Доклады Академии Наук СССР
1952. Том LXXXV, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. М. ТОЛСТОЙ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СКОЛЬЖЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ПО ТВЕРДЫМ ПОВЕРХНОСТЯМ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 14 VI 1952)

Несмотря на многократные попытки выяснить, скользят ли жидкости по твердым поверхностям ([1]), этот вопрос до сих пор оставался открытым. Причина заключается в том, что все эти попытки предпринимались без всякой теоретической базы, кроме чисто интуитивного предположения, что жидкости, не смачивающие поверхность, должны по ней скользить. Поэтому условия наблюдаемости предполагаемого эффекта оставались неизвестными.

Теория вязкости жидкостей Я. И. Френкеля ([2]) впервые дает возможность сделать количественные предположения на этот счет и заранее составить представление об условиях наблюдаемости эффекта.

Применим эту теорию к мономолекулярному слою жидкости, граничащему с твердой поверхностью, т. е. будем рассматривать скорость скольжения этого слоя $v = (dv/dn)\,\delta$ (где δ — среднее расстояние между молекулами) как результат ряда «дискретных скачков, производимых отдельными частицами в разные моменты при переходе из исходных положений равновесия в соседние на расстояние δ преимущественно в направлении действующей на них силы».

По теории Я. И. Френкеля, в объеме жидкости имеем:

$$u = \frac{\delta^2}{6\,kT\tau_0}\,e^{-W/kT}, \tag{1}$$

где

$$u = \frac{(dv/dn)\,\delta}{F} = \frac{dv/dn}{\tau\delta} = \frac{1}{\eta\delta}$$

подвижность в объеме; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; τ_0 — период колебаний молекул относительно временных положений равновесия; η — вязкость; W — энергия активации движения молекулы; F — сила, действующая на одну молекулу, и τ — касательное напряжение.

С таким же правом мы можем написать аналогичное выражение (1) для граничных молекул жидкости, откуда получим

$$\frac{u_{\text{гр}}}{u} = e^{(W - W_{\text{гр}})/kT}, \tag{2}$$

полагая в первом приближении $\tau_{0\,\text{гр}} = \tau_0$.

Распространим также на граничные молекулы жидкости представление Я. И. Френкеля, позволяющее рассматривать энергию активации движения молекулы как энергию, необходимую для возникновения в содержащей ее жидкости микрополости, в которую эта молекула могла бы поместиться, т. е. как поверхностную энергию подобной микрополости:

$$W = S\sigma,$$

где σ — поверхностное натяжение на границе жидкости с вакуумом, а $S = \pi\delta^2_{\text{эфф}}$ — эффективная поверхность микрополости (с эффективным диаметром $\delta_{\text{эфф}}$).

Для граничной же микрополости энергия ее образования будет

$$W_{\text{гр}} = \alpha S(\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{тж}}) + (1 - \alpha) S\sigma,$$

где α — доля поверхности молекулярной микрополости, приходящаяся на поверхность твердой стенки. Тогда формула (2) принимает вид:

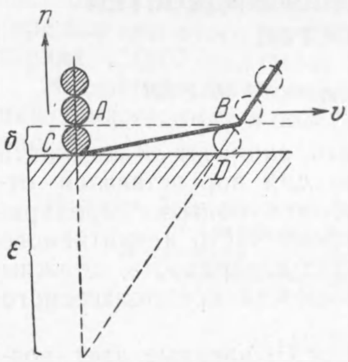

Рис. 1. Фиктивное распространение течения за пределы твердой стенки, эквивалентное скольжению. CD — скорость скольжения, δ — молекулярное расстояние, ε — коэффициент скольжения

$$\frac{u_{\text{гр}}}{u} = e^{\alpha S(K-A)/kT} = e^{\alpha S\sigma(1-\cos\theta)/kT}, \qquad (3)$$

где K и A — работы, соответственно, когезии и адгезии:

$$W - W_{\text{гр}} = \alpha S(K - A),$$

а θ — краевой угол жидкости на границе с данной твердой поверхностью и вакуумом.

Таким образом, предположение о связи скольжения со смачиванием твердой поверхности получает количественное обоснование.

Величина $u_{\text{гр}}/u$ однозначно связана с феноменологическим коэффициентом скольжения ε, т. е. с глубиной фиктивного распространения течения за пределы твердой стенки, эквивалентного скольжению (см. рис. 1).

