

## Глава XIV

### ЖИДКОСТИ

#### § 14.1. Строение и некоторые свойства жидкостей

1 В предыдущей главе было показано, что при достаточном сильном сжатии любой газ может быть сжижен, если только он охлажден до температуры, меньшей критической. В результате дальнейшего охлаждения все жидкости затвердевают и тела переходят из жидкого состояния в твердое.

По своим свойствам жидкости сходны как с газами, так и с твердыми телами. Так, например, подобно газам, жидкости принимают форму того сосуда, в котором они находятся. С другой стороны, подобно твердым телам, жидкости малосжимаемы, т. е. имеют определенный собственный объем. Они обладают сравнительно большой плотностью и так же, как твердые тела, способны сопротивляться не только сжатию, но и растяжению.

Двойственный характер свойств жидкостей связан с особенностями движения их молекул. В газах молекулы движутся совершенно хаотично, в их расположении отсутствует какой бы то ни было порядок. Наоборот, в кристаллических твердых телах частицы колеблются около определенных положений равновесия, называемых узлами кристаллической решетки.

Молекулы жидкости, подобно частицам твердого тела, совершают колебания около некоторых положений равновесия. В отличие от твердых тел, эти положения равновесия каждой молекулы непостоянны. По истечении некоторого времени  $\tau$  они смещаются на расстояния порядка  $10^{-8}$  см.

2. Долгое время в физике и физической химии господствовало мнение, что жидкости по своим свойствам сходны с реальными газами. Такое направление объяснялось, во-первых, успехами ван-дер-ваальсовской теории, позволившей объяснить некоторые свойства жидкостей, исходя из непрерывности перехода между газообразным и жидким состояниями вещества. Согласно этой теории жидкость рассматривали как реальный газ, сжатый до малого удельного объема внутренним давлением, обусловленным межмолекулярными силами сцепления.

Опыты показали, что уравнение Ван-дер-Ваальса, строго говоря, не годится для вычисления параметров состояния жидкостей. Однако качественно это уравнение неплохо описывает некоторые особенности жидкостей. Например, способность жидкостей сопротивляться деформации растяжения проявляется в том, что часть изотерм Ван-дер-Ваальса заходит в область отрицательных давлений (см. рис. 13.7, изотерма  $T = T_1$ ).

Жидкости могут без разрыва выдерживать очень большие растягивающие усилия, если эти усилия сводятся к всестороннему отрицательному давлению, исключающему возможность течения жидкости.

Это свойство можно обнаружить в следующем опыте. Ртуть, нагретую до достаточно высокой температуры, заливают в стеклянную пробирку, которую затем сверху запаивают так, чтобы ртуть полностью заполняла весь объем пробирки. Если затем пробирку охлаждать, то благодаря различию значений коэффициентов объемного расширения ртути и стекла ( $\alpha_{рт} > \alpha_{ст}$ ) (см. § 15 2) ртуть подвергается всестороннему растяжению. Относительное объемное растяжение ртути может достигать 1,4%, что соответствует отрицательному давлению порядка  $10^7$  Па, причем эта величина ограничена не прочностью ртути на разрыв, а силами ее сцепления с поверхностью стекла.

Приближение жидкостей по их свойствам к реальным газам в области высоких температур и больших удельных объемов проявляется, например, в том, что при повышении температуры уменьшаются коэффициент поверхностного натяжения жидкости и удельная теплота парообразования, а также сближаются значения плотностей кипящей жидкости и сухого насыщенного пара (см. § 13.3).

Вторая причина предположения о сходстве жидкостей по их свойствам с газами, а не с твердыми телами, была связана с переоценкой различий в структуре у жидкостей и твердых тел. Наконец, третья причина состояла в различии механических свойств жидкостей и твердых тел, обнаруживающихся при действии на них скальвающих сил: текучесть — у жидкостей (см. § 14.3), упругость сдвига — у твердых тел (см. § 5.2).

3. Более глубокий анализ некоторых свойств жидких и твердых тел приводит к выводу, что различия между ними не так велики. Опыт показывает, что кристаллические тела обладают текучестью, хотя и очень малой. Текучесть твердых тел проявляется в пластической деформации, возникающей под действием скальвающих усилий. В свою очередь жидкости обладают некоторой упругостью на сдвиг, которая обычно маскируется большой текучестью. Так, в процессе затвердевания стекла текучесть последнего не исчезает внезапно, а постепенно уменьшается. При этом все большую роль начинают играть упругие свойства, характерные для твердого тела. Следовательно, текучесть и упругость нельзя считать свойствами, взаимно исключающими друг друга. В различных состояниях вещества они лишь в большей или меньшей степени маскируют друг друга.

4. Рентгеноструктурный анализ<sup>1</sup> жидкостей показал, что при температурах, близких к температуре кристаллизации, расположение частиц в жидкостях не является совершенно беспорядочным (таким как в газах), а оказывается сходным с тем правильным расположением, которое присуще закристаллизовавшимся жидкостям.

