
С. ОДИНАЕВ,¹ А. АБДУРАСУЛОВ²

¹ Академия наук Республики Таджикистан

(Просп. Рудаки, 33, Душанбе 734025, Таджикистан; e-mail: odsb42@mail.ru)

² Таджикский технический университет им. М.С. Осими

(Ул. Академика Раджабовых, 10, Душанбе 734042, Таджикистан)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ СДВИГОВОЙ И ОБЪЕМНОЙ ВЯЗКОСТИ МНОГОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

УДК 538.93

Исследована зависимость коэффициентов сдвиговой $\eta_S(\omega)$ и объёмной $\eta_V(\omega)$ вязкости многоатомных жидкостей, полученных на основе кинетических уравнений для одночастичной $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ и двухчастичной $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ функций распределения, от термодинамических параметров состояния. Проведены численные расчеты коэффициентов $\eta_S(\omega)$ и $\eta_V(\omega)$ для жидких N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 при определённом выборе потенциала межмолекулярного взаимодействия $\Phi(|\mathbf{r}|)$ и радиальной функции распределения $g(|\mathbf{r}|)$ в широком интервале изменения температуры T и плотности ρ при фиксированной частоте ω . Исследовано выполнение закона соответственных состояний (ЗСС) для вязких свойств многоатомных жидкостей в зависимости от приведенных ρ^ и T^* . Полученные результаты теоретических расчетов изочастотных коэффициентов вязкости этих жидкостей находятся в удовлетворительном согласии с имеющимися в литературе экспериментальными данными.*

Ключевые слова: частотная дисперсия, трансляционная и структурная релаксация, коэффициенты сдвиговой и объёмной вязкости, потенциал взаимодействия, радиальная функция распределения, коэффициент трения жидкости.

1. Введение

Исследование неравновесных свойств и восстановление равновесной структуры жидкостей тесно связано с изучением природы внутренних релаксационных процессов и явлений переноса в них. Последние сопровождаются наличием диссипативных явлений, которые описываются динамическими коэффициентами переноса и соответствующими им модулями упругости. Среди этих динамических параметров жидкостей особое место имеют динамические коэффициенты сдвиговой $\eta_S(\omega)$ и объёмной $\eta_V(\omega)$ вязкости, а также динамические

модули сдвиговой $\mu(\omega)$ и объёмной $K(\omega)$ упругости, обусловленные переносом потока импульса. Коэффициент сдвиговой вязкости $\eta_S(\omega)$ наиболее хорошо экспериментально исследован в широком интервале изменения плотности ρ , давления P , температур T и частот ω , подробные обзоры которых приведены в [1–3]. Однако коэффициент объёмной вязкости $\eta_V(\omega)$, динамические модули сдвиговой $\mu(\omega)$ и объёмной $K(\omega)$ упругости прямыми экспериментальными измерениями определить невозможно. Их определяют косвенным образом с помощью измерения других коэффициентов или физических параметров [4–7].

В работе [7] были выполнены точные измерения коэффициента поглощения звука α для жидкого

© С. ОДИНАЕВ, А. АБДУРАСУЛОВ, 2013

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2013. Т. 58, № 9

827

Ag, Kг и Хе вблизи тройной точки. Полученные результаты не соответствуют литературным данным для объёмной вязкости η_V простых жидкостей. Величина η_V не исчезает вблизи точки отвердевания, и отношение η_V/η_S даёт заниженные значения (порядок 0,3–0,5). Этот результат отличается от теоретического значения $\eta_V/\eta_S \sim 1,2$, полученного на основе теории Энскога, однако находится в удовлетворительном согласии с результатами, рассчитанными методом молекулярной динамики для твёрдых сфер.

Известно, что для вязкой сжимаемой жидкости учёт как сдвиговой η_S , так и объёмной η_V вязкости, определяющих потери энергии при всестороннем сжатии и разрежении, является обязательным. В работе [8] приведен краткий обзор влияния макроскопической динамической сдвиговой вязкости η_S на вращающиеся в вязкой жидкости цилиндр и шар, а также даны формулы элементарной теории вязкости. Введено понятие молекулярной вязкости и показано, что в рамках определённой схемы коэффициент сдвиговой динамической молекулярной вязкости и его температурная зависимость могут быть получены из спектров деполаризованного молекулярного рассеяния света, дисперсии электромагнитных волн в жидкостях, состоящих из молекул с постоянным дипольным моментом. Там же отмечено, что для многих органических жидкостей при поглощении звука в ультразвуковой области η_V играет большую роль, чем η_S .

В работе [9] приведены обзоры физических методов измерения коэффициентов вязкости наиболее распространённого типа анизотропных жидкостей – нематических жидких кристаллов (НЖК). Кратко изложена гидродинамическая теория Лесли–Эриксона–Пароди, в которой показано наличие пяти независимых коэффициентов вязкости. Относительной особенностью анизотропных жидкостей по сравнению с изотропными жидкостями является наличие коэффициента вращательной вязкости, соответствующего диссипации энергии при переориентации жидких кристаллов. Приведены оценки точности и сложности различных методов измерений.

Дисперсия динамических кинетических коэффициентов и соответствующие им модули упругости простых жидкостей в широком интервале изменения термодинамических параметров состо-

яния и частот численно рассчитаны методом молекулярной динамики в [10–12]. Область частотной дисперсии этих коэффициентов является широкой. По-видимому это соответствует низкочастотным асимптотикам коэффициентов вязкости $\sim \omega^{1/2}$, которые являются фурье-образом дальновременного поведения автокорреляционных функций, пропорциональных $\sim t^{-3/2}$.

