

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 τ_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)

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

При температурах, намного меньших критической, коэффициенты диффузии в жидкостях ничтожно малы по сравнению с коэффициентами диффузии в соответствующих парах или газах при обычных давлениях. Так, для воды при комнатной температуре коэффициент диффузии $D \approx 1,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с, а для паров воды в воздухе при атмосферном давлении и при той же температуре $D \approx 2 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

3. Формула (14.3) показывает, что коэффициент диффузии резко возрастает с увеличением температуры, что главным образом вызывается резким сокращением времени релаксации (τ). Кроме того, с повышением температуры несколько увеличивается среднее расстояние между положениями равновесия (δ). По мере приближения температуры к критической средняя скорость (v) приближается к средней скорости движения молекул в сильно сжатом газе и коэффициент диффузии становится близким к величине коэффициента диффузии в газе.

4. В области высоких температур, близких к критической, тепловое движение в жидкости имеет такой же характер, что и в газах. Следовательно, в этом случае возникновение внутреннего трения в жидкости можно объяснить так же, как и в газах (см. § 11.7).

В жидкостях, находящихся при температурах, близких к температуре плавления, импульсы молекул не остаются постоянными, а быстро колеблются в связи с колебаниями молекул около временных положений равновесия. Поэтому рассматривать вязкость жидкости как результат переноса молекулами импульса их упорядоченного движения не представляется возможным. Оказывается, что коэффициент внутреннего трения у газов с ростом температуры слегка возрастает, а у жидкостей уменьшается, причем особенно сильно у вязких жидкостей (см., например, глицерин в табл. 12).

В 1913 г. профессор А. И. Бачинский показал, что динамический коэффициент вязкости (коэффициент внутреннего трения) многих жидкостей зависит только от плотности ρ и может быть определен по формуле

$$\eta = \frac{c_2}{\frac{1}{\rho} - c_1} = \frac{c_2}{v - c_1},$$

где v — удельный объем жидкости, а c_1 и c_2 — постоянные коэффициенты, зависящие от химической природы жидкости.

Т а б л и ц а 12

Жидкость	Температура, — С	Вязкость, Па·с
Вода	20	0,00101
Ртуть	20	0,00156
Этиловый спирт	20	0,00119
Глицерин	10	2,10
	20	0,85
	30	0,35

Величину $\frac{1}{\eta}$, обратную коэффициенту внутреннего трения, называют **текучестью жидкости**.

Зависимость коэффициента внутреннего трения жидкости от температуры и давления носит сложный характер, причем

$$\eta \sim \frac{1}{u_0},$$

где $u_0 = \frac{u}{F}$ — так называемая подвижность молекулы, u — скорость, приобретаемая молекулой под действием внешней силы F . Подвижность молекулы, как показал А. Эйнштейн, пропорциональна коэффициенту диффузии.

$$u_0 \sim \frac{D}{kT}.$$

Следовательно,

$$\eta \sim \frac{T}{D}, \quad \text{или} \quad \eta \sim Te^{\frac{w}{kT}}.$$

Полученная зависимость показывает, что с ростом температуры, особенно в области низких температур, вязкость жидкостей быстро уменьшается в то время, как для газов η растет пропорционально \sqrt{T} .

При больших давлениях вязкость жидкостей быстро возрастает с увеличением давления. Это объясняется увеличением энергии активации и соответствующим возрастанием времени релаксации.

5. Рассмотрим некоторые методы измерения вязкости жидкостей. Д. Стокс показал, что сила сопротивления F , действующая на небольшой шар радиуса r , который равномерно движется в вязкой жидкости с малой скоростью u , численно равна

$$F = 6\pi\eta ru, \quad (14.4)$$

где η — коэффициент внутреннего трения жидкости.

Пусть шар вертикально падает в вязкой жидкости. К шару приложены три силы — его сила тяжести P , архимедова сила F_a и сила сопротивления F . В случае равномерного движения векторная сумма сил равна нулю:

$$P + F_a + F = 0.$$

Учитывая, что силы F_a и F направлены вверх, а сила P — вниз, получаем

$$P = F_a + F.$$

Обозначим через ρ_0 плотность шара, а через ρ плотность жидкости, тогда

$$P = mg = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_0 g, \quad F_a = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho g.$$

Следовательно,

$$6\pi\eta ru = \frac{4}{3}\pi r^3 g (\rho_0 - \rho),$$

откуда

$$\eta = \frac{2r^2 g (\rho_0 - \rho)}{9u}. \quad (14.5)$$

По этой формуле можно определить коэффициент внутреннего трения жидкости, если измерить на опыте скорость равномерного падения в ней небольших твердых шариков.

Другой метод измерения коэффициента внутреннего трения жидкостей, основанный на законе Пуазейля для течения вязкой жидкости через цилиндрический капилляр, мы рассмотрим в § 16.3.

§ 14.4. Поверхностное натяжение жидкостей

1. В жидкостях средние расстояния между молекулами значительно меньше, чем в газах. Поэтому силы взаимодействия между молекулами играют в жидкостях существенную роль. В поверхностном слое жидкости обнаруживается некомпенсированность межмолекулярных сил: частицы жидкости, находящиеся в этом слое, испытывают направленную внутрь силу притяжения остальной частью жидкости. Поэтому согласно модели Ван-дер-Ваальса поверхностный слой жидкости оказывает на нее большое внутреннее давление, достигающее десятков тысяч атмосфер.

Заметим, что внутреннее давление нельзя измерить на опыте. Это связано с тем, что оно, как указано выше, всегда направлено внутрь жидкости, нормально к ее поверхности. Поэтому оно не действует на стенки сосуда и тела, погруженные в жидкость.

Можно считать, что при обычных условиях жидкости практически несжимаемы. Малая сжимаемость жидкостей объясняется тем, что небольшое уменьшение расстояния r между молекулами на малых взаимных расстояниях между ними приводит к появлению больших сил межмолекулярного отталкивания. Понятно, что при очень больших внешних давлениях жидкости должны обнаруживать значительную сжимаемость. Опыты Бриджмена и других показали, что это действительно так.

2. Рассмотрим вопрос об энергии поверхностного слоя жидкости. Частицы этого слоя имеют кинетическую энергию теплого движения и потенциальную энергию, обусловленную силами межмолекулярного взаимодействия. Средняя кинетическая энергия частиц зависит от температуры. В случае равновесного состояния температура постоянна по всему объему жидкости. Поэтому в среднем кинетические энергии молекул поверхностного слоя и молекул, находящихся внутри объема жидкости, одинаковы. Иначе обстоит дело с потенциальной энергией. При переходе молекул из внутренних частей жидкости на