролируется по увеличению вязкости системы, поэтому явление тиксотропии можно определить как уменьшение вязкости системы во времени при наложении нагрузки и постепенный рост вязкости после снятия нагрузки. Явление тиксотропии соответствует поведению псевдопластических тел, у них вязкость уменьшается с ростом напряжения сдвига. Чем медленнее восстанавливается структура (вязкость) после снятия нагрузки или чем медленнее она разрушается (уменьшается вязкость) при данном напряжении сдвига, тем сильнее выражено явление тиксотропии. Если обратимое восстановление структуры происходит очень быстро, то тело можно отнести к стационарным псевдопластическим; иногда говорят, что оно обладает мгновенной тиксотропией.

Метод количественной оценки тиксотропных свойств основан на эмпирическом уравнении:

$$\eta = A \dot{\gamma}^B \tau^C, \quad (46)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  - константы,  $B$  - показатель псевдопластичности;  $C$  - показатель тиксотропных свойств,  $\tau$  - характерное время релаксации.

Увеличение константы  $B$  означает, что жидкообразное тело становится

более восприимчивым к деформации, а увеличение  $C$  показывает, что его свойства становятся в большей степени зависимыми от времени. Для определения констант проводят соответствующие экспериментальные испытания.

Ярко выраженной тиксотропией обладают суспензии бентонитовой глины с концентрацией дисперсной фазы более 10% (буровые растворы). В спокойном состоянии эта система представляет собой пластическое твердообразное тело, которое не течет под действием силы тяжести. После встряхивания суспензия настолько разжижается, что может легко вытекать из сосуда. Через определенное время выдерживания суспензии в спокойном состоянии она снова превращается в не текучую структурированную систему. Явление тиксотропии проявляется в природе при образовании плывунов, оползней. Его необходимо учитывать при перекачке суспензий, шламов, пульпы, вязких нефтей, которые могут затвердевать при возможной остановке насосов.

Вместе с тем тиксотропия способствует более эффективному проведению ряда технологических операций. Например, тиксотропия позволяет проводить вибрационную обработку материалов, при которой происходит разрушение структуры, что, облегчает процессы перемешивания, обеспечивает плотную упаковку, снятие внутренних напряжений и т.д.

К явлению, противоположному тиксотропии, относится реопексия. *Реопексия* - возрастание прочности структуры (вязкости) со временем при действии напряжения сдвига. Например, после тиксотропного разжижения гидрозоля восстановление структуры может происходить значительно быстрее, если медленно перемешивать систему. Такое явление обычно наблюдается в гидрозолях с частицами палочкообразной формы, это часто объясняют тем, что небольшое увеличение течения способствует параллельной ориентации частиц и соответственно ускорению образования структуры.



## ЛИТЕРАТУРА

- [Адамсон, 1979] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. - М.: Мир, 1979. - 568 с.
- [Гатчек, 1935] Гатчек Э. Вязкость жидкостей. - М., Л.: ОНТИ, 1935. - 312 с.
- [Девликамов, 1975] Девликамов В. В., Хабибуллин З. А., Кабиров М. М. Аномальные нефти. - М.: Недра, 1975. - 168 с.
- [Дунюшкин, 2004] Дунюшкин И.И., Мищенко И.Т., Елисеева Е.И. Расчеты физико-химических свойств пластовой и промысловой нефти и воды: Учебное пособие для вузов. - М: ФГУП Из-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004 . - 448 с.
- [Евдокимов, 1990] Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Концентрационные изменения мицеллярной структуры в неводных растворах // Коллоидный журнал, Т.52, 1990. - С. 965-967.
- [Клейтон, 1950] Клейтон В. Эмульсии (их теория и технические применения). Перевод с англ. Под ред. П.А. Ребиндера. – М.: Изд. иностр. литературы, 1950. – 680 с.
- [Крокстон, 1978] Крокстон К. Физика жидкого состояния. Статистическое введение. - М.: Мир, 1978. - 400 с.
- [Кусаков, 1936] Кусаков М.М. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. М.-Л.: ОНТИ, 1936, - 744 с.
- [Ландау, 1986] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. - М.: Наука, 1986. - 736 с.
- [Мителл, 1980] Мицеллообразование, солубилизация и микроэмульсии. / Под общ. ред. Мителла К., - М.: Мир, 1980. - 598 с.
- [Орлов, 1991] Орлов Г.А., Кендис М.Ш., Глущенко В.Н. Применение обратных эмульсий в нефтедобыче. - М.: Недра, 1991. - 224 с.
- [Рейнер, 1965] Рейнер М. Реология. - М.: Наука, 1965. - 224 с.
- [Сафиева, 1998] Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. М.: Химия, 1998. – 448 с.

- [Северс, 1966] Северс Э.Т. Реология полимеров. - М.: Химия, 1966. - 200 с.
- [Сердюк, 1987] Сердюк А.И., Кучер Р.В. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ. - Киев: Наукова думка, 1987. - 208 с.
- [Френкель, 1975] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1975. - 592 с.
- [Фролов, 1989] Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. - М.: Химия, 1989. - 464 с.
- [Шерман, 1972] Sherman P. Emulsion Science. Academic Press, London and New York, 1968, p. 131. (Русский перевод – Шерман Ф. Эмульсии. Пер. с англ. Под ред. А.А. Абрамзона – Л.: Химия, 1972. – 448 с.)
- [Щукин, 2004] Щукин Е.Д. и др. Коллоидная химия. - М.: Высшая школа, 2004. - 445 с.
- [Hartley, 1936] Hartley G.S., «Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts», Hermann, Paris, 1936.
- [Sherman, 1963] Sherman P., J. Phys. Chem., 67, 2531 (1963).
- [Taylor, 1932] Taylor G.I., Proc. Roy. Soc. (London), A138, 41 (1932).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

### ЧАСТЬ 1.

ПРЕДИСЛОВИЕ	...3
1. Вязкость и реология. Основные понятия.	...5
2. Основы реологии. Реологические модели.	...15
3. Вязкость газов	...30
4. Вязкость жидкостей.	...36
5. Структурно-механические свойства.	...48
ЛИТЕРАТУРА	...57

---

Евдокимов Игорь Николаевич, Елисеев Николай Юрьевич.

Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа.  
Часть 1. Основные понятия. Методическое пособие.

Сводный тематический план 2005

---

Подписано в печать

Формат 60x90

Объем \_\_\_ уч.-изд. л.

Тираж \_\_\_ экз.

Заказ № \_\_\_\_\_

---

Отдел оперативной полиграфии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр -кт, 65