Изучению вязкоупругих свойств классических жидкостей как на основе феноменологической, так и методами статистической теории посвящено много работ, подробные обзоры которых приведены в [1–3, 13, 14]. Методом кинетической теории [15–18] исследованы динамические вязкоупругие свойства простых одноатомных классических жидкостей Ag, Kг и Хе в зависимости от термодинамических параметров состояния в широком диапазоне частот.

Экспериментальному исследованию вязких свойств многоатомных жидкостей с квазисферическими молекулами посвящено достаточное количество работ. Согласно [21–26] к этим классам жидкостей можно отнести H_2 , N_2 , O_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CF_4 и так далее, в которых экспериментально исследованы вязкоупругие свойства в широком интервале изменения плотности и температуры. В [24] показано, что отличие коэффициента объёмной η_V от сдвиговой η_S вязкости, как и различие характерных времен релаксации соответственных видов деформации, объясняется теми же причинами, что и в одноатомных жидкостях. Также отмечено, что колебательная релаксация не оказывает влияния на экспериментальные результаты, а наличие вращательных степеней свободы приводит к некоторому ускорению релаксации по импульсам.

Как известно, жидкости, состоящие из двух или многоатомных молекул, наряду с поступательными степенями свободы, имеют еще внутренние (вращательные и колебательные) степени свободы. При исследовании явлений переноса и упругих свойств этих жидкостей следует еще учитывать вклады вращательных и колебательных релаксационных процессов. Для этого в исходных кинетических уравнениях для одночастичной $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ и двухчастичной $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ функций распределения, наряду с импульсом \vec{p} и пространственными координатами \mathbf{q} , следует еще учитывать эволюцию этих функций по полярным углам и их моментам,

что является сложной математической задачей. Поэтому при исследовании вязкоупругих свойств жидкостей, состоящих из многоатомных молекул, ограничимся рассмотрением неполярных, не ассоциирующихся жидкостей, состоящих из частиц шаровой или близкой к ней симметрией, т.е. из квазисферических молекул.

Целью настоящей работы является исследование зависимости коэффициентов сдвиговой $\eta_S(\omega)$ и объёмной $\eta_V(\omega)$ вязкости многоатомных жидкостей от термодинамических параметров состояния, а также проведение численных расчетов для жидких N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 в широком интервале изменения плотности ρ и температур T , при фиксированной частоте ω .

2. Получение аналитических выражений коэффициентов вязкости и выбор модели

В качестве исходного, воспользуемся микроскопическим определением тензора напряжения $\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ классических жидкостей [17, 19]:

$$\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = \int \frac{\tilde{p}_1^\alpha \tilde{p}_1^\beta}{m} f_1(\mathbf{x}_1, t) d\mathbf{p}_1 + \frac{\sigma^3}{2} \int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}|)}{\partial r} \frac{r^\alpha r^\beta}{r} n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (1)$$

где $\mathbf{r} = (\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1)/\sigma$ – приведенное взаимное расстояние, σ – диаметр молекулы, $\tilde{p}_1^\alpha = p_1^\alpha - m v^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$ – относительный импульс; m , $v^\alpha(\mathbf{q}_1, t)$, p_1^α – масса, компоненты средней скорости и импульса частиц, $\mathbf{x} = \{\mathbf{q}, \mathbf{p}\}$, \mathbf{q} – координаты и \mathbf{p} – импульсы частиц, $\Phi(|\mathbf{r}|)$ – межмолекулярный потенциал взаимодействия, $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ – неравновесная бинарная плотность частиц в конфигурационном пространстве, которая является импульсным моментом двухчастичной функции распределения:

$$n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t) = \int f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2. \quad (2)$$

Для определения $\sigma^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ воспользуемся кинетическими уравнениями для одночастичной $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ и двухчастичной $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ – функций распределения, полученных в [19], которые имеют вид

$$\hat{L}_1 f_1(\mathbf{x}_1, t) - \int \hat{\theta}_{12} f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) d\mathbf{x}_2 = \beta_1 \frac{\partial}{\partial p_1^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_1^\alpha}{m} f_1(\mathbf{x}_1, t) + kT(\mathbf{q}_1, t) \frac{\partial f_1(\mathbf{x}_1, t)}{\partial p_1^\alpha} \right], \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & (\hat{L}_{12} - \hat{\theta}_{12}) f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) - \\ & - \int (\hat{\theta}_{13} + \hat{\theta}_{23}) f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) d\mathbf{x}_3 = \\ & = \sum_{i=1}^2 \beta_i \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} \left[\frac{\tilde{p}_i^\alpha}{m} f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) + \right. \\ & \left. + kT(\mathbf{q}_i, t) \frac{\partial f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)}{\partial p_i^\alpha} \right], \quad (4) \end{aligned}$$

где

$$\hat{L}_1 = \frac{\partial}{\partial t} + \frac{p_1^\alpha}{m} \frac{\partial}{\partial q_1^\alpha}; \quad \hat{L}_{12} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \frac{p_i^\alpha}{m} \frac{\partial}{\partial q_i^\alpha};$$

$\hat{\theta}_{ij} = \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)}{\partial q_i^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_i^\alpha} + \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)}{\partial q_j^\alpha} \frac{\partial}{\partial p_j^\alpha}$ – оператор взаимодействия Чо и Уленбека, β – коэффициент трения жидкости, k – постоянная Больцмана, $T(\mathbf{q}, t)$ – неравновесная температура.

