

В.М. МАХЛАЙЧУК

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026; e-mail: [interaktiv@ukr.net](mailto:interaktiv@ukr.net))

## ЯКІСНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗСУВНОЇ В'ЯЗКОСТІ РІДИН

УДК 538.9

*У роботі наведено обґрунтування того, що 1) в'язкість рідин в більшій частині температурних інтервалів існування їх рідких станів визначається ефектами тертя між молекулярними шарами, що рухаються відносно один одного; 2) аргон і вода при температурах  $T_H < T < T_c$  ( $T_H \approx 315$  K) належать до одного і того самого класу подібності їх кінетичних коефіцієнтів. За допомогою принципу подібності для відповідних станів води і аргону розраховані коефіцієнти самодифузії та зсувної в'язкості води. В основі цієї подібності лежить той факт, що поведінка зсувної в'язкості води визначається усередненими потенціалами міжмолекулярної взаємодії. В роботі обговорюється неадекватність активаційних механізмів формування процесів в'язкості та самодифузії як у воді, так і у більшості низькомолекулярних рідин.*

*Ключові слова:* коефіцієнт самодифузії, в'язкість води.

### 1. Вступ

Існує багато робіт, присвячених дослідженню природи зсувної в'язкості в рідинах [1–10]. Проте остаточний погляд на її природу залишається неусталеним. Це пов'язано з тим, що в багатьох випадках температурні інтервали є достатньо вузькими і зробити чіткий вибір між формулами різного типу виявляється непросто. З огляду на це, в цій роботі ми будемо намагатись сформулювати чіткі якісні критерії відносно можливості застосування тих чи інших підходів. Найбільшу увагу ми хотіли б повернути якісному порівнянню формули Бачинського [11] і формули, яка описує зсувну в'язкість рідин у нашому підході [12] і має зовні певні риси подібності. Перша з них була запропонована на основі тих ідей, які були використані Ван-дер-Ваальсом (ВдВ) при побудові рівняння стану і з цієї точки зору, здається, повинна мати загальний характер. В другому випадку, основні припущення роботи базуються на ретельному аналізі теплово-

го руху в рідинах і механізмів переносу імпульсу між шарами, що рухаються відносно один одного. Тут ще треба додати, що вирішення проблеми можна вважати повним, коли вдається побудувати детальну мікроскопічну теорію явища. Проте, в окреслених нами випадках мова йде про феноменологічні теорії, для яких надзвичайно важливим є використання величин, що мають прозорий фізичний смисл.

Не менш важливим є критичний аналіз широкого застосування формул, побудованих на активаційних уявленнях. Постановка цього питання не є новою. Воно багато разів піднімалось у багатьох роботах [13–17]. Здавалось би, що непридатність активаційних теорій до опису зсувної в'язкості в аргоні і інших атомарних рідинах є загально прийнятою. Але властивості води і особливо спиртів, відрізняються від властивостей аргону дуже суттєво. Тому здається, що саме вони і є об'єктом застосування активаційного підходу. Тому це питання вимагає формулювання чітких критеріїв для його несуперечливого розв'язання.

© В.М. МАХЛАЙЧУК, 2018

Є ще одна загальна обставина, яка спонукує нас знову і знову звертатись до питання про природу зсувної в'язкості різних рідин. Це існування принципу подібності відповідних станів рідин. Підставою для подібності термодинамічних станів рідин є рівняння ВдВ. Воно задовільно описує термодинамічні властивості газів і якісно правильно властивості рідин. Зокрема, воно приводить до висновку, що криві співіснування рідин, які суттєво відрізняються одна від одної виглядом потенціалів міжмолекулярної взаємодії, є подібними одна до другою [18–20]. Іншими словами, властивості води і спиртів виявляються аргоноподібними. Фізичною підставою їх подібності є те, що вони утворюються усередненими потенціалами міжмолекулярної взаємодії, які у воді і аргоні мають одну і ту саму структуру потенціалів Леннард-Джонса. Так само, слід очікувати, що властивості зсувної в'язкості теж повинні визначатись усередненими потенціалами. Дійсно, зсувна в'язкість виникає внаслідок тертя між молекулярними шарами при відносно повільному зміщенні їх відносно один до другого. Тут характерний час відповідає зміщенню на міжмолекулярну відстань і такий час є набагато більшим від часів, що потрібні для зміни міжмолекулярної орієнтації. Саме тому, рівень тертя повинен визначатись властивостями усереднених потенціалів.

