

В.М. МАХЛАЙЧУК

Одеський Національний Університет ім. І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: interaktiv@ukr.net)

КІНЕМАТИЧНА ЗСУВНА В'ЯЗКІСТЬ РІДКИХ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

УДК 538.9, 546.3

У роботі досліджено природу кінематичної зсувної в'язкості рідких лужних металів. В роботі показано, що внаслідок малої глибини ями парної міжсїонної взаємодії, порівняно з енергією теплового руху іонів, механізм формування кінематичної зсувної в'язкості не є активаційним. Основним механізмом є перенос імпульсу від одного шару до другого, що залежить від "шорсткості" молекулярних шарів. Згідно з узагальненим принципом подібності показано, що рідкі лужні метали належать до одного класу подібності і подібний характер зміни кінематичної зсувної в'язкості різних лужних металів на їх ізобарах спостерігається тільки в рамках застосування цього принципу. Запропоновано формулу розрахунку кінематичної зсувної в'язкості. Узгодження з експериментальними даними є цілком задовільним.

Ключові слова: кінематична зсувна в'язкість, рідкі лужні метали.

1. Вступ

Дослідження динамічної в'язкості чистих рідких металів і їх сплавів становить значний інтерес з точки зору їх використання, зокрема, як теплоносіїв в атомних електростанціях. Цьому питанню присвячена велика кількість експериментальних робіт (див. [1–6]). Як правило, значення динамічної в'язкості η як функції температури описуються за допомогою закону Ареніуса:

$$\eta = \eta_1 \exp(E_a/k_B T), \quad (1)$$

де E_a – енергія активації в'язкої течії. Але з самого початку потрібно звертати увагу на значення енергії активації теплового руху. Останні, віднесені до енергії теплового руху атомів, в точці плавлення T_m (К) наведені в табл. 1.

Формула (1) відповідає уявленню про кристало-подібний характер теплового руху в рідких металах. Інакше кажучи, впродовж часу τ_0 іон осцилює біля свого тимчасового положення рівноваги,

після за час $\tau_1 \ll \tau_0$ переміщується до другого тимчасового положення рівноваги.

Разом з тим, коректне значення енергії активації в'язкої течії повинно визначатись на ізохорах (див. [9]), а не на ізобарах, як це робиться в роботах [1–6] і наведено в табл. 1. Згідно з [9] зсувна в'язкість повинна мати вигляд:

$$\eta = \eta_1 \exp(E_a(n)/k_B T).$$

Важливість цієї обставини ілюструється поведінкою зсувної в'язкості аргону, неону, азоту (див. рис. 1). З рисунка видно, що ізохорним значенням в'язкості відповідають енергії активації, близькі до нуля. На ізобарах ці значення виявляються значно більшими.

Доповнимо ці якісні міркування простим кількісним аналізом. Будемо виходити з виразу для кінематичної зсувної в'язкості на ізохорах:

$$\nu = \nu_0 \exp(\varepsilon_a(n)/T),$$

де $\varepsilon_a(n) = E_a(n)/k_B$. При зміщенні в площині густина-температура (n, T) уздовж довільного на-

сує температурну залежність зсувної в'язкості лише в обмеженому інтервалі температур.

Метою представленої роботи є розгляд фізичної природи механізму формування зсувної в'язкості рідких лужних металів.

Перейдемо до опису кінематичної зсувної в'язкості замість динамічної, у зв'язку з необхідністю виключення впливу зміни густини системи зі зміною температурою.