Уравнения (3) и (4) являются незамкнутыми, и это естественно, так как в системе многих взаимодействующих частиц невозможна полная изоляция группы рассматриваемых частиц. Чтобы замкнуть систему этих уравнений для $f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)$, принимаем суперпозиционное приближение Кирквуда:

$$f_3(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t) = \frac{f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t) f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3, t) f_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, t)}{f_1(\mathbf{x}_1, t) f_1(\mathbf{x}_2, t) f_1(\mathbf{x}_3, t)}. \quad (5)$$

Тогда уравнения (3) и (4) с учетом (5) являются замкнутыми и позволяют исследовать явления переноса, упругие и акустические свойства классических жидкостей.

Умножая уравнение (3) на $\tilde{p}_1^\alpha \tilde{p}_1^\beta / m$ и интегрируя по импульсам $d\mathbf{p}_1$, для $K^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t) = p_k \times (\mathbf{q}_1, t) \delta^{\alpha\beta} + k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ получаем дифференциальное уравнение, которое состоит из суммы двух членов, т.е. кинетической части неравновесного давления $p_k(\mathbf{q}_1, t) \delta^{\alpha\beta}$ и кинетической части тензора вязкого напряжения $k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$. Уравнение для $k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)$ имеет вид

$$\frac{\partial k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t)}{\partial t} + 2n_0 k T_0 \left\{ \frac{\partial v^\alpha(\mathbf{q}_1, t)}{\partial q_1^\beta} \right\} = -\frac{1}{\tau} k^{\alpha\beta}(\mathbf{q}_1, t), \quad (6)$$

где $\tau = m/2\beta$, m – масса частиц и β – коэффициент трения жидкости,

$$\left\{ \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q^\beta} \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q^\beta} + \frac{\partial \vartheta^\beta}{\partial q^\alpha} - \frac{2}{3} \delta^{\alpha\beta} \operatorname{div} \vartheta \right).$$

Уравнения для бинарной плотности в конфигурационном пространстве $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$ получено следующим образом. Интегрируя по импульсам $d\mathbf{p}_1$ и $d\mathbf{p}_2$ уравнения (4) с учетом выражений (2) и (5), воспользуемся методом вычисления импульсных моментов двухчастичной функции распределения $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$, получаем уравнение для бинарной плотности $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$, содержащее дивергенции высших моментов. Учитывая медленное изменение высших моментов функции $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ в пространстве и времени, в первом приближении по параметру m/β , переходя от координат $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ к средним $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2)/2$ и взаимным $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_1$ координатам, разлагая $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$, а также остальные функции, входящие в эти уравнения, в ряды Тейлора около точки \mathbf{q}_1 и полагая пространственную неоднородность жидкости слабой, для бинарной плотности частиц в конфигурационном пространстве $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, t)$, получаем неоднородное уравнение параболического типа, т.е. уравнение Смолуховского в следующем виде [17, 19]:

$$\frac{\partial n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \omega_0 \hat{L} n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = F(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) \quad (7)$$

$$F(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, t) = -2n_2^0(|\mathbf{r}|) \left\{ \left[1 + \frac{1}{6} \frac{\partial \ln g_0(r)}{\partial \ln r} - \frac{1}{2} \left[n_0 \left(\frac{\partial \ln g(r)}{\partial n_0} \right)_T + \gamma T_0 \left(\frac{\partial \ln g(r)}{\partial T_0} \right)_n \right] \right] \times \right. \\ \left. \times \operatorname{div} \vartheta + \left(\frac{r^\alpha r^\beta - (1/3)r^2 \delta^{\alpha\beta}}{r^2} \right) \frac{\partial \ln g(r)}{\partial \ln r} \left\{ \frac{\partial \vartheta^\alpha}{\partial q_1^\beta} \right\} \right\}, \quad (8)$$

где $\hat{L} = -\frac{\partial}{\partial r^\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r^\alpha} - \frac{\partial}{\partial r^\alpha} \ln g_0(|\mathbf{r}|) \right]$ – оператор Смолуховского в конфигурационном пространстве, $\omega_0 = \tau_0^{-1} = 2kT/\beta\sigma^2$ – феноменологический параметр, являющийся аналогом времени диффундирующей молекулы; k – постоянная Больцмана; $n_2^0(|\mathbf{r}|) = n_0^2 g(r)$; $\gamma = (nc_v)^{-1} (\partial p / \partial T)_n$; n_0, T_0 – равновесная плотность и температура; $g(r)$ – равновесная радиальная функция распределения.

Решение уравнения (7) для $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ представляет собой задачу Коши ($t > 0, -\infty \leq r \leq \infty$) с нулевым начальным условием, которое имеет вид

$$n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t) = \int_0^t dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} G(r, r_1, t - t_1) F(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}_1, t) d\mathbf{r}_1, \quad (9)$$

где

$$G(r, r_1, t - t_1) = \frac{2(r r_1)^{-1}}{(2\pi)^3} \left[\frac{\pi}{\omega_0(t - t_1)} \right]^{1/2} \times \\ \times \left\{ \exp \left[-\frac{(r - r_1)^2}{4\omega_0(t - t_1)} \right] - \exp \left[-\frac{(r + r_1)^2}{4\omega_0(t - t_1)} \right] \right\}. \quad (10)$$

Выражение (10) является фундаментальным решением (функция Грина) уравнения (7) для $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ и описывает пространственно-временное поведение бинарной плотности в конфигурационном пространстве.

