

ГЛАВА XVIII

ФИЗИКА ЖИДКОСТЕЙ

§ 113. Механические и термодинамические свойства жидкостей

Главное отличие жидкости от газа состоит в том, что жидкость занимает определенный ограниченный объем, тогда как газ распространяется по всему предоставленному ему пространству. Свойство жидкостей занимать лишь ограниченный объем обусловлено двумя обстоятельствами: 1) наличием между молекулами сил притяжения, создающих внутреннее давление и обуславливающих, как пояснено ниже, прочность жидкости на разрыв при всестороннем растяжении; 2) тем, что скорость движения молекул не достигает такой величины, при которой действие сил притяжения могло бы быть преодолено; только незначительная часть молекул жидкости обладает скоростью, достаточной для того, чтобы молекула могла покинуть объем, занятый жидкостью; с повышением температуры число таких молекул увеличивается — об этом свидетельствует возрастающая скорость испарения жидкости.

Сопrotивление, оказываемое жидкостями скольжению слоев, незначительно, поэтому жидкость легко может быть разделена на части и раздроблена на капли. Но было бы ошибочным заключить отсюда, что жидкость всегда должна вести себя как тело, не имеющее прочности. *Сопrotивление отрыву частиц у жидкостей велико* (на это указывает обычно большая величина теплоты парообразования). Мы должны поэтому ожидать, что жидкость обнаружит значительную прочность при такой деформации, когда заведомо исключена возможность скольжения слоев жидкости, например при деформации всестороннего растяжения. Описываемый ниже опыт подтверждает это заключение.

Прочная капиллярная трубка, запаянная с одного конца, была наполнена водой при 28° , охлаждена до 18° , чтобы в нее вошел маленький пузырек воздуха, и запаяна с открытого конца. При повышении температуры, сопровождающемся увеличением давления, воздух растворился в воде. Трубка оказалась целиком наполненной водой. При новом охлаждении до 18° вода продолжала наполнять всю трубку и, следовательно, подверглась всестороннему растяжению. Очевидно, что относительная деформация в данном случае

была равна объему существовавшего ранее пузырька воздуха, разделенному на объем воды. Зная модуль объемной упругости воды, можно было вычислить напряжение, существовавшее в воде. Продолжая охлаждение дальше и доводя воду в трубке до разрыва, представилось возможным определить прочность воды на разрыв. Она оказалась порядка 50 кг/см^2 , т. е. всего в 12 раз меньше прочности на разрыв соснового дерева.

По значениям модуля всесторонней упругости и обратной ему величины, т. е. *сжимаемости* $\left(-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}\right)_{t=\text{const}}$, жидкости мало отличаются от не очень твердых кристаллических тел, таких, как натрий, калий. Сжимаемость большинства жидкостей по порядку величины равна $4 \cdot 10^{-6} \div 10^{-4} \frac{1}{\text{ат}}$ (для некоторых жидкостей величины сжимаемости приведены на стр. 167).

Одним из основных физических свойств жидкости является *вязкость*. Роль вязкости, или внутреннего трения, в гидродинамике была рассмотрена в главе IX.

Здесь мы остановимся на зависимости вязкости жидкостей от параметров состояния и на выводах из молекулярно-кинетических теорий вязкости жидкостей.

Вязкость является единственным параметром жидкостей, величина которого *изменяется в миллионы раз* при изменении температуры и давления в достаточно широких пределах. На рис. 220 изображены для примера в полулогарифмическом

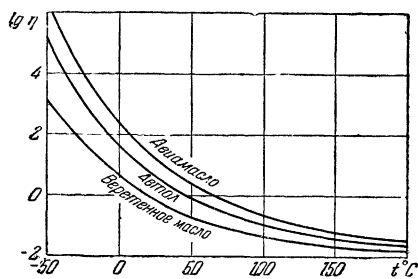


Рис. 220. Зависимость вязкости смазочных масел от температуры.

масштабе кривые вязкости смазочных масел по данным М. П. Волавова (1943 г.) в интервале температур от 175 до -50°C . Как видно из рисунка, величина коэффициента вязкости, выраженного в паузах, у этих масел изменяется в 10^5 — 10^7 раз. Для обычных жидкостей, например для воды, уменьшение температуры всего на 10° соответствует увеличению вязкости на 20 — 30% . По опытам Бриджмена, при повышении давления до $20\,000 \text{ ат}$ вязкость жидкости может увеличиваться в 10^5 — 10^6 раз.

Молекулярную теорию вязкости жидкости впервые обосновал профессор Московского университета Алексей Иосифович Бачинский в 1913 г. Он установил, что вязкость жидкостей η зависит от удельного объема v по нижеследующему закону:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}. \quad (1)$$

Константа ω в законе Бачинского представляет собой предельный объем молекул вещества, а следовательно $(v-\omega)$ — свободный объем. Экспериментально показано, что величина ω близка к константе b в уравнении Ван-дер-Вальса. Константа c связана простой зависимостью с коэффициентом a уравнения Ван-дер-Вальса и, следовательно, характеризует силы молекулярного взаимодействия в жидкостях.



Алексей Иосифович Бачинский
(1877—1944).

А. И. Бачинский проверил справедливость формулы (1) для огромного числа жидкостей; при этом он установил связь величины ω и c с химической природой вещества. Если на график нанести по оси ординат удельный объем жидкости, а по оси абсцисс — текучесть $\frac{1}{\eta}$, то по закону Бачинского получается прямая линия (рис. 221).