У представленій роботі ми сформулюємо якісні аргументи, які дозволять: 1) чітко встановити різницю між підходом Бачинського і тим, що розвивається в наших роботах; 2) покажемо, що усереднений характер теплового руху молекул у воді є подібним до такого у аргоні, тобто, що майже у всій області існування рідкої води її зсувна в'язкість має аргоно-подібну структуру. І останнє, ми обговоримо можливість застосування принципу подібності для розрахунку зсувної в'язкості води.

## 2. Критерії самоузгодженості формули зсувної в'язкості

У роботах [12, 18, 21–23] показано, що зсувна в'язкість низькомолекулярних рідин утворюється внаслідок тертя, яке виникає між поверхнями молекулярних шарів (див. рис. 1).

Відзначимо, що механізм формування в'язкості є головним чином “тертя” між молекулярними шарами, а не перенос імпульсу молекули, які пе-

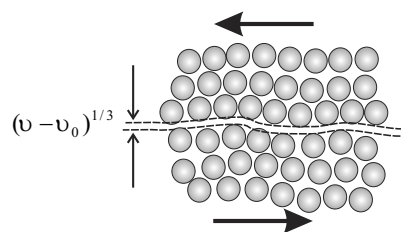


Рис. 1. Схематичний рух молекулярних шарів один відносно до другого

реходять від одного шару до другого так, як це відбувається у густих газах. Неможливість переходу молекули з одного шару до другого зумовлена відсутністю вільного об'єму достатньої величини (див. нижче). В роботах [12, 18] показано, що зсувна в'язкість аргону і усіх низькомолекулярних рідин має структуру:

$$\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_i}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0^{(i)}(t))^{1/3}}, \quad (1)$$

$$\zeta_i = (1 - \tilde{\nu}_0^{(i)})^{(1/3)}, \quad i = \text{Ar, w, ...},$$

де  $\tilde{\nu}(t) = \nu(t)/\nu_{\text{tr}}$ ,  $\nu_{\text{tr}}$  – значення кінематичної зсувної в'язкості в потрібній точці,  $t = T/T_{\text{tr}}$ ,  $\tilde{\nu} = \nu/\nu_{\text{tr}}$  – безрозмірна температура та питомий об'єм ( $T_{\text{tr}}$ ,  $\nu_{\text{tr}}$  – значення температури та питомого об'єму в потрібній точці),  $\tilde{\nu}_0^{(i)} = v_0^{(i)}/v_{\text{tr}}^{(i)}$ ,  $v_0^{(i)}$  – виключний об'єм системи, що відповідає її зсувній в'язкості.

Ця формула вдало описує зсувну в'язкість всіх тих рідин, для яких усереднені міжмолекулярні потенціали є подібними до потенціалу Леннард-Джонса у аргоні. В [12] показано, що формула (1) з високою точністю відтворює зсувну в'язкість таких рідин, як бензол, нітробензол, нітроген, рідких лужних [24], а також перехідних металів [25]. В роботі [22] показано, що формула (3) добре відтворює також зсувну в'язкість води в майже усьому температурному інтервалі існування її рідких станів:  $315 < T < 620$  К. При температурах, нижчих від 315 К, характер теплового руху молекул води ускладнюється і поведінка зсувної в'язкості змінюється [18].

Згідно з роботою Бачинського [11] зсувна в'язкість має структуру:

$$\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t) = \frac{\zeta_i}{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0^{(i)}}, \quad (2)$$

у якій знаменник є більш подібним до одного з членів у формулі ВдВ рівняння стану системи. Ба-

Таблиця 1. Значення параметра  $1 - R_\xi^2$ , що описує відхилення розрахункових і експериментальних значень зсувної в'язкості аргону, а також відхилень виключеного об'єму та  $\zeta_\xi^{1/\xi}$  від очікуваних значень, залежно від  $\xi$

Ar	$\xi = 1/5$	$\xi = 1/4$	$\xi = 1/3$	$\xi = 1/2$	$\xi = 2/3$	$\xi = 3/4$	$\xi = 4/5$	$\xi = 1$
$1 - R_\xi^2$	-3,102	0,384	0,989	0,912	0,822	0,792	0,777	0,745
$\tilde{v}_0$	1,000986	0,998571	0,988485	0,948130	0,890236	0,857348	0,836733	0,749570
$\zeta^{1/\xi}$	0,004372	0,008409	0,019107	0,054179	0,103043	0,131175	0,148983	0,225676
$1 - \tilde{v}_0$	-0,00099	0,001429	0,011515	0,051870	0,109764	0,142652	0,163267	0,250430