2. Основи в'язкості атомарних рідин

Основи теорії кінематичної в'язкості в аргоно-подібних рідинах запропоновані в [12]. Основний результат полягає у тому, що в'язкість аргону, а також всіх інших низькомолекулярних рідин, в яких усереднені потенціали взаємодії між молекулами мають аргоно-подібний характер, описується формулою такого вигляду:

$$\tilde{\nu}(v, t) = \frac{\zeta_0}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0(t))^{1/3}}. \quad (5)$$

Тут використовуються такі позначення: кінематична зсувна в'язкість $\tilde{\nu} = \nu/\nu_R$, де ν_R – регуляризоване значення кінематичної зсувної в'язкості, яка визначається як $\nu_R = \nu(T_R)$, T_R – температура регуляризації, $t = T/T_R$ – приведена температура, регуляризоване значення питомого об'єму $\tilde{v} = v/v_R$, де $v_R = v(t=1)$ або $v_R = v(T_R)$. Значення кінематичної зсувної в'язкості і питомої об'єму визначаються на лінії співіснування, де вони залежать лише від температури. Регуляризована температура T_R розділяє термодинамічну і флуктуаційну області і має сенс температури Гінзбурга. Чисельне значення T_R дуже близьке до критичної температури. Введемо також параметр λ ($\lambda < 1$) як коефіцієнт пропорційності $\nu_R = \lambda \nu_c$, що дозволяє виключити вплив димерів, тримерів і класте-

Таблиця 3. Значення t_R , ν_R , v_0 , v_{tr} , \tilde{v}_0 та ζ_0 для аргону, нітрогену та бензолу

Параметр	Ar	N ₂	C ₆ H ₆
t_R	0,997	0,978	0,996
$\nu_R, 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$	0,519	0,61	1,18
$v_0, \text{ \AA}^3$	46,50	54,94	153,35
$v_{tr}, \text{ \AA}^3$	47,08	53,84	145,09
\tilde{v}_0	0,461	0,446	0,421
ζ_0	0,814	0,821	0,834

рів більш високого порядку, що утворюються поблизу критичної точки і які суттєво змінюють властивості системи [13, 14], $v_0(t)$ – виключений об'єм, а ζ_0 – деяка константа.

Відзначимо, що формула (5) успішно описує кінематичну зсувну в'язкість аргону, криптону, ксенону, а також рідкого азоту, бензолу, нітробензолу і великого числа інших низькомолекулярних рідин (за винятком води і спиртів, в яких суттєву роль відіграють досить сильні водневі зв'язки). Найважливіша якісна особливість формули (5) полягає в тому, що поведінка зсувної в'язкості залежить, головним чином, від питомого об'єму рідини (значення в'язкості практично постійно на ізохорах). Крім того, формула (5) відображає той факт, що перенесення імпульсу від одного молекулярного шару до іншого, який рухається відносно першого, зумовлено “шорсткістю” шарів, а не молекулярним перенесенням. Формулу (5) можна переписати в іншому вигляді:

$$\tilde{\nu}(\tilde{v}, t) \approx \frac{(1 - \tilde{v}_0)^{1/3}}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0)^{1/3}}, \quad \zeta_0 = (1 - \tilde{v}_0)^{1/3}. \quad (6)$$

Тут враховано, що при температурі $T \rightarrow T_R$ ліва і права частини формули (5) повинні прагнути до одиниці. Порівняння чисельних значень основних параметрів наведено в табл. 3.

Звернемо увагу на те, що значення виключеного об'єму v_0 і v_{tr} практично збігаються між собою. Крім того, відмінність між значеннями ζ_0 для різних рідин не виходить за межі експериментальних помилок.

Сформульований в [12] підхід до проблеми в'язкості дозволяє нам дати нове формулювання теорії подібності, істотно узагальнюючи стандартні результати [15, 16]. Згідно з [15, 16] передбачається, що подібними є стани системи, яким відповідають однакові значення нормованих температури $\bar{t} = \frac{T}{T_c}$, об'єму $\bar{v} = \frac{v}{v_c}$ та тиску $\bar{p} = \frac{P}{P_c}$, де індекс c вказує на значення відповідних величин у критичній точці. Таке формулювання цілком коректне для систем, в яких відносини $\frac{T_{tr}}{T_c}$ і $\frac{v_{tr}}{v_c}$ набувають однакових значень. Найпростішим прикладом таких систем є атомарні рідини (неон, аргон, криптон, ксенон). Всі значення релевантних параметрів, зазначених у табл. 3 для цих рідин, однакові. Крім того, однаковими є і безрозмірні інтервали $\frac{T_{tr}}{T_c}$ і $\frac{v_{tr}}{v_c}$ існування рідких станів.

