

ГЛАВА IV.

ЖИДКОСТИ ¹⁾.

а) Основные опытные данные.

§ 76. Отличия жидкого от остальных агрегатных состояний. Характерное отличие жидкости от газа заключается в том, что жидкость заполняет достаточно большой объем только частично, в то время как газ заполняет его полностью и вполне равномерно. Других принципиальных отличий между жидкостью и реальным газом не существует. Это становится особенно очевидным при сильном сжатии вещества, будь то жидкость или газ, так как при этом процессе почти исчезают различия в физических свойствах, характеризующих оба агрегатных состояния. Так, в случае углекислоты при давлении в 1000 атмосфер произведение pv_m при 30° равно $22,415 \times 1,745$ *литр-атм.*, а при 40° — $22,415 \times 1,780$. Несмотря на близость этих значений углекислота при 30° находится в жидком состоянии и не заполняет предоставленного ей объема с равномерной плотностью, если он превышает известный предел; при 40° же она будет обладать во всех точках сосуда любого объема одинаковой плотностью и находится, следовательно, в газообразном состоянии.

Не существует имеющих принципиальное значение качественных признаков, которые позволили бы произвести разграничение между твердым и жидким состоянием; наиболее характерной особенностью жидкости является в этом смысле ее сравнительно маленькая вязкость, которая указывает на большую взаимную подвижность частиц. Однако частицы кристаллических твердых тел, в особенности вблизи их

¹⁾ О свойствах жидкого агрегатного состояния — см. R. Kramann, *Mechanische Eigenschaften der flüssigen Stoffe*, Leipzig, 1928. Jellinek, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Bd., I, Stuttgart, 1928.

точки плавления, также обладают определенной и вполне доступной измерению подвижностью, которая проявляется например, в способности многих металлов течь при их механической обработке и в свойствах глетчерного льда. Прежние авторы считали, что существенным признаком твердого состояния является наличие у твердых тел определенной кристаллической формы, в то время как жидкости обладают только определенным объемом. Однако в настоящее время, после того как мы узнали о существовании и свойствах жидких кристаллов или кристаллических жидкостей, мы не можем уже приписывать такому разграничению общего значения. Вообще говоря, жидкости, застывшие без кристаллизации (стекла или аморфные твердые тела), можно с одинаковым успехом причислять как к жидкостям, так и к твердым телам. Такое представление находит свое оправдание также и в близости ряда термических свойств кристаллов и аморфных тел. Так, например, атомная теплоемкость аморфных твердых тел обнаруживает качественно такую же зависимость от температуры, как и атомная теплоемкость кристаллов с низкой степенью симметрии (например триклинической системы), в то время как у капельных легко подвижных жидкостей наблюдается совсем другой температурный ход. Только современные методы изучения строения вещества позволяют нам произвести разграничение между жидкостями, жидкими кристаллами и истинными кристаллами (см. ниже в § 90 и 2-ю часть книги).

§ 77. Уравнение состояния. Если ограничиться температурным интервалом, в котором жидкости обладают сравнительно небольшой плотностью, то к жидкостям можно совершенно так же, как и к реальным газам, применить уравнение состояния ван дер Ваальса или какое-нибудь другое, аналогичное ему.

Как видно из таблицы 14, уравнение ван дер Ваальса действительно позволяет удовлетворительно передать зависимость объема жидкой углекислоты (объем выражен в см^3 , количество CO_2 равно $\frac{1}{22,415}$ моля) от давления при 30° ; при этом приходится, однако, пользоваться несколько иными значениями постоянных a и b , чем в случае газообразной углекислоты. При более низких температурах, например

при 273° абс. совпадение между наблюдаемыми и вычисленными значениями v уже не так хорошо.

Тамман принимает, что при очень высоких давлениях жидкости переходят в некоторое предельное идеальное состояние, законы которого, как и в случае идеальных твердых тел и идеальных газов, отличаются сравнительной простотой.

ТАБЛИЦА 14.

