

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

местах, одновременно появляясь в других, т. е. происходит хаотическое перемещение дырок, связанное с тепловым движением частиц. Частицы распределяются в жидкости в виде компактных пачек, в которых сохраняется ближний порядок.

2. Указанная картина строения жидкости хорошо согласуется с опытными данными по сжимаемости жидкостей: при малых давлениях жидкости в 10—15 раз более сжимаемы, чем твердые тела. Это объясняется более рыхлой (пористой) структурой жидкостей. При больших внешних давлениях порядка тысяч атмосфер сжимаемость жидкостей близка к сжимаемости твердых тел. Для таких состояний дырочная теория строения жидкостей неприменима. Не применима она также к жидкостям, находящимся при высоких температурах, близких к критической. При этих температурах жидкость настолько «разрыхлена», что по своей структуре и свойствам близка к газу, для которого понятие дырок не имеет смысла.

3. При температурах, близких к температуре плавления, тепловое движение в жидкостях в основном сводится к колебаниям молекул около некоторых средних положений равновесия, которые в отличие от положений равновесия в твердых телах имеют временный характер. Молекула колеблется около одного и того же положения равновесия в течение некоторого времени  $\tau$ . Затем положение ее равновесия смещается скачком на расстояние, равное (по порядку величины) среднему расстоянию  $\langle \delta \rangle$  между соседними молекулами:

$$\langle \delta \rangle \approx \sqrt[3]{\frac{1}{n_0}} = \sqrt[3]{\frac{\mu}{N_A \rho}},$$

где  $n_0$  — число молекул в единице объема,  $N_A$  — число Авогадро,  $\rho$  — плотность жидкости и  $\mu$  — ее молярная масса. Например, для воды  $\rho = 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\mu = 0,018$  кг/моль и  $\langle \delta \rangle \approx 3 \cdot 10^{-10}$  м.

Среднее время  $\langle \tau \rangle$  «оседлого» существования молекул (среднее время между двумя последовательными «скачками») называют **временем релаксации**. Оно зависит от температуры. С повышением температуры  $\langle \tau \rangle$  чрезвычайно быстро уменьшается, что обуславливает большую подвижность молекул жидкости при высоких температурах и малую вязкость. При низких температурах  $\langle \tau \rangle$  может достигать значительной величины.

4. Для того чтобы молекула жидкости перескочила из одного временного положения равновесия в другое, она должна нарушить связи с соседними молекулами. После перехода в новое положение равновесия молекула связывается с новыми соседями. Первый процесс требует затраты энергии  $W$ , которая выделяется при установлении новых связей. Следовательно, при уходе со «старого» места (положение 1) потенциальная энергия молекулы должна возрасти на величину  $W$ , после чего молекула может попасть в новое положение 2. О таком переходе говорят, как о переходе через потенциальный барьер высотой  $W$ , а величину  $W$  называют **энергией активации**.

Переход через потенциальный барьер происходит при случайном повышении энергии теплового движения отдельных молекул за счет

передачи им этой энергии другими молекулами. Расчеты показывают, что время релаксации следующим образом зависит от энергии активации  $W$  и абсолютной температуры  $T$ :

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}, \quad (14.1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, а  $\tau_0$  — средний период колебаний молекулы около положения равновесия.

5. Формула (14.1) позволяет объяснить двойственный характер свойств жидкостей по отношению к внешним силовым воздействиям. Если продолжительность действия внешней силы  $t \gg \langle \tau \rangle$ , то частицы жидкости смещаются преимущественно в направлении этой силы и жидкость обнаруживает свойство текучести. Наоборот, если  $t \ll \langle \tau \rangle$ , то за время действия силы частицы жидкости не успевают изменить свои положения равновесия, и жидкость ведет себя как упругая среда, оказывающая сопротивление изменению не только ее объема, но и формы.

За время  $\langle \tau \rangle$  молекула продвигается в среднем на расстояние  $\langle \delta \rangle$ . Отсюда средняя скорость перемещения молекул

$$\langle v \rangle = \frac{\langle \delta \rangle}{\langle \tau \rangle}, \quad \text{или} \quad \langle v \rangle = \frac{\langle \delta \rangle}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (14.2)$$

Средняя скорость движения молекул в жидкости невелика. Например, для воды при комнатной температуре она приблизительно в 20 раз меньше, чем средняя скорость молекул водяного пара при той же температуре.

### § 14.3. Явления диффузии и внутреннего трения в жидкостях

1. В жидкостях так же, как и в газах, в случае нарушения пространственной однородности концентрации, температуры или скорости упорядоченного движения возникают явления переноса — диффузия, теплопроводность и внутреннее трение. Эти процессы тесно связаны с тепловым движением молекул жидкости и подчиняются тем же дифференциальным законам Фика, Фурье и Ньютона, что и соответствующие процессы в газах (§ 11.8). Специфические особенности теплового движения в жидкостях сказываются лишь на величинах коэффициентов переноса и их зависимости от параметров состояния.

2. Коэффициент диффузии  $D$  в химически однородной жидкости можно вычислить по формуле, подобной формуле (11.35) для газов:

$$D = \frac{1}{6} \langle v \rangle \langle \delta \rangle,$$

или, учитывая формулу (14.2)

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle \delta \rangle^2}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}. \quad (14.3)$$