У той самий час, для більшості низькомолекулярних систем інтервали існування рідкого стану по температурі і об'єму суттєво відрізняються один від одного. У цьому випадку, відповідно до [17], природним узагальненням стандартного принципу подібності є перехід до нових узагальнених змінних:

$$\frac{T}{T_c} \rightarrow \frac{T - T_{tr}}{T_c - T_{tr}} \text{ і } \frac{v}{v_c} \rightarrow \frac{v - v_{tr}}{v_c - v_{tr}}.$$

Характер узагальненого закону подібності для кінематичної зсувної в'язкості обговорюється в [12]. Показано, що кінематичну зсувну в'язкість слід описувати в змінних

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{\nu_R} \text{ і } \tilde{v} = \frac{v - v_{tr}}{v_c - v_{tr}}.$$

Ця обставина ілюструється на рис. 2.

3. Аналіз температурної залежності в'язкості рідких лужних металів

Переходячи до рідких металів, будемо використовувати ті самі нормовані змінні, що і в разі аргоноподібних рідин. На жаль, точність визначення критичних параметрів для лужних металів значно нижче (помилки досягають 10%). Тому регуляризоване значення кінематичної зсувної в'язкості будемо визначати за допомогою інтерполяції в критичну область. Ця обставина ілюструється рис. 3. Значення $\nu_R \cdot 10^4 (\text{см}^2/\text{с})$ наведені в табл. 4.

Регуляризоване значення питомого об'єму приймаємо рівним v_c . На рис. 4 і 5 наведені значення нормованої кінематичної зсувної в'язкості $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{\nu_R}$, лужних металів в стандартних ($\tilde{\nu}$, $\tilde{v} = \frac{v}{v_c}$) і узагальнених, ($\check{\nu}$, $\check{v} = \frac{v - v_{tr}}{v_c - v_{tr}}$), змінних.

Порівнюючи рис. 4 і рис. 5 бачимо, що найкращий збіг даних для лужних металів (вкладання на одну криву) спостерігається при побудові залежностей кінематичної зсувної в'язкості як функції від $\check{v} = \frac{v - v_{tr}}{v_c - v_{tr}}$. Використання цього підходу дозволяє

Таблиця 4. Регуляризовані значення кінематичної зсувної в'язкості рідких Li, Na і K

Параметр	Li	Na	K
$\nu_R \cdot (10^4 \text{ см}^2/\text{с})$	3,52	1,81	1,65

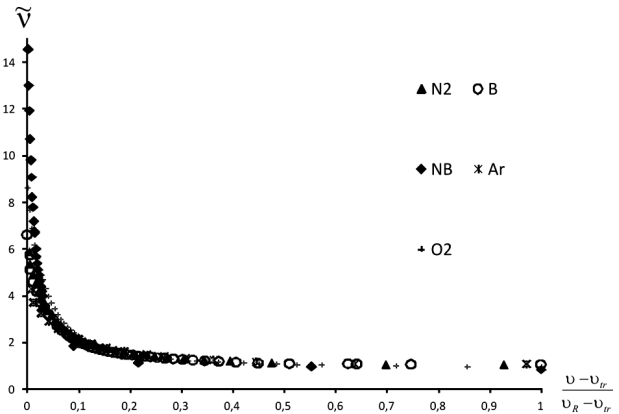


Рис. 2. Експериментальні значення кінематичної зсувної в'язкості аргону, нітрогену, бензолу, нітробензолу та оксигену за формулою (7) [12]