Из рис. 1 видно, что

$$\frac{u_{\text{гр}}}{u} = \frac{(dv/dn)_{\text{гр}}}{dv/dn} = \frac{AB/\delta}{AB/(\varepsilon + \delta)} = \frac{\varepsilon}{\delta} + 1, \qquad (4)$$

откуда

$$\varepsilon = \delta\left(\frac{u_{\text{гр}}}{u} - 1\right).$$

(В частности, при $u_{\text{гр}} = u$ $\varepsilon = 0$.)

Формулы (3) и (4) можно применить, в частности, к расчету влияния пристенного скольжения на секундный расход жидкости в цилиндрическом капилляре круглого сечения. Для этого воспользуемся поправкой Н. П. Петрова ([1]) к формуле Пуазейля:

$$Q = \frac{\pi p r^4}{8\eta l}\left(1 + \frac{4\eta}{\lambda r}\right),$$

где λ — касательное напряжение трения жидкости о стенку капилляра на единицу скорости скольжения $v_{\text{ск}}$.

Следовательно (см. рис. 1, где $CD = v_{ск}$),

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{v_{ск}} = \frac{\tau}{\varepsilon\,(dv/dn)} = \frac{\eta}{\varepsilon},$$

откуда

$$Q = \frac{\pi p r^4}{8\eta l}\left(1 + 4\,\frac{\varepsilon}{r}\right). \tag{5}$$

Подставляя в (5) выражение (4), получим

$$Q = \frac{\pi p r^4}{8\eta l}\left[1 + \frac{4\delta}{r}\left(\frac{u_{гр}}{u} - 1\right)\right].$$

Отсюда для относительного эффекта скольжения на секундный расход в капилляре получаем выражение

$$\frac{Q - Q_0}{Q_0} = \frac{4\delta}{r}\left(\frac{u_{гр}}{u} - 1\right), \tag{6}$$

где Q — секундный расход при наличии скольжения, а Q_0 — без скольжения.

Подставляя в (6) выражение (3), можно приближенно предвычислить эффект пристенного скольжения жидкости в капилляре, полагая $\tau_{э\,гр} = \tau_0$ и задавшись вероятными значениями α, S и θ.

Если бы микрополость имела форму куба, то $\alpha = {}^1/_6$. Из соображений симметрии очевидно, что, приписывая микрополости сферическую форму, значение α будет все же близко к ${}^1/_6$.

Если теперь положить эффективный диаметр микрополости равным среднему атомному расстоянию для ртути, известному из рентгенографических данных [3], то получим для ртути на стекле при 20°, полагая $\alpha = {}^1/_6$, $\delta_{эфф} = 3{,}00$ Å, $\sigma = 490$, $\theta = 140°$,

$$\frac{u_{гр}}{u} = 2{,}46 \cdot 10^4, \quad \frac{\Delta Q}{Q} = \frac{29{,}5 \cdot 10^{-4}}{r},$$

т. е. объемный эффект скольжения достигал бы 100% при радиусе капилляра около 30 μ.

Если однако, учесть данные Шумахера [4] о краевом угле ртути на чистом (прокаленном) стекле, то при тех же прочих условиях получим при $\theta = 90°$

$$\frac{u_{гр}}{u} = 302, \qquad \frac{\Delta Q}{Q} = \frac{3{,}6 \cdot 10^{-5}}{r},$$

т. е. эффект в 100% при r около 0,4 μ.

Приведенные формулы и числовые данные показывают, что для расплавленных металлов на несмачиваемых поверхностях эффект скольжения может быть весьма значительным, хотя для ртути, как имеющей сравнительно с другими расплавленными металлами малое поверхностное натяжение, для измерения эффекта могут все же потребоваться весьма узкие капилляры с диаметром порядка 1—10 μ.

Московский станкоинструментальный
институт им. И. В. Сталина

Поступило
12 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. П. Петров, Трение в машинах и влияние на него смазывающей жидкости, Гидродинамическая теория смазки, под ред. Л. С. Лейбензона, 1934, стр. 32 и далее; Э. Гатчек, Вязкость жидкостей, изд. 2-е, 1935, стр. 17 и далее; Г. Барр, Вискозиметрия, 1938, стр. 42—44. [2] Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945, стр. 180 и далее. [3] У. Л. Брэгг, Кристаллическое состояние, 1, 1938, стр. 117 и 112; Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, 1949, стр. 65. [4] Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, 1947, стр. 245.