Совершая фурье-преобразование по времени в (1), (6)–(9), для динамических коэффициентов сдвиговой $\eta_S(\omega)$ и объёмной $\eta_V(\omega)$ вязкости имеем [16, 17]:

$$\eta_S(\omega) = \frac{nkT\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{15} \times \\ \times \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}|)}{\partial r} \int_{-\infty}^\infty G_1(r, r_1, \omega) \frac{\partial g(|\mathbf{r}_1|)}{\partial r_1} r_1 d\mathbf{r}_1, \quad (11)$$

$$\eta_V(\omega) = \frac{2\pi n^2 \sigma^3}{3} \times \\ \times \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r}|)}{\partial r} \int_{-\infty}^\infty G_1(r, r_1, \omega) \varphi_0(|\mathbf{r}_1|) d\mathbf{r}, \quad (12)$$

где

$$G_1(r, r_1, \omega) = \frac{\tau_0(2\omega\tau_0)^{-1/2}}{4\pi r r_1} \times \\ \times [e^{-\varphi_1} (\sin \varphi_1 - \cos \varphi_1) - e^{-\varphi_2} (\sin \varphi_2 - \cos \varphi_2)]; \quad (13)$$

$$\varphi_0(|\mathbf{r}_1|) = \frac{r_1}{3} \frac{\partial g(r_1)}{\partial r_1} - \left[n \left(\frac{\partial g(r_1)}{\partial n} \right)_T + \gamma T \left(\frac{\partial g(r_1)}{\partial T} \right)_n \right];$$

$$\varphi_{1,2} = \varphi_{1,2}(r, r_1, \omega) = \left(\frac{\alpha\tau_0}{2} \right)^{-1/2} (r \mp r_1),$$

$\alpha = (2\omega\tau_1)^{1/2}$, $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота процесса.

Формулы (11)–(13) описывают динамическое поведение коэффициентов вязкости $\eta_S(\omega)$, $\eta_V(\omega)$ жидкости в широком диапазоне частот. Первый член в (11) учитывает вклады релаксации тензора напряжения в импульсном пространстве, т.е. трансляционной релаксации, характерное время которого равно $\tau = m/2\beta$. Однако частотные зависимости $\eta_S(\omega)$ и $\eta_V(\omega t)$, в основном, описываются посредством фурье-образа пространственно-временного поведения фундаментального решения (функция Грина) уравнения Смолуховского для бинарной плотности $n_2(\mathbf{q}_1, \mathbf{r}, t)$ в конфигурационном пространстве $G_1(r, r_1, \omega)$, имеющем низкочастотную асимптотику, совпадающую с результатами, полученными методом молекулярной динамики [10–12].

Для определения коэффициентов $\eta_S(\omega)$ и $\eta_V(\omega)$ и проведения численных расчетов, согласно выражениям (11)–(13), ещё потребуются знание таких молекулярных параметров жидкости, как масса m и диаметр σ частицы, глубина потенциальной ямы ε , времена релаксации τ и τ_0 , а также коэффициент трения жидкостей β , определение и исследование которых проведены в [16, 17]:

$$\beta^2 = (4\pi/3)\rho\sigma \int_0^\infty \nabla^2 \Phi(|\mathbf{r}|) g(|\mathbf{r}|) r^2 dr, \quad (14)$$

где ρ – плотность жидкости, $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$ – радиальная часть оператора Лапласа, $\Phi(|\mathbf{r}|)$ – потенциал Леннарда–Джонса, r – безразмерное взаимное расстояние.

Следовательно, при изучении природы и определении зависимости коэффициентов β , $\eta_S(\omega)$ и $\eta_V(\omega)$ от параметров состояния ρ и T , необходим выбор потенциала $\Phi(|\mathbf{r}|)$ и радиальной функции распределения $g(|\mathbf{r}|)$. При исследовании вязких свойств жидкостей, состоящих из многоатомных молекул, ограничимся рассмотрением неполярных, неассоциирующихся жидкостей, состоящих из частиц с шаровой или близкой к ней симметрией, т.е. из квазисферических молекул. Для последних воспользуемся наиболее оптимальной исходной моделью с модифицированным потенциалом Леннарда–Джонса $\Phi(|\mathbf{r}|)$, рассмотренного в [16, 17]:

$$\Phi(|\mathbf{r}|) = \begin{cases} \infty, & \text{при } r < 1, \\ 4\varepsilon (r^{-12} - 0,5r^{-6}), & \text{при } r \geq 1. \end{cases} \quad (15)$$

Следуя [20], радиальную функцию распределения запишем следующим образом:

$$g_0(r, \rho, T) = y(r, \rho^*) e^{-\frac{\Phi(|\mathbf{r}|)}{kT}}, \quad (16)$$

где $y(r, \rho^*)$ – бинарная функция распределения двух полостей.

Следует отметить, что для функции $y(r, \rho^*)$ в [20, 21] имеется аналитическое решение уравнения Перкуса–Йевики для твердых сфер на расстоянии $1 < r < 5$. Однако, в силу сложности аналитических выражений для β , $\eta_S(\omega)$ и $\eta_V(\omega)$ в первом приближении мы ограничимся контактным значением $y(r, \rho^*) = y(\rho^*)$ на расстоянии $r = 1$ ($r = d$), полученном Карнаханом–Старлингом в виде

$$y(\rho^*) = (2 - \rho^*)/2(1 - \rho^*)^3, \quad (17)$$

где $\rho^* = \frac{\pi}{6} nd^3 = \frac{\pi}{6} \rho \frac{d^3 N_0}{M}$ – приведенная плотность, ρ – плотность раствора, N_0 – число Авогадро, M – молярная масса.