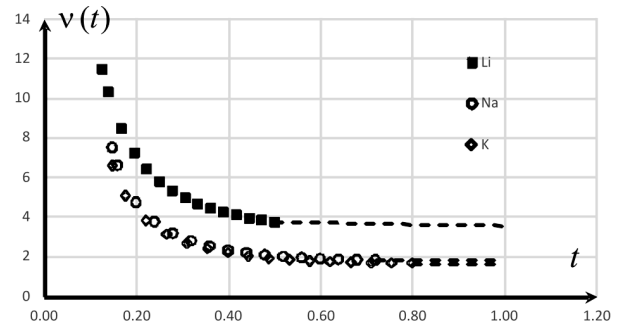


Рис. 3. Експериментальні дані кінематичної зсувної в'язкості рідких Li, Na і K [18]

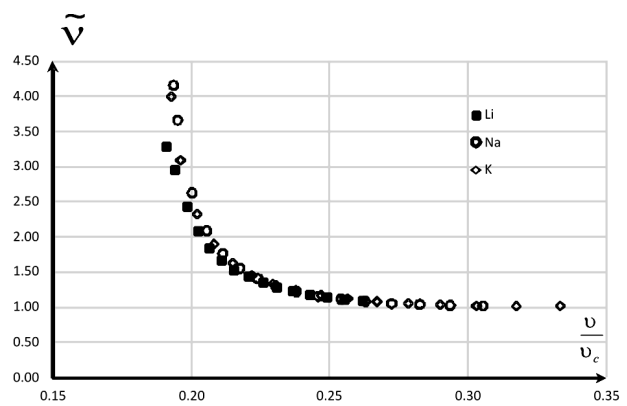


Рис. 4. Значення нормованої кінематичної зсувної в'язкості залежно від v/v_c

нам встановити наявність повної подібності кінематичної зсувної в'язкості рідких лужних металів. Різниця між рідкими лужними металами і атомар-

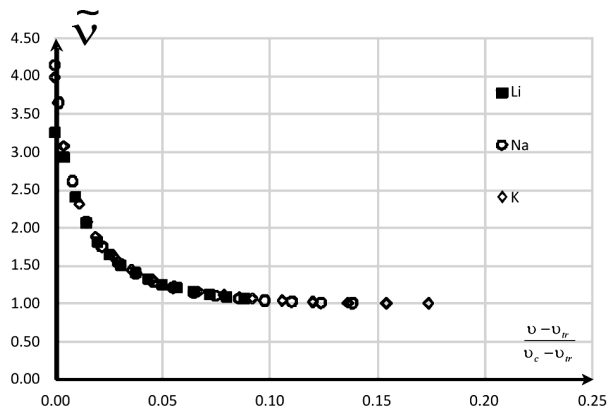


Рис. 5. Значення нормованої кінематичної зсувної в'язкості залежно від $\frac{v - v_{tr}}{v_c - v_{tr}}$

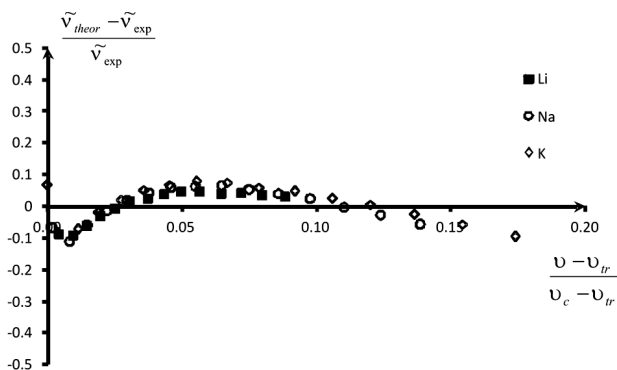


Рис. 6. Відносне відхилення $\frac{\tilde{\nu}_{theor} - \tilde{\nu}_{exp}}{\tilde{\nu}_{exp}}$ розрахованих значень $\tilde{\nu}_{theor}$ кінематичної зсувної в'язкості за формулою (5), від експериментальних значень $\tilde{\nu}_{exp}$ [18] для лужних металів

ними рідинами відразу проявляється в значеннях безрозмірних змінних $\frac{T_{tr}}{T_c}$ і $\frac{v_{tr}}{v_c}$ (див. табл. 5):

З табл. 5 випливає, що характерні відносини $\frac{T_{tr}}{T_c}$ і $\frac{v_{tr}}{v_c}$ для атомарних рідин типу Ag і рідких лужних металів відрізняються в кілька разів. Разом з тим, характер залежності кінематичної зсувної в'язкості рідких лужних металів від питомого об'єму виявляється однаковим. Звідси випливає, що атомарні рідини і рідкі лужні метали відносяться до різних класів подібності. Це пов'язано з тим, що потенціали парної взаємодії в рідких металах суттєво залежать від густини [7, 15, 16].

