

Краткие сообщения

01;03

Зависимость вязкости воды от температуры и давления

© Е.Р. Лихачев

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия
e-mail: phssd18@main.vsu.ru

(Поступило в Редакцию 14 мая 2002 г. В окончательной редакции 2 сентября 2002 г.)

В первом приближении найдена следующая формула, выражающая зависимость вязкости воды от температуры и давления:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ap + \frac{E - bp}{R(T - \theta - cp)} \right],$$

где p — давление; E , η_0 , θ , a , b , c — постоянные величины.

Во втором приближении получена формула, в которой появляется квадратичный член по давлению и коэффициенты при давлениях зависят от температуры.

В работе [1] была получена следующая формула для температурной зависимости вязкости жидкостей от температуры:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{E}{R(T + T_0)} \right], \quad (1)$$

где T_0 — поправка к температуре, появляющаяся из-за отклонений реальных жидкостей от идеальной.

Так как для воды $T_0 < 0$, то в дальнейшем вводится параметр $\theta = -T_0$.

В справочниках [2,3] имеются подробные таблицы значений вязкости воды в зависимости от температуры и давления, полученные обработкой экспериментальных данных. Поэтому представляет интерес найти общую формулу, выражающую зависимость вязкости воды от температуры и давления.

Сначала в настоящей работе были проведены расчеты температурной зависимости вязкости воды по формуле (1) при разных давлениях по данным указанных справочников. Результаты этих расчетов приведены в таблице. Здесь кроме параметров E , η_0 , θ указаны интервалы температур, в пределах которых проведены расчеты, число использованных в вычислениях значений вязкости n и средние относительные погрешности δ . Вычисления показали, что при низких и средних давлениях (1–250 Bar) формула (1) хорошо согласуется с табличными значениями в интервале температур от температуры плавления до некоторой температуры, значение которой в зависимости от давления равно приблизительно 483–523 К. При температурах выше указанных значения вязкости отклоняются от расчетной кривой в сторону меньших значений тем больше, чем выше температура. Эти отклонения связаны с постепенным переходом жидкой фазы в газообразную. Как видно из таблиц для вязкости [2,3], при давлениях выше критического с ростом температуры переход жидкости в газ происходит непрерывно. При более низких давлениях

этот переход прерывается кипением жидкости, когда давление газа, находящегося в равновесии с жидкостью, равно внешнему давлению. При давлениях выше критического полный переход жидкости в газ происходит раньше, чем начинается кипение жидкости, поэтому переход происходит гладко.

Результаты расчетов, представленные в таблице, позволили найти общую зависимость вязкости от температуры и давления. В первом приближении эта зависимость в области низких и средних давлений выражается следующей формулой

$$\eta = \eta_0 \exp \left[ap + \frac{E - bp}{R(T - \theta - cp)} \right]. \quad (2)$$

При значениях постоянных величин $E = 4.753 \text{ kJ/mol}$, $\eta_0 = 2.4055 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\theta = 139.7 \text{ K}$, $a = 4.42 \cdot 10^{-4} \text{ Bar}^{-1}$, $b = 9.565 \cdot 10^{-4} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Bar}^{-1}$, $c = 1.24 \cdot 10^{-2} \text{ K}\cdot\text{Bar}^{-1}$ рассчитанные по формуле (2) значения вязкости в интервалах температур 273–463 К и давлений 1–250 Bar хорошо согласуются с табличными данными.

Формула (2) дает объяснение тому факту, что вязкость воды при температурах 273–303 К уменьшается с ростом давления, а при более высоких температурах увеличивается. Как видно из (2), с одной стороны, изменение вязкости с давлением связано с тем, что величина энергии $E' = E - bp$ убывает с ростом давления, а с другой стороны, величины $\eta'_0 = \eta_0 \exp(ap)$ и $\theta' = \theta + cp$ увеличиваются с давлением. При низких температурах характер изменения вязкости воды обусловлен уменьшением E' , а при высоких температурах — увеличением η'_0 и θ' . С физической точки зрения рост θ' связан с увеличением плотности воды. Возрастание плотности приводит к большему отклонению системы от равновесия, а это, как показано в [1], ведет к увеличению θ' . В таблице приведены результаты расчета для тяжелой воды по данным [3]. У тяжелой воды плотность больше,