Таким образом, полученные аналитические выражения (11)–(17) позволяют провести численные расчеты изочастотных коэффициентов сдвиговой η_S и объемной η_V вязкости многоатомных жидкостей с квазисферическими молекулами в зависимости от термодинамических параметров состояния ρ и T .

3. Результаты численных расчётов

На основе формул (11) и (12), с учетом выражений (13)–(17), проведены численные расчеты коэффициентов сдвиговой η_S и объемной η_V вязкости, а также величины η_V/η_S жидких N_2 , O_2 , CO , CO_2 и CH_4 , при фиксированной частоте $\nu^* = 10^{-6}$ ($\nu = 10^7$ Гц), согласно экспериментальным данным [22, 23, 25, 27], в широком интервале температур $80 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ для N_2 , $80 \text{ K} \leq T \leq 146 \text{ K}$ для O_2 , $71,48 \text{ K} \leq T \leq 76,34 \text{ K}$ для CO , $224,3 \text{ K} \leq T \leq 303,2 \text{ K}$ для CO_2 , $91,01 \text{ K} \leq T \leq 114,13 \text{ K}$ для CH_4 и соответствующих им разных плотностях. Полученные результаты численных расчетов коэффициентов η_S и η_V этих жидкостей и сравнение их с экспериментальными данными приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Следует отметить, что по мере возможности в таблицах приведены существующие экспериментальные результаты для η_S и η_V , а в случае отсутствия экспериментальных данных для η_V приведены теоретически вычисленные нами значения последнего.

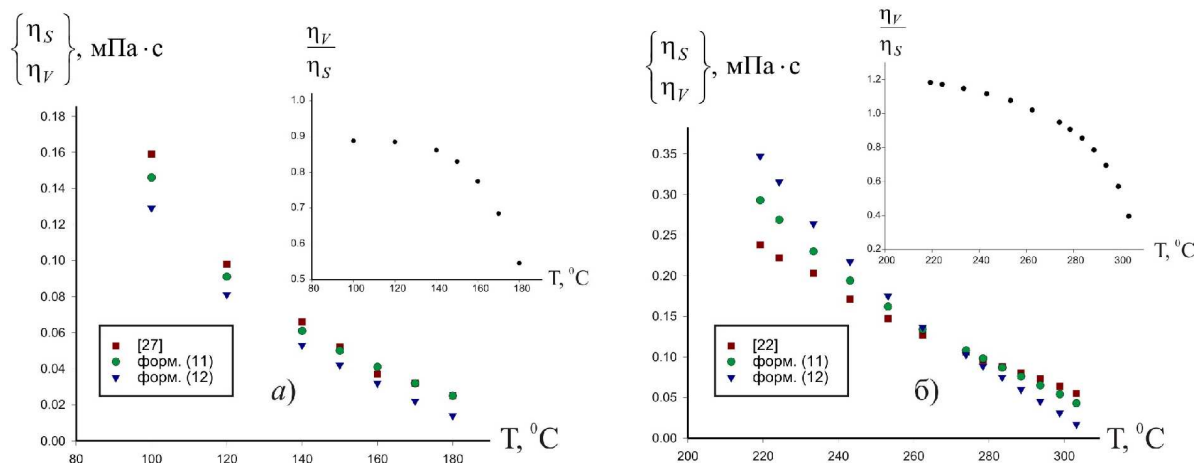


Рис. 1. Зависимость коэффициентов η_S , η_V от температуры: а – метан; б – диоксид углерода, при $\nu^* \sim 10^{-6}$ ($\nu \sim 10^7$ Гц)

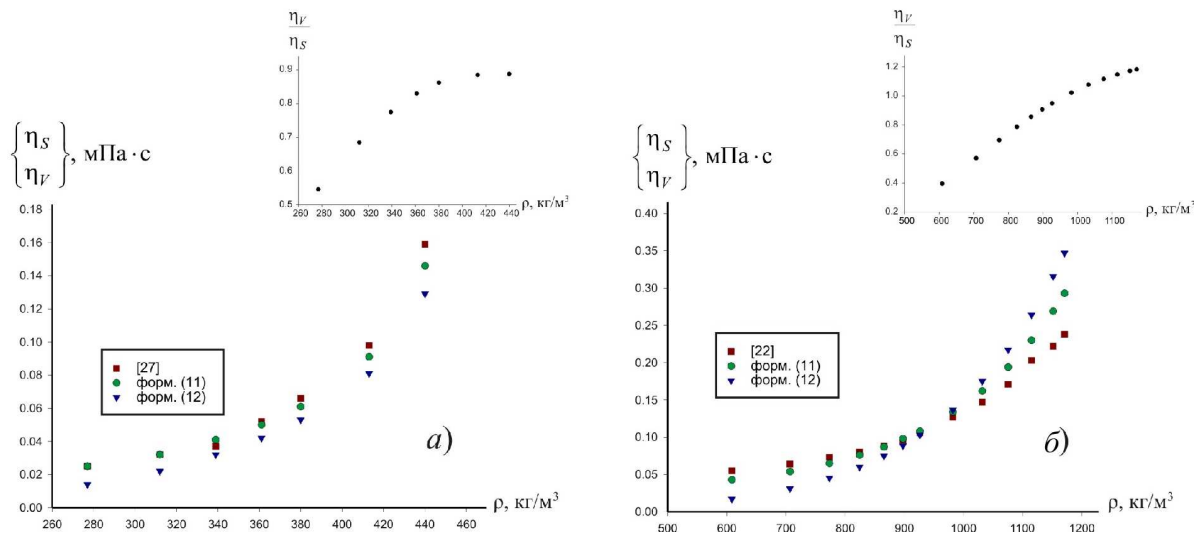


Рис. 2. Зависимость коэффициентов η_S , η_V от плотности: а – метан; б – диоксид углерода, при $\nu^* \sim 10^{-6}$ ($\nu \sim 10^7$ Гц)