Результаты рентгенографического исследования строения жидкости свидетельствуют о том, что не все расстояния между молекулами равновероятны. Взаимное расположение соседних молекул подчиняется закономерности, в некоторой мере сходной с расположением соседних

---

<sup>1</sup> Элементарное знакомство с рентгеноструктурным анализом мы предполагаем известным из средней школы

атомов в кристаллах. Однако по мере увеличения расстояния  $r$  между молекулами ослабевает зависимость между расположением условно выбранной вначале «центральной» молекулы и ее более далеких соседей. При  $r > (3 \div 4)d$  ( $d$  — эффективный диаметр молекул) такая зависимость, в отличие от кристаллов, практически отсутствует. В связи с этим говорят, что в жидкостях существует **ближний порядок**. Таким образом, ближний порядок — это своеобразный порядок в относительном расположении молекул жидкости, или их взаимной ориентации (если молекулы состоят из нескольких атомов), размывающийся по мере удаления от рассматриваемой («центральной») молекулы. Порядок в расположении частиц в кристаллах называют дальним, так как этот порядок сохраняется по всему объему кристалла.

Рентгенограммы жидкостей сходны с рентгенограммами микрокристаллических тел, т. е. тел, состоящих из очень мелких кристалликов (с линейными размерами порядка  $10^{-7}$  см), различным образом ориентированных относительно друг друга (см. § 15.1). Это дает основание считать, что мгновенное расположение частиц в жидкости напоминает расположение атомов в твердом теле, состоящем из большого числа беспорядочно ориентированных кристалликов субмикроскопических размеров (их называют сиботаксическими областями). В пределах этой области распределение частиц, или их ориентация, сохраняет достаточную правильность, изменяясь от одной сиботаксической области к соседним. В отличие от твердых тел эта структура в жидкости с течением времени быстро меняется из-за интенсивного теплового движения, которое ослабевает с понижением температуры. Таким образом, не существует резкого различия в строении между твердым и жидким состояниями вещества при температурах, близких к температуре кристаллизации.

5. Многие физические свойства жидкостей мало отличаются от физических свойств твердых тел. Так, например, при плавлении твердых тел относительное увеличение объема очень незначительно (порядка 10%). Следовательно, средние расстояния между частицами вещества в процессе плавления почти не изменяются, в то время как при испарении они изменяются в десятки раз.

Сравнение теплоты плавления и испарения, приведенное в таблице 10, показывает, что теплота испарения в несколько десятков раз больше теплоты плавления.

Таблица 10

Вещество	Теплота плавления, Дж/моль	Теплота испарения, Дж/моль
Натрий . . . . .	$2,6 \cdot 10^3$	$9,8 \cdot 10^4$
Ртуть . . . . .	$2,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$
Свинец . . . . .	$4,9 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^5$

Это свидетельствует о крайне незначительном изменении взаимного расположения частиц вещества при его переходе из кристаллического состояния в жидкое.

Теплоемкость тел почти не изменяется при их плавлении (см. табл. 11).

Следовательно, характер теплового движения частиц вещества в процессе плавления практически мало изменяется. Движение одноатомных молекул жидкости при температурах, близких к температуре плавления, сводится к малым колебаниям около некоторых положений равновесия, которые время от времени скачкообразно смещаются, так как атомы перескакивают в новые положения. В случае двухатомных и более сложных молекул, помимо этого, движение молекул сводится к вращательным колебаниям около некоторых определенных («равновесных») ориентаций, которые также могут с течением времени скачкообразно изменяться.

Таблица 11

Вещество	$C_p$ , Дж / (моль К)	
	в твердом состоянии	в жидком состоянии
Натрий . . . . .	32	33
Ртуть . . . . .	28	28
Цинк . . . . .	30	33
Водород . . . . .	47	55
Бензол . . . . .	112	126

В силу указанных выше особенностей свойств жидкостей построение теории жидкого состояния вещества представляет значительно большие трудности, чем создание теории кристаллических твердых тел и газов. Эти трудности обусловлены тем, что, с одной стороны, атомы и молекулы жидкости сильно взаимодействуют друг с другом (аналогично частицам твердых тел), а с другой стороны, расположение атомов и молекул жидкости не является упорядоченным и фиксированным (в этом смысле они напоминают сильно сжатые газы). Поэтому теория жидкого состояния в настоящее время еще очень далека от завершения.

## § 14.2. Дырочная теория жидкого состояния

1. Согласно молекулярно-кинетической теории, развитой Я. И. Френкелем и другими исследователями, основным фактором, определяющим структуру и физические свойства жидкости, является удельный объем. При плавлении кристаллического вещества удельный объем увеличивается примерно на 10%. Такое увеличение удельного объема соответствует тому, которое приобрело бы твердое тело под действием отрицательного давления, равного теоретическому пределу прочности этого тела. Следовательно, жидкость можно рассматривать как тело, целостность которого нарушена в различных местах. При плавлении частицы вещества приобретают большую подвижность, чем обуславливается текучесть жидкости и нарушение дальнего порядка во взаимном расположении частиц. При этом в теле возникает множество микроскопических разрывов, микрополостей — дырок. Из-за теплового движения дырки самопроизвольно исчезают в одних