Таблиця 2. Значення параметра  $1 - R_\xi^2$ , що описує відхилення розрахункових і експериментальних значень зсувної в'язкості води, а також відхилень виключеного об'єму та  $\zeta^{1/\xi}$  від очікуваних значень, залежно від  $\xi$

H <sub>2</sub> O	$\xi = 1/5$	$\xi = 1/4$	$\xi = 1/3$	$\xi = 1/2$	$\xi = 2/3$	$\xi = 3/4$	$\xi = 4/5$	$\xi = 1$
$1 - R_\xi^2$	0,775	0,937	0,986	0,974	0,885	0,821	0,782	0,637
$\tilde{v}_0$	1,00001072	1,000009	0,99988	0,99759	0,98994	0,98373	0,97927	0,956671
$\zeta^{1/\xi}$	9,63628E-06	3,159E-05	0,00017	0,00162	0,00586	0,00927	0,01173	0,02463
$1 - \tilde{v}_0$	-1,0718E-05	-8,965E-06	0,00012	0,00241	0,01006	0,01628	0,02073	0,04333

чинський визначив також значення виключеного об'єму  $\tilde{v}_0^{(i)}$ , яке відрізнялось від виключеного об'єму в рівнянні ВдВ, хоча і було близьким.

У нашому випадку значення виключеного об'єму відрізнялось від значення питомого об'єму в потрібній точці в тисячних знаках після коми. У зв'язку з цим, буде надаватись перевага рівнянню типу:

$$\tilde{v}(\tilde{v}, t) = \frac{\zeta_\xi}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0^{(i)})^\xi}$$

з довільним показником  $\xi$ , якому відповідають найменші відхилення: 1) нормованої зсувної в'язкості від експериментальних даних (параметр  $(1 - R_\xi^2)$ ); 2)  $\tilde{v}_0^{(i)}$  від одиниці (тобто виключеного об'єму від його значення в потрібній точці) і 3) параметра  $\zeta_\xi^{1/\xi}$  від  $(1 - v_0^{(i)})$ . Зазначимо, що всі вказані критерії адекватності теоретичного підходу є незалежними між собою. Дійсно, мінімальне значення параметра  $R^2$  не гарантує, що величина  $\tilde{v}_0^{(i)}$  буде близькою до одиниці, що повинно бути з огляду на її фізичний смисл. Що стосується необхідності третього пункту, то він диктується необхідністю самоузгодженості формули (1) в потрібній точці.

Значення усіх експериментальних і розрахункових параметрів зсувної в'язкості аргону вміщено

до табл. 1. Додамо, що  $R_\xi^2$  являє собою відносну величину середньоквадратичного відхилення між ними.

Як бачимо, 1) найменші відхилення  $1 - R_\xi^2$  від одиниці зі значною перевагою спостерігаються саме для  $\xi = 1/3$ ; 2) значення нормованого виключеного об'єму є найбільш близькими до одиниці саме у випадку, коли  $\xi = 1/3$ . З фізичної точки зору цей висновок є надзвичайно важливим, оскільки питомий об'єм системи в потрібній точці і повинен розглядатись як фізично мотивована оцінка виключеного об'єму. Значення показника степені  $\xi = 1/5$  не мають фізичного смислу, оскільки значення власного об'єму виявляються більшими від одиниці. Відхилення між  $\zeta^{1/\xi}$  і  $1 - \tilde{v}_0$  знаходяться в межах експериментальної похибки, і тому формула (1) повинна вважатись внутрішньоузгодженою.

Відповідні значення параметрів для зсувної в'язкості води в інтервалі температур  $315 < T < 620$  К вміщено до табл. 2.

Тут коментарі є зайвими, оскільки вони не відрізнятимуться від тих, що наведені вище для аргону.

### 3. Суперечливість активаційних уявлень

Температурну залежність коефіцієнта самодифузії та зсувної в'язкості рідин зазвичай описують

виразом, що містить один або суму експоненціальних доданків [1–3]:

$$\eta = \eta_1 \exp(E_{a1}/k_B T) + \eta_2 \exp(E_{a2}/k_B T) + \dots, \quad (3)$$