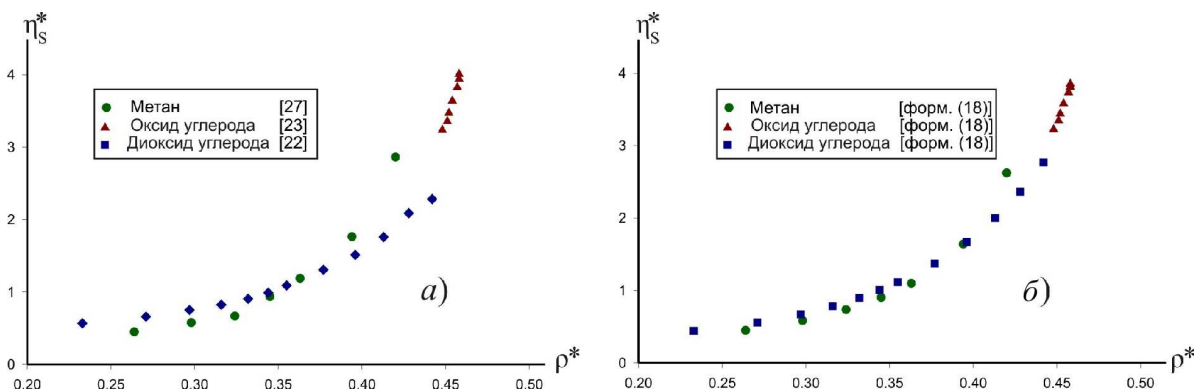


Рис. 3. Зависимость приведённой сдвиговой вязкости от приведённой плотности: а – экспериментальные, б – теоретические результаты

Таблица 1. Коэффициенты η_S , η_V вязкости жидких азота и кислорода при $\nu^* \sim 10^{-6}$

T, K [25]	ρ , кг/м ³ [25]	η_S , мПа·с		η_V , мПа·с		η_V/η_S	
		[25]	форм. (11)	[25]	форм. (12)	[25]	форм. (12)/(11)
<i>Азот</i>							
80	774	0,140	0,124	0,097	0,112	0,693	0,903
90	744	0,101	0,087	0,086	0,077	0,851	0,885
100	688	0,075	0,062	0,090	0,052	1,200	0,839
110	623	0,056	0,045	0,099	0,034	1,768	0,756
115	581	0,045	0,037	0,140	0,025	3,111	0,676
120	527	0,037	0,029	0,203	0,017	5,486	0,586
<i>Кислород</i>							
80	1190	0,256	0,261	0,110	0,238	0,430	0,912
90	1142	0,197	0,185	0,103	0,167	0,523	0,903
100	1090	0,154	0,138	0,111	0,124	0,721	0,899
110	1035	0,123	0,107	0,116	0,094	0,943	0,879
120	974	0,101	0,084	0,121	0,071	1,198	0,845
130	903	0,079	0,065	0,130	0,051	1,646	0,785
140	813	0,062	0,048	0,167	0,032	2,694	0,667
146	741	0,050	0,039	0,267	0,022	5,340	0,564

Таблица 2. Коэффициенты η_S , η_V вязкости жидкого метана при $\nu^* \sim 10^{-6}$

Метан									
T, K [23]	ρ , кг/м ³ [23]	η_S , мПа·с		T, K [27]	ρ , кг/м ³ [27]	η_S , мПа·с		η_V , мПа·с форм. (12)	η_V/η_S форм. (11)/(12)
		[23]	форм. (11)			[27]	форм. (11)		
91,01	453	0,199	0,195	100	440	0,159	0,146	0,129	0,888
93,77	450	0,182	0,179	120	413	0,098	0,091	0,081	0,885
97,34	446	0,162	0,162	140	380	0,066	0,061	0,053	0,862
100,88	441	0,146	0,147	150	361	0,052	0,05	0,042	0,83
103,84	437	0,138	0,135	160	339	0,037	0,041	0,032	0,775
107,05	433	0,127	0,124	170	312	0,032	0,032	0,022	0,685
109,76	429	0,12	0,116	180	277	0,025	0,025	0,014	0,546
114,13	422	0,112	0,104						

Согласно данным табл. 1 и 2, полученные теоретические и экспериментальные результаты для η_S как по температурной, так и по плотностной зависимости находятся в количественном удовлетворительном согласии. Аналогично, экспериментальные и теоретически вычисленные значения η_V по порядку и количественному значению совпадают, за исключением температурной зависимо-

сти η_V . С увеличением температуры экспериментальное значение η_V возрастает, тогда как теоретически вычисленные значения η_V , как и другие коэффициенты переноса, монотонно спадают. По-видимому, причина данного несоответствия заключается в следующем. Известно, что коэффициент объемной вязкости η_V жидкостей прямыми экспериментальными измерениями определить нево-