Значення ζ_0 , \bar{v}_0 , визначені методом найменших квадратів, наведено в табл. 6. З неї випливає, що в межах помилки експериментів значення цих па-

раметрів, так само як і \bar{v}_{tr} , збігаються між собою для різних лужних металів.

Разом з тим, значення ζ_0 для атомарних рідин і лужних металів різняться між собою практично у два рази. Крім того, для лужних металів не виконується також одне з ключових співвідношень: $\zeta_0 = (1 - \bar{v}_0)^{1/3}$. Значення у правій частині для лужних металів виявляється близьким до $(1 - \bar{v}_0)^{1/3}$. Ця обставина, а так само значення безрозмірних t_{tr} і \bar{v}_{tr} , дозволяють зробити висновок про те, що атомарні рідини і лужні метали, щодо в'язкості і рівняння стану, належать до різних класів узагальненої подібності.

Додамо, що відхилення значень нормованої кінематичної в'язкості $\tilde{\nu}$ лужних металів, розрахованих за формулою (5), від експериментальних значень не перевищує 4–6%, за винятком малої околиці точки плавлення (рис. 6).

Виникнення істотно немонотонної поведінки величини $\frac{\tilde{\nu}_{theor} - \tilde{\nu}_{exp}}{\tilde{\nu}_{exp}}$ поблизу точки плавлення, в принципі, може бути викликана двома причинами: 1) ефектами зародкоутворення [22, 23] і 2) підвищеними вимогами до точності визначення питомого і власного об'ємів іонів. У другому випадку необхідно знати ці величини з точністю до четвертого знака після коми. Дійсно, якщо використовувати для Li експериментальне значення $\bar{v}_{tr} = 0,1912$, то помилка обчислення $\frac{\tilde{\nu}_{theor} - \tilde{\nu}_{exp}}{\tilde{\nu}_{exp}}$ дорівнює $\sim 12\%$. Якщо в ролі \bar{v}_{tr} взяти $\bar{v}_{tr} = 0,1902$ то величина помилки обчислення $\frac{\tilde{\nu}_{theor} - \tilde{\nu}_{exp}}{\tilde{\nu}_{exp}}$ становить $\sim 1\%$. Поза області потрібної точки ця проблема не виникає.

Таблиця 5. Значення відношень T_{tr}/T_c і v_{tr}/v_c

Параметр	Ag	Li	Na	K
T_{tr}/T_c	0,55	0,13	0,15	0,15
v_{tr}/v_c	0,34	0,19	0,19	0,19

Таблиця 6. Чисельні значення параметрів (5) для рідких лужних металів

Параметр	Li	Na	K
ζ_0	0,4363	0,4568	0,4712
\bar{v}_0	0,1895	0,1930	0,1919
\bar{v}_{tr}	0,1912	0,1940	0,1932

4. Висновки

Основна увага в представленій роботі приділяється фізичній природі кінематичної зсувної в'язкості рідких лужних металів. Рідкі лужні метали відрізняються від більшості інших типів металів тим, що вільні електрони формуються тільки валентними електронами, а незаповнені внутрішні оболонки відсутні. Найпростішими прикладами металів з незаповненими внутрішніми оболонками є рідкий свинець, олово і алюміній.

Для рідких лужних металів характерна суттєва залежність глибини потенціальної ями міжіонної взаємодії від густини [7, 19–21]. Однак ця обставина не впливає на характер перенесення імпульсу між молекулярними шарами, які рухаються відносно один одного. В роботі показано, що основним механізмом переносу імпульсу від шару до шару є ефекти, зумовлені “шорсткістю” молекулярних шарів.