де  $\eta$  – зсувна в'язкість,  $E_a$  – енергія активації. Вигляд (3) є відображенням застосування квазікристалічного підходу для опису теплового руху молекул рідини [4]. У цьому уявленні молекули рідини коливаються біля своїх тимчасових положень рівноваги впродовж деякого характерного часу  $\tau_0$  і потім стрибкоподібно зміщуються в нове положення тимчасової рівноваги. Додатково передбачається, що стрибкоподібний перехід вимагає подолання певного енергетичного бар'єра, так що відповідні кінетичні коефіцієнти виявляються пропорційними множнику  $\exp(E_a/k_B T)$ . Якщо характерний час  $\tau_1$  таких переходів є істотно меншим від  $\tau_0$ , то такий підхід можна вважати правомірним. Процеси переносу в таких рідинах описуються активаційною теорією [4, 5]. Кількісна згода з експериментальними даними досягається шляхом введення температурної залежності параметрів  $\eta_1, \eta_2$ , а також  $E_{a1}$  і  $E_{a2}$ . Завдяки цьому для іонних рідин і рідин, які можуть переходити у стан скла, досягається згода з експериментально спостережуваними значеннями в'язкості [6–8]. Проте обговорення фізичного смислу введених параметрів, на жаль, часто ігнорується.

### 3.1. Поведінка зсувної в'язкості

Поведінка зсувної в'язкості рідкого аргону на його лінії співіснування, а також на ізохорах і ізобарах детально досліджена в [26]. Наведемо аргументи, які свідчать про явну невідповідність особливостей її температурної залежності з картиною квазікристалічного характеру теплового руху молекул. Дійсно, ізохорним значенням в'язкості відповідає значення безрозмірної енергії активації ( $E_a/k_B T_c$ ), яка значно менша від одиниці. Іншими словами, енергія активації виявляється меншою енергії теплового шуму ( $E_a < (\ll) k_B T_c$ ), що немає смислу. Більше того, значення енергії активації на багатьох ізохорах взагалі виявляються негативними. Разом з тим, значення енергії активації на ізобарах і лінії співіснування значно відрізняються від таких на ізохорах (табл. 3).

Доповнимо ці якісні міркування кількісним аналізом взаємозв'язку значень енергії активації на

різних характерних напрямках. 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 вздовж ізобар значення енергії активації виявляється рівним:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_a(n) - T \frac{d\varepsilon_a(n)}{dn} \left( \frac{dn}{dp} / \frac{dT}{dp} \right). \quad (4)$$

Підставляючи в (4) чисельні значення відповідних похідних, знаходимо:  $\varepsilon_{\text{eff}} = 1,19$ , що повністю узгоджується з даними з табл. 3. Таким чином, значення ефективної енергії активації зсувної в'язкості і самодифузії суттєво залежить від вибору напрямку зміни стану системи. Для визначення його ізохорного значення необхідно виконати відповідний перерахунок. Ця обставина відзначалася також у [24]. Значення  $E_a/k_B T_c$  на ізохорах аргону явно вказують на те, що характер теплового руху його молекул не має нічого спільного з квазікристалічним.

### 3.2. Про існування порожнеч у молекулярній системі

Суттєва різниця в значеннях коефіцієнтів самодифузії в рідинах поблизу потрійної точки і прилеглих до неї кристалічних станах (див. [27]) часто пояснюється існуванням порожнеч у структурі рідкого стану. Хибність подібних уявлень прямо впливає з температурної залежності функції:

Таблиця 3. Безрозмірні значення енергії активації аргону на його ізохорах, ізобарах і лінії співіснування

Ar				
$\rho = \text{const}$		$p = \text{const}$		Лінія співіснування
$\rho/\rho_c$	$E_a/k_B T_c$	$P/P_c$	$E_a/k_B T_c$	$E_a/k_B T_c$
1,12	-0,67	5,14	1,37	1,75
1,34	-0,55	10,28	1,25	
1,49	-0,46	15,42	1,17	
1,87	-0,22	20,56	1,19	
2,24	0,012			
2,61	0,31			