Жидкая углекислота.

p	$T = 303^{\circ}$		$T = 273^{\circ}$	
	v набл.	v выч.	v набл.	v выч.
75	2,92	2,92	2,04	2,20
100	2,55	2,55	2,02	2,15
150	2,30	2,30	1,97	2,06
200	2,20	2,20	1,925	2,00
300	2,07	2,07	1,86	1,93
400	1,99	2,00	1,82	1,88
600	1,88	1,89	1,75	1,80
1000	1,748	1,765	1,656	1,70

Действительно, для ряда жидкостей при давлениях, лежащих между 1000 и 3000 атмосфер, оказывается применимым следующее уравнение состояния, напоминающее уравнение состояния идеальных газов (см. табл. 15):

$$(p + \Pi)(v - v_{\infty}) = CT. \quad (97)$$

В этом уравнении Π обозначает некоторое постоянное внутреннее давление, обусловленное силами сцепления, v_{∞} — объем жидкости при бесконечно большом давлении и C — постоянную величину, найденную из опыта. Было бы, однако, ошибочно предполагать, что величина v_{∞} действительно определяет собой минимальный объем, до которого только и можно сжать жидкость. Такого объема вообще не существует, так как при сжатии тел происходит не только сближение между частицами, но и сжатие атомов, из которых частицы построены, и на величину v_{∞} нужно смотреть только как на интерполяционную постоянную. Очевидно, что в тех

границах, в которых ур-ие 97 применимо, коэффициент расширения при постоянном давлении и термический коэффициент упругости $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ имеют постоянное значение.

ТАБЛИЦА 15.

Объемы этилового эфира по ур-ию 97. $n = 2792$ атм., $v_\infty = 0,6938$, $C = 3,0461$

p	$T = 273,2^\circ$		$T = 293,3$		$T = 213,55^\circ$	
	v набл.	v выч.	v набл.	v выч.	v набл.	v выч.
1	1,0000	0,9916	1,0320	1,0137	1,0680	1,0358
500	0,9465	0,9464	0,9674	0,9653	0,9889	0,9838
1000	0,9130	0,9131	0,9235	0,9293	0,9464	0,9455
1500	0,8885	0,8375	0,9020	0,9019	0,9160	0,9163
2000	0,8634	0,8673	0,8805	0,8802	0,8928	0,8931
2500	0,8522	0,8509	0,8631	0,8626	0,8740	0,8742
3000	0,8387	0,8373	0,8435	0,8430	0,8578	0,8586

При низких температурах и не очень высоких давлениях поведение жидкостей не обнаруживает единообразия, так что до сих пор не удалось найти достаточно простого уравнения состояния, которое могло бы быть применено к разнородным объектам. Термический коэффициент расширения при низких температурах обычно мал (в некоторых случаях, например для воды вблизи точки плавления, он даже отрицателен); при повышении температуры он возрастает. Сжимаемость при высоких температурах соответственно меньшей плотности больше, чем при низких.

§ 78. Молекулярная теплоемкость. Таблица 16 дает представление о молекулярной теплоемкости некоторых жидкостей и об ее зависимости температуры:

Из этой таблицы можно сделать следующие выводы:

а) При средних и высоких температурах величина C_p обычно возрастает с ростом температуры, при низких температурах, лишь не на много превышающих точку плавления, иногда наблюдается заметное убывание C_p ; в этих случаях при повышении температуры C_p проходит через минимум.

б) Вблизи точки плавления C_p жидкости часто больше, чем C_p твердого тела, величина же C_v обычно одинакова в жидком и твердом кристаллическом состояниях (вода является в этом смысле, очевидно, исключением). Поэтому

ТАБЛИЦА 16.