Перенесення імпульсу від одного молекулярного шару до іншого, зумовлений безпосереднім переходом іонів з шару в шар, мабуть, відіграє певну роль лише в околі критичної точки. Далеко від критичної точки таке переміщення іонів ускладнюється надто малим вільним об'ємом у системі (вільним об'ємом ми називаємо різницю між питомим об'ємом, а саме на один іон, і власним об'ємом іона).

Для підтвердження цього факту в табл. 7 поміщені значення питомого об'єму частинок поблизу потрійної точки (потрійна точка і точка плавлення при атмосферному тиску практично збігаються), а також об'єми іонів, які розраховані за формулою $v_0 = \frac{\pi}{6} \sigma^3 (\sigma - \text{діаметр іона})$. Останній визначається коренем рівняння:

$$U(r)|_{r=\sigma} = 0, \quad (7)$$

де $U(r)$ – потенціал міжіонної взаємодії [24].

Як бачимо, значення вільного об'єму не перевищує (6–7)% в разі Na і 20% разі рідкого K. Це означає, що відстань між жорсткими корами іонів

Таблиця 7. Питомі і власні об'єми іонів поблизу потрійної точки

Параметр	Na	K
$v_m, \text{Å}^3$	41,14	78,39
$v_0, \text{Å}^3$	38,22	64,64

не перевищує (2–5)% σ , що явно ускладнює наскрізний поступальний рух іонів.

У роботі показано, що подібний характер зміни кінематичної зсувної в'язкості різних лужних металів на їх ізобарах спостерігається тільки в рамках застосування узагальненого принципу подібності, сформульованого в [12].

Температурна залежність кінематичної зсувної в'язкості може проявлятися тільки через температурну залежність нормованого виключеного об'єму. Згідно з оцінками з робіт [25, 26] діаметр іона змінюється за законом: $\sigma^{-3}(T) = a - bT$. Треба відзначити, що значення σ , яке визначається рівнянням (7), помітно перевищує величину твердого кора, який не залежить від температури.

Підкреслимо, що значення безрозмірного параметра ζ_0 є дискримінантом, який розділяє атомарні рідини, лужні метали і, мабуть, інші метали на класи подібності.

Кількісна згода з експериментальними даними спостерігається у всій області рідкого стану і відносно відхилення розрахованих значень від експериментальних не перевищує 4–6%, за винятком малої околиці точки плавлення.

Насамкінець, хотілося б висловити сердечну подяку проф. Василю Склярчуку за детальне та корисне обговорення отриманих результатів. Виконання цієї роботи на всіх її етапах підтримувалось акад. Леонідом Булавіним та проф. Миколою Маломужем, а також проф. Юрієм Плевачуком.

1. L. Reatto, D. Levesque, J.J. Weis. Iterative predictor-corrector method for extraction of the pair interaction from structural data for dense classical liquids. *Phys. Rev. A* **33**, 3451 (1986).
2. S.I. Mudry, V.M. Sklyarchuk, Yu.O. Plevachuk, A.S. Yakymovych. Viscosity of Sb–Sn melts. *Inorganic Materials* **46** (8), 837 (2010).
3. Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Yakymovych, P. Svec, D. Janickovic, E. Illekova. Thermophysical properties of liquid silver-bismuth-tin alloys. *J. Mater. Engin. Perform.* **21** (5), 585 (2012).
4. S.G. Prakash, R. Ravi, R.P. Chhabra. Corresponding states theory and transport coefficients of liquid metals. *Chem. Phys.* **302**, 149 (2004).
5. O.K. Echendu, E.C. Mbamala, B.C. Anusionwu. Theoretical investigation of the viscosity of some liquid metals and alloys. *Phys. Chem. Liq.* **49** (2), 247 (2011).