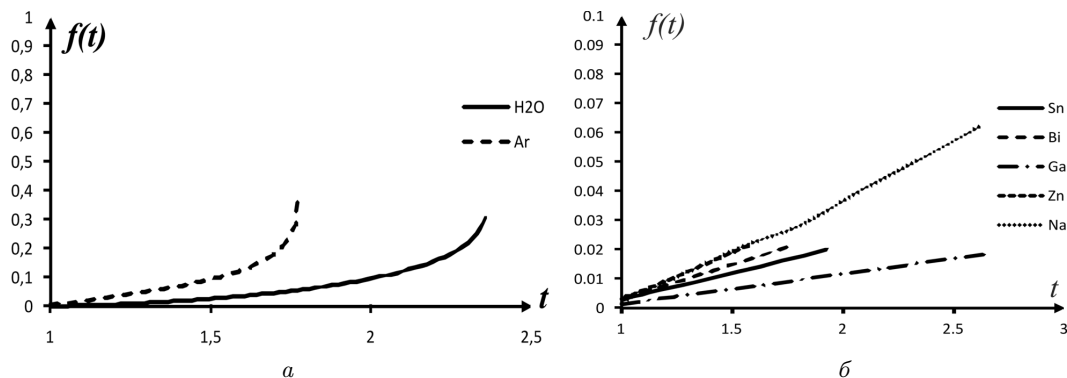


Рис. 2. Температурна залежність  $f(t)$  для води, аргону (а) і рідких Sn, Bi, Ga, Zn, Na (б)

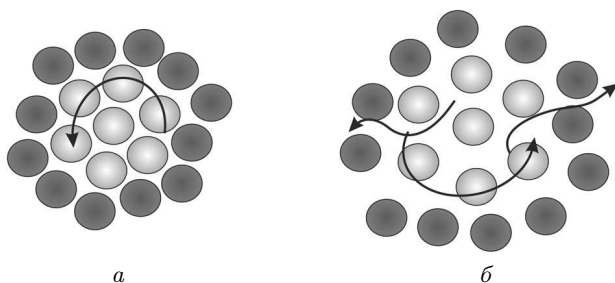


Рис. 3. Схематичне зображення руху частинок в околі точки плавлення або потрійній точці (а) і близько критичної точки (б)

$f(t) = \delta/\sigma$ , де  $\delta = \langle r_{12} \rangle - \sigma$  – середнє значення щілини між найближчими молекулами (іонами),  $\langle r_{12} \rangle$  – середня відстань між частинками і  $\sigma$  – діаметр частинки. Іншими словами, описує відносну величину щілини між найближчими сусідами. Очевидно, що

$$f(t) = \frac{v^{1/3}(t) - v_0^{1/3}}{v_0^{1/3}}, \tag{5}$$

де  $v$  – питомий об’єм, який припадає на одну частинку,  $v_0$  – власний об’єм частинки, вельми близький за величиною до питомого об’єму в потрійній точці або точці плавлення для металів. Температурні залежності  $f(t)$  для води, аргону і деяких металів наведені на рис. 2.

Як бачимо з рис. 2, поблизу потрійної точки аргону і води або точки плавлення металів відносне значення щілини не перевищує 1%, що практично є таким самими, як і для системи в її кристалічному стані. Іншими словами, кожна молекула або іон знаходяться в “клітці”, параметри якої близькі до

таких, як у твердому стані. Внаслідок цього простий поступальний рух молекул в рідинах на кінцевій відстані є неможливим. Разом з тим, значення коефіцієнтів самодифузії в кристалічному і рідкому станах відрізняються на десять порядків або більше, що важко пояснити за допомогою припущення про флуктуаційне формування порожнин по сусідству з дифундуючою частинкою. Природне пояснення такої різниці у значеннях безрозмірних енергій активації системи у твердому та рідкому станах знаходить у плинності рідини., або інакше, у значно більш імовірному азамутальному рухові сусідніх молекул на невеличкі кути (див. рис. 3). Подібний механізм самодифузії в рідині вперше було запропоновано в [28].

Стрибкоподібні зміщення також можливі, проте їх внесок в коефіцієнт самодифузії очікується приблизно таким самим, як і в твердому тілі.

#### 4. Співвідношення подібності

Важливою особливістю теплового руху молекул у воді є можливість застосування до його опису поняття часу осілого життя  $\tau_0$ . Воно безпосередньо виявляється затребуваним при аналізі розсіювання теплових нейтронів [29–31]. Оскільки має такий самий характер температурної залежності, як і  $\tilde{\tau}_d(t)$ , можна зробити висновок про те, що  $\tau_0$  є часом життя “осідлих” коливань. Протягом цього часу зберігається незмінною певна конфігурація водневих зв’язків. Суттєво, що розрив одного з зв’язків і утворення їх нової конфігурації пов’язаний також з невеликим переміщенням центра мас молекули води:  $|\Delta \mathbf{r}| \sim 0,1 \text{ \AA}$  [32], тобто з внеском у процес самодифузії.