Вещество	Агрегатное состояние	C_p	C_v
H_2	{ твердое	1,7 (14°)	—
		3,3 (14°)	—
	{ жидкое	{ 4,40 (20°)	2,8 (20°)
Ar	{ твердое	—	3,2 (27°)
		7,8 (78,3°)	5,66 (78,3°)
	{ жидкое	{ 10,50 (84,9°)	5,54 (88,4°)
Hg	{ твердое	10,62 (93,9°)	5,42 (92,7°)
		6,7 (233°)	5,95 (233°)
	{ жидкое	{ 6,70 (273°)	5,90 (273°)
K	{ твердое	6,59 (443°)	—
		6,63 (543°)	—
	{ жидкое	{ 7,81 (332°)	7,26 (332°)
Na	{ твердое	7,96 (341°)	7,25 (341°)
		7,49 (367°)	6,71 (3,67°)
	{ жидкое	{ 7,43 (373°)	около 6,61 (373°)
бензол	{ твердое	27,5 (269°)	—
		26,5 (283°)	17,1 (2 3°)
	{ жидкое	{ 33,0 (313°)	22,8 (313°)
вода	{ твердое	9,60 (263°)	около 9,0 (263°)
		18,100 (274°)	18,090 (274°)
	{ жидкое	{ 18,015 (298°)	17,830 (298°)
		18,100 (330°)	17,650 (330°)

если атомная теплоемкость твердого тела при точке плавления достигла значения, которое удовлетворяет закону Дюлонга и Пти, то теплоемкость жидкости также подчиняется этому закону.

с) Если величине C_v жидкости при точке плавления еще далеко до значения, которое удовлетворяло бы закону Дюлонга и Пти (случай водорода), то при возрастании тем-

пературы C_e растет. Рост C_e при этом происходит медленнее, чем это бы соответствовало ходу нормальной прямой для простого тела (ср. рис. 18). Так, например, C_e свинца увеличивается между 20° и 27° с 2,67 до 3,69 кал, в то время как для жидкого водорода C_e меняется в том же интервале только с 2,8 до 3,2 кал.

§ 79. Поверхностное натяжение¹⁾. Запас энергии в частице жидкости определяется не только ее внутренним строением, но и ее взаимодействием с окружающими молекулами. Молекулы, которые находятся в середине жидкости, со всех сторон окружены подобными же молекулами, с которыми они связаны притягательными силами, в то время как молекулы, которые находятся на поверхности, только с одной стороны примыкают к другим молекулам и по сравнению с внутренними молекулами являются ненасыщенными. Запас энергии у них поэтому больше, чем у внутренних молекул, так что на единицу поверхности жидкости приходится определенный избыток энергии, которую и называют поверхностной энергией.

Таким образом выражение всей энергии массы жидкости наряду с членом, пропорциональным ее объему, должно содержать и член, пропорциональный поверхности. Последнее утверждение может быть выведено и строго математически из факта существования притягательных сил между частицами жидкости. Существование поверхностной энергии влечет за собой ряд следствий, доступных непосредственному наблюдению. Очевидно, что всякая жидкость должна стремиться по возможности уменьшить величину своей поверхности, так как уменьшение это поведет за собой и уменьшение всего запаса свободной поверхностной энергии; поэтому при отсутствии внешних сил жидкость принимает форму шара (при данном объеме шар обладает наименьшей поверхностью). Если мы хотим увеличить поверхность жидкости, то мы должны затратить некоторую работу. Величина работы, которая затрачивается при увеличении поверх-

¹⁾ Литература: Н. Freundlich, Kapillarchemie, 1925; F. Pockels, Kapillarität в Winkelmanns Handbuch der Physik, т. I, 1908; A. Guymanant, Kapillarität II. Geiger и K. Scheel. Handbuch der Physik, т. VII, 1927; E. K. Rideal, Introduction to surface chemistry, 1926; G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Leipzig, 1928.

ности жидкости на единицу, называется ее поверхностным натяжением; она измеряется эргами на см^2 или динами на см и обозначается знаком σ . Смысл этого термина делается ясным из следующего опыта.