Жидкость	P , Bar	T , K	n	η_0 , $10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	E , kJ/mol	θ , K	δ , %
Вода	1	273–363	10	2.4152	4.7428	139.86	0.0046
	60	273–493	23	2.4638	4.703	140.3	0.030
	100	273–503	24	2.5124	4.659	140.9	0.026
	150	273–513	25	2.5702	4.608	141.6	0.033
	210	273–513	25	2.6484	4.539	142.6	0.037
	250	273–513	25	2.7042	4.491	143.3	0.042
	300	273–533	27	2.7830	4.419	144.5	0.063
	500	273–553	29	3.0816	4.181	148.3	0.12
	800	273–573	31	3.5940	3.823	154.4	0.24
Тяжелая вода	1	277–373	13	3.175	4.234	155.0	0.61

чем у обычной воды, и соответственно больше η_0 и θ . Частичное уменьшение энергии E с давлением можно связать с увеличением θ , если предположить, что потенциальный барьер меняется с температурой по линейному закону, как это было рассмотрено в [1]. В этом случае формула (1) примет следующий вид:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{U_0 - \beta T}{R(T - \theta)} \right] = \eta'_0 \exp \left[\frac{E}{R(T - \theta)} \right], \quad (3)$$

где $\eta'_0 = \eta_0 \exp(-\beta/R)$, $E = U_0 - \beta\theta$.

Отсюда видно, что с ростом θ энергия E уменьшается. Это может объяснить меньшее значение энергии E у тяжелой воды по сравнению с обычной водой. Однако из (3) видно, что при неизменных U_0 и β вязкость всегда будет расти с увеличением p (и соответственно θ). Поэтому для объяснения факта уменьшения вязкости воды с ростом давления при более низких температурах следует предположить, что с давлением меняются U_0 и β (одно из них или оба) в соответствующую сторону. Причиной изменения высоты потенциального барьера с давлением может быть изменение расстояний между молекулами. При уменьшении этих расстояний с ростом давления увеличиваются силы отталкивания между молекулами. А это в свою очередь облегчает переход молекул в соседнюю „дырку“. Правда, с увеличением давления вероятность образования „дырки“ уменьшается. Поэтому для уменьшения высоты барьера с ростом давления необходимо, чтобы первый фактор преобладал над вторым. Возможно, что такие условия появляются при более низких температурах, когда преобладают статические „дырки“, обусловленные дефектами структуры, число которых не зависит от давления.

При высоких давлениях значительные отклонения значений вязкости от кривой, рассчитанной по формуле (1), появляются не только при высоких температурах, когда начинается переход жидкости в газ, но и при температурах, близких к температуре плавления. Эти отклонения увеличивают среднюю погрешность δ , что видно из таблицы. Анализ результатов расчетов показал, что при больших давлениях, когда роль добавок, связанных с давлением, увеличивается, на результат начинают

заметно влиять квадратичные члены по давлению, а также зависимость коэффициентов при давлениях от температуры. Во втором приближении формула вязкости воды может быть представлена в следующем виде:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[(a + a_1 T) p + (a_2 - a_3 T) p^2 + \frac{E - (b + b_1 T) p}{R(T - \theta - (c + c_1 T) p)} \right]. \quad (4)$$

Хорошее согласие (4) с табличными данными получается в диапазоне давлений 1–800 Bar при следующих значениях постоянных величин:

$$\begin{aligned} E &= 4.753 \text{ kJ/mol}, \quad \eta_0 = 2.4055 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}, \quad \theta = 139.7 \text{ K}, \\ a &= 2.547 \cdot 10^{-4} \text{ Bar}^{-1}, \quad a_1 = 6.42 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Bar}^{-1}, \\ a_2 &= 7.967 \cdot 10^{-8} \text{ Bar}^{-2}, \quad a_3 = 1.16 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1} \cdot \text{Bar}^{-2}, \\ b &= 2.795 \cdot 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Bar}^{-1}, \\ b_1 &= 2.48 \cdot 10^{-6} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Bar}^{-1}, \\ c &= -4.85 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{Bar}^{-1}, \quad c_1 = 6.32 \cdot 10^{-5} \text{ Bar}^{-1}. \end{aligned}$$

В заключение следует отметить, что, используя большое число варьируемых параметров, можно подобрать другие выражения для вязкости, которые будут лучше, чем (4), соответствовать табличным значениям. Однако делать это не имеет смысла, так как сами экспериментальные значения вязкости, а также табличные величины не являются точными.

Список литературы

- [1] Фогельсон Р.Л., Лихачев Е.Р. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 128–131.
- [2] Вукалович М.П., Ривкин С.Л., Александров А.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.
- [3] Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физмат, 1972. 720 с.