Таблица 3. Коэффициенты η_S , η_V вязкости жидких оксида углерода и диоксида углерода при $\nu^* \sim 10^{-6}$

Оксид углерода						Диоксид углерода					
T, К [23]	ρ , кг/м ³ [23]	η_S , мПа·с		η_V , мПа·с	η_V/η_S	T, К [22]	ρ , кг/м ³ [22]	η_S , мПа·с		η_V , мПа·с	η_V/η_S
		[23]	форм. (11)	форм. (12)	форм. (12)/(11)			[22]	форм. (11)	форм. (12)	форм. (12)/(11)
71,48	836	0,239	0,23	0,239	1,042	224,3	1151,5	0,222	0,269	0,315	1,172
71,78	835	0,235	0,227	0,237	1,042	233,4	1115,1	0,203	0,230	0,264	1,148
72,30	833	0,228	0,223	0,232	1,041	243,1	1075,4	0,171	0,194	0,217	1,117
73,45	829	0,217	0,214	0,222	1,041	253,2	1031,6	0,147	0,162	0,175	1,077
74,60	825	0,207	0,205	0,213	1,040	262,4	982,2	0,127	0,134	0,136	1,022
75,34	822	0,200	0,200	0,207	1,040	273,9	926,4	0,106	0,108	0,103	0,949
76,34	818	0,193	0,192	0,200	1,039	278,4	897,8	0,096	0,098	0,089	0,907
						283,5	865,6	0,088	0,087	0,075	0,856
						288,5	824,4	0,08	0,076	0,060	0,786
						293,6	773,5	0,073	0,065	0,045	0,695
						298,8	706,7	0,064	0,054	0,031	0,571
						303,2	608,6	0,055	0,043	0,017	0,396

Таблица 4. Экспериментальные и теоретические значения η_S^* жидкостей в зависимости от приведённых ρ^* и T^*

Метан				Оксид углерода				Диоксид углерода			
T*	ρ^*	η_S^*		T*	ρ^*	η_S^*		T*	ρ^*	η_S^*	
		[27]	форм. (18)			[23]	форм. (18)			[22]	форм. (18)
0,673	0,420	2,864	2,624	0,726	0,458	4,010	3,855	1,187	0,442	2,284	2,769
0,808	0,394	1,765	1,640	0,729	0,458	3,943	3,813	1,235	0,428	2,088	2,365
0,942	0,363	1,189	1,098	0,735	0,457	3,826	3,736	1,286	0,413	1,759	2,000
1,010	0,345	0,937	0,904	0,746	0,454	3,641	3,584	1,340	0,396	1,512	1,671
1,077	0,324	0,667	0,736	0,758	0,452	3,473	3,443	1,388	0,377	1,306	1,373
1,144	0,298	0,576	0,585	0,766	0,451	3,356	3,348	1,449	0,355	1,090	1,114
1,212	0,264	0,450	0,450	0,776	0,448	3,238	3,227	1,473	0,344	0,988	1,005
								1,500	0,332	0,905	0,899
								1,526	0,316	0,823	0,785
								1,553	0,297	0,751	0,671
								1,581	0,271	0,658	0,558
								1,604	0,233	0,566	0,442

можно. Его определяют с помощью избыточного поглощения звуковых волн в жидкостях. Согласно [6], точность определения η_V в жидкостях, из-за ошибок измерения стоксовского коэффициента поглощения звука α , а также вследствие погрешности используемых данных о термодинамических и

кинетических свойствах жидкостей (плотность ρ , скорость звука c , изобарная C_P и изохорная C_V теплоемкости, сдвиговая вязкость η_S и теплопроводность λ), недостаточна для получения четких экспериментальных закономерностей и сопоставления их с теорией.

Для наиболее наглядного представления и сравнения экспериментальных и теоретических расчетов на рис. 1, а, б приведены зависимости η_S , η_V и величины η_V/η_S от температуры, а на рис. 2, а, б – зависимость этих коэффициентов от плотности для CH_4 и CO_2 . Видно, что полученные нами температурная и плотностная зависимости коэффициентов для этих жидкостей находятся в удовлетворительном количественном согласии с экспериментальными данными.

Следует отметить, что хорошее совпадение результатов по температурной и плотностной зависимости η_S , η_V , η_V/η_S , по-видимому, обусловлено правильным учетом зависимостей коэффициента трения β , времён релаксации τ и τ_0 от термодинамических параметров состояния искомым многоатомных жидкостей.

На основе аналитических выражений η_S , η_V исследуем выполнение закона соответственных состояний для вязкоупругих свойств многоатомных жидкостей с квазисферическими молекулами в зависимости от термодинамических параметров состояния ρ и T . Тогда приведенные коэффициенты сдвиговой η_S^* и объёмной η_V^* вязкости имеют вид

$$\eta_S^* = \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}} \eta_S(\omega); \quad \eta_V^* = \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\varepsilon}} \eta_V(\omega). \quad (18)$$

Результаты численных расчетов выполнения закона соответственных состояний приведены в табл. 4 и на рис. 3.

Как видно из табл. 4 и рис. 3, для вязких свойств многоатомных жидкостей с квазисферическими молекулами ЗСС выполняется в зависимости от термодинамических параметров состояния ρ и T .