Представим себе жидкую пленку, например пленку мыльного раствора, натянутую на прямоугольнике из тонких проволочек, причем одна из сторон этого прямоугольника, длина которой равна 1 см , предполагается подвижной (рис. 23). Если мы передвинем ее на 1 см по направлению стрелки, то поверхность пленки увеличится на 2 см^2 (по см^2 с каждой стороны), и величина работы, которую мы при этом затратим, согласно определению σ , будет равна 2σ . Иначе говоря, поверхность жидкости ведет себя, как упругая мембрана, которая тянет нашу проволочку назад с силой, равной σ дин на каждый см ее длины. Из вышесказанного ясно, что эта сила есть не что иное, как параллельная поверхности слагающая притягательного действия частиц жидкости. Если мы мысленно отграничим кусок поверхности жидкости, то на каждый элемент длины ds его границы будет действовать сила σds ; эта сила нормальна к ds и лежит в плоскости, касательной к поверхности жидкости. В случае плоской по-

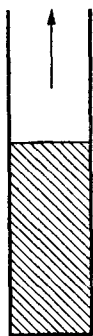


Рис. 23.

верхности жидкости все эти силы будут лежать в самой поверхности жидкости, и совокупность сил, приложенных к замкнутой кривой, отграничивающей выделенную нами часть поверхности, будет взаимно уничтожаться; если же поверхность жидкости обладает кривизной, эти силы будут лежать в разных плоскостях, и их взаимное уничтожение, вообще говоря, уже будет невозможно; очевидно, они дадут слагающую, которая будет направлена во внутрь жидкости, если поверхность жидкости выпуклая, и во внешнее пространство, если она вогнутая. Вычислим величину этой слагающей для простейшего случая шарообразного пузырька жидкости. Если мы обозначим радиус пузырька через R , то поверхность его будет равна $4\pi R^2$ и работа, которая соответствует увеличению R на dR , по определению величины σ будет равна $8\pi R dR$, так как соответствующее увеличение поверхности равно $d(4\pi R^2) =$

$= 8\pi R dR$. Чтобы произвести такую работу, нужно действовать на единицу поверхности пузырька с силой, равной

$$\frac{8\pi R dR}{4\pi R^2 dR} = \frac{2\sigma}{R},$$

иначе говоря, газ, наполняющий пузырек, находится под избыточным давлением, равным $\frac{2\sigma}{R}$. Под таким же избыточным давлением, как легко показать, находится капля жидкости с радиусом R ; только теперь давление направлено внутрь жидкости, иначе говоря, давление всегда больше в той фазе, в сторону которой направлена вогнутость поверхности раздела.

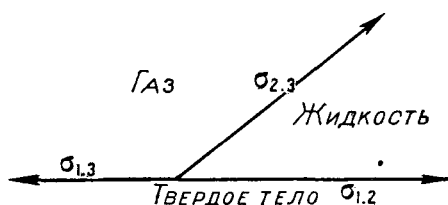


Рис. 24.

Поверхностное натяжение является векториальным свойством: оно различно для различных граней кристалла. Форма шара поэтому для кристалла уже не соответствует минимуму поверхностной энергии.

Если жидкость граничит не с собственным паром, а с какой-нибудь другой средой, то поверхностное натяжение зависит от природы этой среды. Если в одной точке сходятся границы трех сред: твердой, жидкой и газообразной, как это изображено на рис. 24, то между тремя поверхностными натяжениями в случае равновесия, очевидно, должно иметь место следующее соотношение:

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cos \theta. \quad (98)$$

Величина θ носит название краевого угла. Для целого ряда случаев, например, вода на чистом стекле, угол θ ра-

¹⁾ В случае обыкновенного стекла действие поверхностного натяжения сказывается в повышении нулевой точки термометров со временем: шарик термометра сжимается по той же причине, по которой сжимается мыльный пузырек.

вен нулю; говорят, что стекло полностью смачивается водой. Капля воды, помещенная на чистое стекло, соответственно не сохраняет определенных границ, а расплзается по стеклу.