Відповідно до сказаного вище робимо висновок про те, що в температурній залежності кінетичних властивостей рідкої води повинні проявлятися два інтервали: 1)  $T < T_H$ , де  $T_H \approx 315$  K (включає нормальні і переохолоджені стани, і 2)  $T_H < T < T_c$  (тобто інтервал, який охоплює майже всі рідкі стани води). У першому інтервалі характер теплового руху молекул води з пониженням температури стає все більш схожим на тій, що спостерігається у гексагональному льоду, а в другому інтервалі – з підвищенням температури все більше наближається до аргонподібного.

Таким чином, у температурному інтервалі  $T_H < T < T_c$  величина і характер температурної залежності коефіцієнта самодифузії у воді передбачаються подібними до тих, що спостерігаються в рідкому аргоні:

$$D_s^{(w)}(T_w) = \frac{\sigma_w}{\sigma_{Ar}} \left( \frac{\varepsilon_w m_{Ar}}{\varepsilon_{Ar} m_w} \right)^{1/2} D_s^{(Ar)}(T_{Ar}), \quad (6)$$

$$T_H < T < T_c,$$

де  $T_w$  і  $T_{Ar}$  – температури відповідних станів для води і аргону:

$$T_w = \frac{\varepsilon_w}{\varepsilon_{Ar}} T_{Ar}. \quad (7)$$

В (7) і (8) позначено:  $\varepsilon_{Ar}$  і  $\sigma_{Ar}$  – параметри потенціалу Леннард-Джонса для аргону,  $\varepsilon_w$  і  $\sigma_w$  – параметри усередненого потенціалу взаємодії для молекул води, подібного потенціалу Леннард-Джонса [33–36],  $m_{Ar}$  і  $m_w$  – маси атома аргону і молекули води відповідно. Значення  $\varepsilon_w$  і  $\sigma_w$  для потенціалів, найбільш уживаних для опису властивостей води, вміщено до табл. 4.

Вказані параметри розраховані при температурах, близьких до кімнатної. Треба зазначити, що  $\varepsilon_w$  і  $\sigma_w$  залежать від температури, але суттєвою ця залежність виявляється тільки у вузькому околі критичної точки. В подальшому температурна залежність  $\varepsilon_w$  і  $\sigma_w$  ігнорується. Результати розрахунку коефіцієнта самодифузії за формулою (7) та їх порівняння з експериментальними даними наведені на рис. 4.

Відзначимо, що аналогічним співвідношенням повинні бути пов'язані між собою і коефіцієнти кінематичної зсувної в'язкості:

$$\nu_w(T_w) = \frac{\sigma_w}{\sigma_{Ar}} \left( \frac{\varepsilon_w m_{Ar}}{\varepsilon_{Ar} m_w} \right)^{1/2} \nu_{Ar}(T_{Ar}), \quad (8)$$

$$T_H < T < T_c.$$

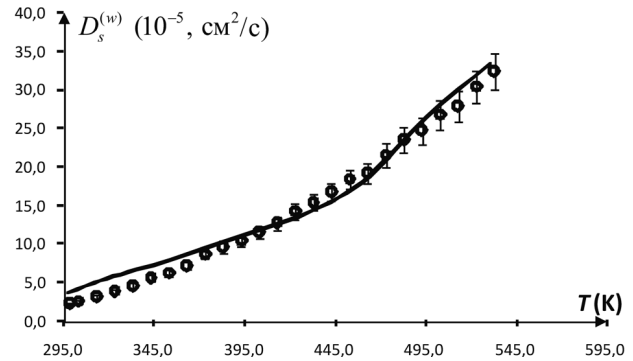


Рис. 4. Експериментальні значення (кружечки) коефіцієнта самодифузії води та результат їх розрахунку за формулою (7) і значеннями і, що відповідають потенціалу SPC/E з табл. 4 (суцільна лінія). Похибки відносних відхилень не перевищують 6%

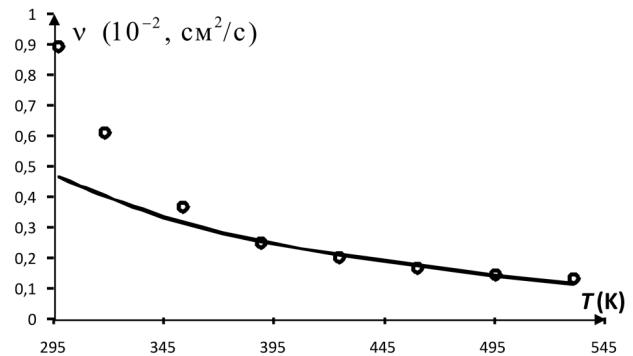


Рис. 5. Експериментальні значення (кружечки) коефіцієнта кінематичної зсувної в'язкості води у порівнянні з розрахованими за формулою (9) даними – суцільна лінія

Таблиця 4. Параметри усередненого потенціалу взаємодії для молекул води, подібного потенціалу Леннард-Джонса

H <sub>2</sub> O	SPC	SPC/E	TIPS	TIP3P
$\varepsilon_w/k_B T_m$	5,05	5,66	4,05	5,07
$\sigma_w, \text{Å}$	2,7	2,68	2,73	2,69

Результати розрахунку кінематичної зсувної в'язкості за формулою (9) та їх порівняння з експериментальними даними наведені на рис. 5.