6. G. Kaptay. A unified equation for the viscosity of liquid metals. *Z. Metallkd.* **96**, 24 (2005).
7. Н.П. Коваленко, Л.М. Кузмина. К теории межионного взаимодействия в жидких металлах. *УФЖ* **25** (5), 809 (1980).
8. M. Nishio. The CH/ π hydrogen bond in chemistry. Conformation, supramolecules, optical resolution and interactions involving carbohydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13873 (2011).
9. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Изд-во АН СССР, 1945).
10. В.П. Слюсарь, Н.С. Руденко, В.М. Третьяков. Экспериментальное исследование вязкости простых веществ на линии насыщения и под давлением. П. Аг, Кг, Хе. *УФЖ* **17**, 1257 (1972).
11. A. Batchinski. Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. *Z. Phys. Chem.* **84**, 643 (1913).
12. P.V. Makhlaichuk, V.N. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Nature of the kinematic shear viscosity of low-molecular liquids with averaged potential of Lennard-Jones type. *J. Molec. Liq.* **225**, 577 (2017).
13. V.L. Kulinskii, N.P. Malomuzh. Dipole fluid as a basic model for the equation of state of ionic liquids in the vicinity of their critical point. *Phys. Rev. E* **67**, 011501 (2003).
14. N.P. Malomuzh, V.P. Oleynik. Nature of the kinematic shear viscosity of water. *J. Struct. Chem. (Russia)* **49** (6), 1055 (2008).
15. И.З. Фишер. *Статистическая теория жидкостей* (Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961).
16. Л.А. Булавин, В.М. Сисоев. *Фізика фазових переходів* (ВПЦ "Київський університет", 2010).
17. P.V. Makhlaichuk, N.P. Malomuzh. Generalized similarity principle for corresponding states of low-molecular liquids. *7th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems"* (2016), p. 28.
18. Н.Б. Варгафтик. *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Наука, 1972).
19. D.K. Belashchenko. Computer simulation of liquid metals. *High Temperature* **50** (1), 61 (2012).
20. D.K. Belashchenko. Application of the embedded atom model to liquid metals: Liquid sodium. *High Temperature* **47** (4), 494 (2009).
21. Ju Yuan-Yuan, Zhang Qing-Ming, Gong Zi-Zheng, Ji Guang-Fu. Molecular dynamics simulation of self-diffusion coefficients for liquid metals. *Chin. Phys. B* **22** (8), 083101 (2013).
22. I. Kaban, W. Hoyer, Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk. Atomic structure and physical properties of liquid Pb-Bi alloys. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 6335 (2004).
23. F.Q. Zu, Z.G. Zhu, B. Zhang, Y. Feng, J.P. Shui. Post-melting anomaly of Pb-Bi alloys observed by internal friction technique. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11435 (2001).
24. S. Mudry, V. Srlyarchuk, Ya. Plevachuk, A. Yakymovych. Viscosity of Bi-Zn liquid alloys. *J. Non-Crystal. Solids* **354**, 4415 (2008).
25. Д.К. Белащенко. Компьютерное моделирование жидких металлов. *УФЖ* **183** (12), 1281 (2013).
26. П.М. Кессельман, С.А. Иншаков, А.Ю. Быков. Общий метод расчета термодинамических свойств металлических расплавов по ограниченным данным. *ТБТ* **35** (1), 31 (1997).

Одержано 06.04.17

V.N. Makhlaichuk

KINEMATIC SHEAR
VISCOSITY OF LIQUID ALKALINE METALS

S u m m a r y

The origin of kinematic shear viscosity in liquid alkaline metals has been studied. It is shown that, since the depth of the well in the potential of pair interaction between ions is small in comparison with the energy of thermal motion of those ions, the mechanism of kinematic shear viscosity formation is not an activation one. The main mechanism consists in the momentum transfer from one layer to another and depends on the layer "roughness". In accordance with the generalized similarity principle, liquid alkaline metals are shown to belong to the same similarity class, and a similar character of changes in the isobars of the kinematic shear viscosity of liquid alkaline metals is observed only if this principle is applicable. A formula for the kinematic shear viscosity is proposed. The agreement of the results obtained with experimental data is quite satisfactory.