

§ 117. Строение жидкостей

Картина молекулярно-теплового движения в жидкостях до сих пор остается менее изученной, чем для газов и твердых тел.

В течение многих лет предполагалось, что расположение частиц в жидкости носит совершенно неупорядоченный характер в противоположность кристаллам, где частицы остаются около узлов кристаллической решетки.

В смысле хаотичности расположения частиц на жидкость смотрели как на чрезвычайно уплотненный газ. Однако исследования последних десятилетий показали, что в жидкостях, если не постоянно, то во всяком случае в течение некоторого промежутка времени сохраняется более или менее упорядоченное размещение молекул. Первым к этому заключению пришел А. И. Бачинский в своих исследованиях явлений ассоциации в жидкостях. Если для какой-либо молекулы жидкости ближайшие к ней и окружающие ее несколько молекул расположены более или менее симметрично, то уже более удаленные от нее молекулы могут оказаться расположенными в пространстве без признаков какой-либо симметрии.

Картина мгновенного расположения молекул в жидкости напоминает сочетание самых мелких кристаллических зернышек, размыхих на гранях их соприкосновения; кроме того, каждое из таких кристаллообразных зернышек является, по-видимому, неустойчивым во времени: через мгновение оно может распасться и на его месте может возникнуть новое.

Различные ученые придерживаются неодинаковой трактовки картины молекулярно-теплового движения в жидкостях. Особое внимание к этому спорному вопросу было уделено проф. Я. И. Френкелем, который впервые в подробностях развил картину «псевдокристаллического строения жидкостей».

В одной из своих статей Я. И. Френкель писал:

«В жидких телах частицы не остаются вечно связанными с одними и теми же положениями равновесия, но время от времени перескакивают из одного положения в соседнее. Время это (τ), т. е. время оседлого существования в каком-либо положении, тем больше, чем ниже температура жидкости. С повышением температуры оно чрезвычайно быстро уменьшается, тогда как при очень низких температурах оно может достигать весьма значительной величины».

Таким образом, жидкости, рассматриваемые в каждый данный момент, в сущности ничем не отличаются от твердого тела, кроме разве лишь неправильного расположения частиц или, вернее, тех временных положений равновесия, около которых они колеблются. Спрашивается, чем же с этой точки зрения объясняется текучесть жидкости, отсутствие сопротивления по отношению к силам, стремящимся изменить ее форму? На этот вопрос можно ответить так.

Если сила, стремящаяся изменить форму жидкости, т. е. расположение ее частиц, действует в одном и том же направлении достаточно длительно в сравнении с временем (τ) оседлого существования этих частиц, то за это время последние успеют неоднократно переместить свои положения равновесия, перемещаясь при этом преимущественно в направлении действующих на них сил. Эти дискретные элементарные перемещения, быстро следующие одно за другим, сливаются для наблюдателя в практически непрерывное течение...

Жидкость обладает не только текучестью, но и твердостью, которая при обычных условиях лишь замаскирована текучестью и которая может обнаружиться в случае быстро колеблющихся сил с периодом меньшим, нежели время оседлого существования частиц жидкости. Последнее условие может быть достигнуто не только сокращением периода колебаний внешних сил (например, переходом к ультразвуковым колебаниям чрезвычайно высокой частоты), но в равной мере и понижением температуры жидкости, понижением, которое, как уже указывалось выше, сопровождается резким удлинением времени оседлого существования частиц».

Время τ «оседлого» существования частиц жидкости называют *временем релаксации*. Френкель нашел, что оно связано с периодом τ_0 колебательного теплового движения, совершаемого частицей жидкости около своего временного положения равновесия, соотношением

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}. \quad (14)$$

Здесь k — константа Больцмана, T — абсолютная температура и U — величина, характерная для данного вещества и его термодинамического состояния и определяющаяся энергией перехода частицы жидкости из одного своего временного положения равновесия в соседнее. При нормальных температурах τ_0 имеет порядок величины 10^{-13} сек.

По развитой Френкелем теории коэффициент вязкости η жидкостей пропорционален времени релаксации τ , а коэффициент диффузии D обратно пропорционален τ :

$$\eta = N\tau, \quad D = \frac{a^2}{6\tau},$$

где a — среднее расстояние между двумя соседними положениями равновесия (величина порядка 10^{-8} см), а N — величина, сходная по физическому смыслу и по порядку с модулем сдвига твердых тел.

В прежние годы господствовало предположение, что молекулы сложных веществ в жидком состоянии сохраняют вращательное движение, подобное тому, какое они имели в газовой фазе. Теперь, как утверждает Дебай, этот взгляд должен быть заменен представлением о «вращательных качаниях молекул около некоторых, более или менее неправильно (или, наоборот, более или менее

правильно) распределенных ориентацией, которые время от времени резко изменяются».

Описанная картина теплового движения в жидкостях еще продолжает находиться в стадии научного обсуждения, в итоге которого она, возможно, окажется существенно преобразованной.

§ 118. Кинетика испарения. Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости. Формула Томсона — Шиллера

Пусть некоторое количество воды или другой жидкости, находясь на открытом воздухе, постепенно испаряется. Это значит, что молекулы жидкости проникают сквозь ее границу и смешиваются с молекулами воздуха, диффундируя в нем. Но мы знаем, что между молекулами жидкости действуют довольно значительные силы притяжения. Чтобы какая-нибудь молекула *A* смогла вырваться из сферы притяжения других молекул и вылететь из жидкости, она должна иметь особенно большую составляющую скорости по направлению, перпендикулярному к границе жидкости, а по мере того как эта молекула *A* подлетает к границе и, наконец, пересекает последнюю, ее скорость значительно уменьшается (подобно движению артиллерийского снаряда, которым хотя бы выстрелить по вертикальному направлению с тем, чтобы он, преодолев земное притяжение, не вернулся на Землю; для этого он должен иметь очень большую начальную скорость). Таким образом, жидкость, испаряясь в свободное пространство, теряет наиболее быстрые свои молекулы, поэтому средняя кинетическая энергия ее молекул по мере испарения убывает — жидкость охлаждается.

В теоретическом отношении, однако, более важным является случай, когда испарение происходит внутри замкнутого пространства (объем которого, впрочем, может быть изменяем) и притом изотермически, т. е. температура пространства, заключающего жидкость и газовую атмосферу над ней, поддерживается неизменной (из сказанного выше очевидно, что для этого придется сообщать жидкости теплоту — теплоту парообразования).

Если несколько увеличить объем, отведенный жидкости и пару (как это происходит, например, при движении поршня в паровой машине, когда пар из котла входит в цилиндр), то сначала число молекул в единице объема пара несколько уменьшится (пар несколько удалится от насыщенного состояния), но сейчас же новое количество молекул перейдет из жидкости в пространство над ней, и состояние насыщения восстановится; наступит «равновесие» жидкости и пара. Однако это равновесие имеет особый характер: оно является не статическим, а *статистическим*, или, как иначе выражаются, *подвижным*. Дело в том, что наряду с вылетами молекул из жидкости в атмосферу пара имеет место и обратный процесс,—