1. И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников, *Основы молекулярной акустики* (Наука, Москва, 1964).
2. *Физическая акустика: Свойства газов, жидкостей и растворов*, под ред. У. Мэзона (Мир, Москва, 1968), т. 2, ч. А.
3. *Физика простых жидкостей*, под ред. Г. Темперли и др. (Мир, Москва, 1971, 1973), том 1, 2.
4. D.J. Naugle, J.H. Lunsford, and I.R. Singer, J. Chem. Phys. **44**, 741 (1966); **45**, 4669 (1966).
5. D.S. Swyt, O.J. Havlice, and E.E. Carome, J. Chem. Phys. **47**, 1199 (1966).
6. С.А. Михайленко, Б.Г. Дударь, В.А. Шмидт, ФНТ **1**, 224 (1975).

7. P. Malbrunot, A. Boyer, E. Charles, and H. Abachi, Phys. Rev. A **27**, 1523 (1983).
8. И.Л. Фабелинский, УФН **167**, 721 (1997).
9. В.В. Беляев, УФН **171**, 3, 267 (2001).
10. А.Н. Лагарьков, В.М. Сергеев, УФН **125**, 409 (1978).
11. Д.Дж. Эванс, Г.Дж. Хенли, З. Гесс, *Физика за рубежом. Серия А, Исследования* (Мир, Москва, 1986).
12. D.J. Evans and G.P. Morris, *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids* (Academic Press, London, 1990).
13. К. Крокстон, *Физика жидкого состояния* (Мир, Москва, 1978).
14. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, *Молекулярная теория газов и жидкостей* (Иностранная литература, Москва, 1961).
15. С. Одинаев, Х. Мирзоаминов, Докл. АН Республики Таджикистан **53**, 907 (2010).
16. С. Одинаев, Х. Мирзоаминов, УФЖ **55**, 1105 (2010).
17. С. Одинаев, УФЖ **56**, 785 (2011).
18. S. Odinaev, D. Akdodov, and Kh. Mirzaminov, Journal of Molecular Liquids **164** 22 (2011).
19. С. Одинаев, А.А. Адхамов, *Молекулярная теория структурной релаксации и явлений переноса в жидкостях* (Дониш, Душанбе, 1998).
20. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).
21. M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett. **10**, 321 (1963); J. Math. Phys. **5**, 643 (1964).
22. J.M. Helleman and J. Kestin, S.T. Ro, Physica **65**, 362 (1973); **65**, 376 (1973).
23. J.P. Boon, J.C. Legros, G. Thomaes, Physica **33**, 547 (1967).
24. W. Herreman, W. Grevendonk, and De Bock, J. Chem. Phys. **53**, 185 (1970).
25. Б.Г. Дударь, С.А. Михайленко, Акустический журнал **22**, 517 (1976).
26. С. Одинаев, А. Абдурасулов, Х. Мирзоаминов, Докл. АН Республики Таджикистан **54**, 542 (2011).
27. С.А. Михайленко, Б.Г. Дударь, ФНТ **2**, 93 (1976).

Получено 02.07.12

С. Одинаев, А. Абдурасулов

ДОСЛІДЖЕННЯ КОЕФІЦІЕНТІВ ЗСУВНОЇ І ОБ'ЄМНОЇ В'ЯЗКОСТІ БАГАТОАТОМНИХ РІДИН ЗАЛЕЖНО ВІД ПАРАМЕТРІВ СТАНУ

Резюме

Досліджено залежність коефіцієнтів зсувної $\eta_S(\Omega)$ і об'ємної $\eta_V(\omega)$ в'язкості багатоатомних рідин, отриманих на основі кінетичних рівнянь для одночасткової $f_1(\mathbf{x}_1, t)$ і двочасткової $f_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, t)$ функцій розподілу, від термодинамічних параметрів стану. Проведено чисельні розрахунки коефіцієнтів $\eta_S(\omega)$ і $\eta_V(\omega)$ для рідких N_2 , O_2 , CO , CO_2 , CH_4 при певному виборі потенціалу міжмолекулярної взаємодії $\Phi(|\mathbf{r}|)$ і радіальної функції розподілу $g(|\mathbf{r}|)$ у широкому інтервалі зміни температури T і щільності ρ при фіксованій частоті ω . Досліджено виконання закону відповідних станів для в'язких властивостей багатоатомних рідин в

залежності від наведених ρ^* і T^* . Отримані результати теоретичних розрахунків із частотних коефіцієнтів в'язкості цих рідин знаходяться в задовільній згоді з наявними в літературі експериментальними даними.

S. Odinaev, A. Abdurasulov

RESEARCH OF THE SHEAR AND VOLUME VISCOSITY COEFFICIENTS IN MULTIATOMIC LIQUIDS AND THEIR DEPENDENCES ON THE STATE PARAMETERS

S u m m a r y

The expressions for the shear, $\eta_S(\omega)$, and volume, $\eta_V(\omega)$, viscosity coefficients in multiatomic liquids have been obtained by

solving the kinetic equations for one- and two-particle distribution functions, and their dependences on the thermodynamic state parameters have been analyzed. Numerical calculations of $\eta_S(\omega)$ and $\eta_V(\omega)$ are carried out for liquid N₂, O₂, CO, CO₂, and CH₄ in wide temperature, T , and density, ρ , intervals, at a fixed frequency ω , and for specific choices of the intermolecular interaction potential and the radial distribution function. The validity of the law of corresponding states for viscous properties of multiatomic liquids with respect to the reduced ρ^* and T^* values is tested. The results of theoretical calculations of the isofrequency viscosity coefficients for the examined liquids are found to be in satisfactory agreement with available experimental data.