## 5. Обговорення отриманих результатів

Наведені в роботі результати підкріплюють наші основні тези стосовно того, що 1) в'язкість рідин в більшій частині температурних інтервалів існува-

ння їх рідких станів визначається ефектами тертя між молекулярними шарами, що рухаються відносно один одного; 2) аргон і вода при температурах  $T_H < T < T_c$  ( $T_H \approx 315$  K) належать до одного і того самого класу подібності їх кінетичних коефіцієнтів. Це впливає з узгодженості експериментальних даних для коефіцієнтів самодифузії та зсувної в'язкості води, розрахованих за допомогою принципу подібності для відповідних станів води і аргону. Підкреслимо, що в основі подібності лежить той важливий факт, що поведінка зсувної в'язкості води визначається усередненими потенціалами міжмолекулярної взаємодії, побудованими в роботах [33–35]. Додамо, що останні відповідають також за поведінку питомого об'єму води та теплоту випаровування [19]. Не менш важливим є висновок про неадекватність активаційних механізмів формування процесів в'язкості та самодифузії у рідинах. У випадку рідкого аргону цей факт вважається цілком переконливим [13, 24, 26]. Разом з тим, застосовність принципу подібності змушує нас зробити висновок про те, що активаційний механізм не має підстав для свого використання як у воді, так і у більшості низько-молекулярних рідин. Подальший аналіз цього питання буде виконано окремо.

*Наприкінці, я хотів би подякувати академіку Леоніду Булавину за постійну підтримку наших робіт з в'язкості та самодифузії рідин, та обговорення цих питань на семінарах кафедри молекулярної фізики КНУ. Я щиро дякую професору М.П. Маломужу за надання необхідних консультацій і підтримку роботи.*

1. D. Eisenberg, V. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, 1969).
2. Byung Chan Eu. *Transport Coefficients of Fluids* (Springer, 2011).
3. J.P. Hsu, S.H. Lin. Temperature dependence of the viscosity of nonpolymeric liquids. *J. Chem. Phys.* **118**, 172 (2003).
4. J. Frenkel. *Kinetic Theory of Liquids* (Dover Publ., 1955).
5. E.N. da C. Andrade. The viscosity of liquids. *Nature* **125**, 309 (1930).
6. H. Eyring. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *J. Chem. Phys.* **4**, 283 (1936).
7. R.H. Ewell, H. Eyring. Theory of the viscosity of liquids as a function of temperature and pressure. *J. Chem. Phys.* **5**, 726 (1937).
8. R. Casalini, C.M. Roland. An equation for the description of volume and temperature dependences of the dynamics

of supercooled liquids and polymer melts. *J. Non-Cryst. Sol.* **353**, 3936 (2007).