Для ряда жидкостей вязкость изменяется с температурой по формуле

$$\eta = Ae^{\frac{U}{RT}}, \quad (2)$$

где T — абсолютная температура, A — константа, R — газовая постоянная, а U — некоторая энергия, характерная для жидкости (стр. 477).

Уравнение (2), выведенное впервые теоретически Я. И. Френкелем, было далее развито и видоизменено в работах ряда ученых.

Одни авторы полагают, что энергия U в формуле (2) соответствует теплоте плавления вещества. Для ряда жидкостей действительно наблюдается хорошее совпадение между этими двумя величинами. Другие исследователи считают, что энергия U составляет некоторую часть теплоты парообразования.

Термодинамические величины, характеризующие свойства жидкости, изучались на протяжении последнего столетия большим числом ученых. В особенности много работ было посвящено измерениям сжимаемости жидкостей, расширяемости жидкостей при нагревании и теплоемкости жидкостей. Обнаружилось, что зависимость между основными термодинамическими параметрами, а именно удельным объемом, давлением и температурой, носит очень

сложный характер и неодинакова для различных жидкостей. По этой причине результаты измерений до сих пор выражаются преимущественно эмпирическими формулами, обычно в виде многочленов. Например, зависимость удельного объема жидкости от температуры (при неизменном давлении) выражается формулой

$$\frac{v}{v_0} = 1 + at + bt^2 + ct^3. \quad (3)$$

Как правило, имеющее редкое исключение, удельный объем жидкости при повышении температуры возрастает. Общеизвестным исключением является убывание удельного объема воды при нагревании ее от 0 до 4°C. Константы a , b , c в вышеприведенной формуле имеют для различных жидкостей весьма различные значения, и до сих пор не удалось найти простой зависимости между величинами этих констант и химическим составом вещества. Для большинства жидкостей все эти три константы положительны.

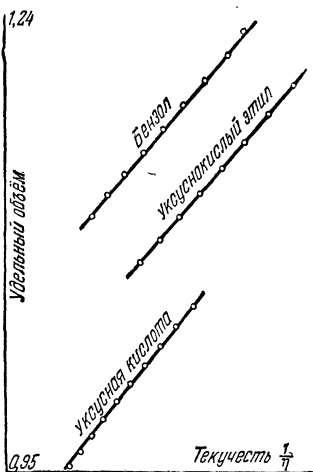


Рис. 221. Закон Бачинского.

Обширные и тщательные исследования зависимости удельного объема жидкости от температуры были проведены в конце прошлого столетия русскими учеными В. Ф. Лугининым и Д. И. Менделеевым. Менделеев обнаружил, что приближенно зависимость удельного объема жидкости от температуры может быть выражена формулой

$$v = \frac{v_0}{1 - kT}, \quad (4)$$

от которой жидкости отступают приблизительно так же, как газы отступают от формулы Ге-Люссака. Для различных жидкостей величина k в формуле (4) имеет значение от 0,0008 до 0,0015.

Константы в формулах (3) и (4) в действительности оказываются величинами, зависящими от давления, причем для жидкостей разной природы их зависимость от давления сказывается по-разному.

Зависимость плотности жидкости от давления была экспериментально исследована с большой точностью для многих жидкостей французским академиком Э. Амага в конце прошлого и в начале этого столетия. Аппаратура, применявшаяся в его опытах, позволила доводить давление до 3000 ат. Результаты опытов обнаружили большое разнообразие в поведении жидкости различной природы. Обширнейшие исследования поведения тел и, в частности, жидкостей при высоких давлениях были проведены в 20—40-х годах нашего

столетия американским ученым П. В. Бриджменом. Усовершенствовав аппаратуру, он провел измерения до давления 45 000 *ат*. Бриджмен пытался выразить табличные результаты своих измерений эмпирическими формулами, но не достиг в этом успеха.

А. И. Бачинскому после тщательного изучения экспериментальных материалов, полученных Бриджменом, в 1931 г. удалось найти формулу, удовлетворительно передающую опытные данные в широком интервале давлений (500—17 000 *ат*):

$$p + K = \frac{L}{v^7}. \quad (5)$$

В этом уравнении величины K и L суть константы, зависящие от температуры. Их зависимость от температуры выражается формулами типа

$$K = K_0 + kt.$$

Уравнение Бачинского (5) справедливо для самых разнообразных веществ (для воды, сероуглерода, спиртов, кислот и т. п.). Было показано (П. В. Маториным в 1958 г.), что уравнение Бачинского сохраняет точность до самых больших давлений, исследованных экспериментально, порядка 50 000 *ат*, и оказывается столь же хорошо применимым к сильно сжатым твердым телам.

Измерения *теплоемкости* жидкости, так же как и измерения плотности, в большинстве случаев приходится выражать эмпирическими формулами вида

$$c = c_0 + at + bt^2. \quad (6)$$

В 1887 г. Шиф обнаружил, что для очень многих органических веществ имеет место линейная зависимость теплоемкости жидкости от температуры, т. е. $b=0$ (речь идет о теплоемкости c_p). Шиф показал, что константы c_0 и a являются общими для целого ряда органических соединений, например:

для бензола, толуола, метаксилола и параксилола

$$c = 0,3834 + 0,001043 \cdot t;$$

для кислот уксусной, пропионовой, масляной

$$c = 0,4440 + 0,001418 \cdot t.$$

В особенности сложными оказываются зависимости между термодинамическими величинами для растворов. Этому вопросу посвящено огромное число исследований, которые в настоящее время принято относить к области физической химии.