9. Y. Pan, L.E. Boyd, J.F. Kruplak, W.E. Cleland, Jr., J.S. Wilkes, C.L. Hussey. Physical and transport properties of bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based room-temperature ionic liquids: application to the diffusion of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II). *J. Electrochem. Soc.* **158** No. 1, F1 (2011).
10. F.M. Gacino, X. Paredes, M.J.P. C. Josefa. Pressure dependence on the viscosities of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and two tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate based ionic liquids: New measurements and modelling. *J. Chem. Thermodynamics* **62**, 162 (2013).
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. Mol. Liq.* **225**, 577 (2017).
13. Н.П. Маломуж, И.З. Фишер. О коллективной природе теплового движения в жидкостях. *Физика жидкого состояния* № 1, 33 (1973).
14. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Lagrange theory of thermal hydrodynamic fluctuations and collective diffusion in liquids. *Physica A* **286**, 474 (2000).
15. Н. Марч, М. Тоси. *Движение атомов жидкости* (Металлургия, 1980).
16. L.A. Bulavin, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh. Role of the collective self-diffusion in water and other liquids. *J. Mol. Liq.* **137**, 1 (2008).
17. M.P. Malomuzh, A.V. Oleinik, K.M. Pankratov. The nature of molecular self-diffusion in argon and water. *Ukr. J. Phys.* **55**, No. 10, 1123 (2010).
18. N.P. Malomuzh, V.P. Oleynik. Nature of the kinematic shear viscosity of water. *J. Struct. Chem. (Russia)* **49** No. 6, 1055 (2008).
19. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh, A.V. Oleynik. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? *Chem. Phys. Lett.* **450**, No. 4, 297 (2008).
20. V.Y. Gotsul'skii, N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev, V.E. Chechko. Contraction of aqueous solutions of monoatomic alcohols. *Russ. J. Phys. Chem. A* **89**, No. 1, 51 (2015).
21. T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov. Thermal motion in water + electrolyte solutions according to quasi-elastic incoherent neutron scattering data. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2021 (2010).
22. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
23. В.М. Махлайчук. Кінематична зсувна в'язкість води, водних розчинів електроліту та етанолу. *Укр. фіз. журн.* **60**, № 9, 855 (2015).
24. V.N. Makhlaichuk. Kinematic shear viscosity of liquid alkaline metals. *Ukr. J. Phys.* **62**, No. 8, 672, (2017).

25. В.Ю. Бардік, В.М. Махлайчук. Кінематична зсувна в'язкість чистих рідких металів Sn, Bi, Pb і їх бінарних розплавів. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Серія фізико-математичні науки. 4, 179 (2017).
26. V.P. Slusar, N.S. Rudenko, V.M. Tretyakov. Experimental study of the viscosity of simple liquids on the saturation line and under pressure. II Argon, Krypton, Xenon. *Ukr. J. Phys.* **17**, 1257 (1972).
27. P. Heitjans, J. Karger. *Diffusion in Condensed Matter: Methods, Materials, Models* (Springer, 2005).
28. Т.В. Локотош, М.П. Мломуж, К.М. Панкратов, К.С. Шакун. Нові результати в теорії колективної самодифузії в рідинах. *УФЖ* **60** № 8, 697 (2015).
29. В.С. Оскотский. Ктеории квазиупругого рассеяния холодных нейтронов в жидкости. *ФТТ*, **5**, № 4, 1082 (1963).
30. Л.А. Булавин, П.Г. Иваницкий, В.Г. Крогненко, В.Н. Ляшковская. Нейтронные исследования самодиффузии воды в водных растворах электролитов. *ЖФХ* **11**, № LXI, 3220 (1987).
31. L.A. Bulavin, A.A. Vasilkevich, A.K. Dorosh, P.G. Iani'tsky, V.T. Krotenko, V.I. Slisenko. Self-diffusion of water in aqueous solutions of single-charged electrolytes. *Ukr. J. Phys.* **31**, 1703 (1986).
32. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov. Self-diffusion in water. *J. Struct. Chem.* **47**, No. 1, S50 (2006).
33. P.V. Makhlaichuk. Clusterization processes in liquid water and saturated water vapor. *6th Int. Conf. Physics Of Liquid Matter: Modern Problems, May 23–27, 31–32* (2014).
34. N.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk, M.V. Timofeev. Nature of H-bonds in water vapor. *J. Molec. Liq.* **242**, 175 (2017).
35. M.V. Timofeev. Simulation of the interaction potential between water molecules. *Ukr. J. Phys.* **61**, No. 10, 893 (2016).
36. N.P. Malomuzh, M.V. Timofeev. Modelling of potentials for interparticle interactions between methanol molecules. *Condens. Matter Phys.* **20** No. 4, 43301 (2017).

Одержано 02.10.18

V.M. Makhlaichuk

QUALITATIVE PROPERTIES  
OF THE SHEAR VISCOSITY OF LIQUIDS

## S u m m a r y

In this paper, two theses are substantiated. (i) The viscosity of liquids in the larger part of the temperature interval, where this phase state exists, is governed by frictional effects between the molecular layers that move relative to one another. (ii) Argon and water at temperatures  $T_H < T < T_C$  ( $T_H \approx 315$  K and  $T_C$  is the corresponding critical temperature) have kinetic coefficients belonging to the same class of similarity. This is so because the behavior of the shear viscosity in water is driven by the averaged interaction potential between the molecules. On the basis of the similarity principle applied to the corresponding states of water and argon, the self-diffusion and shear viscosity coefficients of water are calculated. The inadequacy of activation mechanisms responsible for the formation of the viscosity and self-diffusion processes in water and most low-molecular liquids is discussed.