Если стеклянная трубка радиуса r погружена в воду (рис. 25), то поверхностные силы будут стремиться втянуть воду в трубку с силой, равной величине $(\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2})$, помноженной на окружность трубки $2\pi r$, а вес жидкости будет противодействовать. Очевидно, что в равновесии должно иметь место следующее соотношение:

$$(\sigma_{1,3} - \sigma_{1,2}) \cdot 2\pi r = 2\pi \sigma_{2,3} h = \pi r^2 h \delta g,$$

откуда

$$\sigma_{2,3} = \sigma = \frac{r h \delta g}{2}, \quad (99)$$

где h есть высота поднятия жидкости в трубке. При этом предполагается полное смачивание, т. е. $\theta = 0$. Уравнение (99) позволяет определить величину σ из капиллярного поднятия. Другие важнейшие методы определения величины σ основаны на измерении веса капель, вытекающих из отверстия определенного диаметра, и на измерении давления внутри пузырьков. В нижеследующей таблице приведены значения σ в динах на см для некоторых жидкостей.

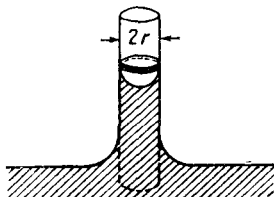


Рис. 25.

Таблица 17.

Вещество	t	σ
Вода	20°	72,0
Этиловый спирт .	20°	22,0
Бензол	17,5°	29,2
Анилин	26,2°	42,5
Водород	— 252,8°	2,13
Хлористый натрий	802,6°	113,8
Ртуть	20°	472
Платина	2 000°	1 819

§ 80. Правило Этвеша. При повышении температуры поверхностное натяжение падает и при критической темпе-

ратуре делается равным нулю. Зависимость σ от температуры почти линейная, но вблизи критической температуры падение его замедляется. Этвешем (1886) было предложено следующее эмпирическое выражение, определяющее зависимость σ от температуры и имеющее довольно широкую область применения

$$\sigma v_m^{\frac{2}{3}} = K'' (T_0 - T). \quad (100)$$

Величина K'' есть постоянная, которая для целого ряда жидкостей равна приблизительно 2,12. Температура T_0 есть индивидуальная постоянная; она обычно лежит на 6° ниже критической температуры жидкости. Значение величины

$\sigma v_m^{\frac{2}{3}} = \sigma_m$ явствует из следующего. Если представить себе моль вещества в виде куба, то ребро его будет равно $v_m^{\frac{1}{3}}$, а площадь каждой грани — $v_m^{\frac{2}{3}}$. Таким образом величина σ_m есть мера молекулярной поверхностной энергии жидкости. Если продифференцировать ур-ие (100) по температуре, то получается

$$\frac{d\sigma_m}{dT} = -K'' = -2,12, \quad (100a)$$

иначе говоря, температурный коэффициент молекулярной поверхности энергии имеет для ряда жидкостей одно и то же значение. Существует и ряд теоретических выводов правила Этвеша. Многие жидкости, однако, не подчиняются этому правилу. Величина K'' в этих случаях меняется с температурой и значительно меньше нормального значения. Такое поведение наблюдается у веществ, которые по ряду соображений обычно предполагаются полимеризованными в жидком состоянии с образованием двойных или еще больших молекул (так называемые ассоциированные жидкости, к которым относится, например, вода). Однако так как в настоящее время не существует достоверных количественных методов определения величины молекул в жидком агрегатном состоянии, то и нельзя дать исчерпывающего ответа на вопрос о том, в какой мере отклонения от правила Этвеша во всех случаях связаны с ассоциацией молекул жидкости; по всей вероятности, отклонения эти могут быть

вызваны и другими причинами. Во всяком случае количественное определение степени полимеризации из отклонений от правила Этвеша является недопустимым.

§ 81. Вязкость жидкостей ¹⁾. Как уже было указано в начале главы о жидкостях, одним из характерных свойств жидкостей, которое отличает их от твердых тел, является взаимная подвижность их частиц. Однако эта взаимная подвижность частиц у различных жидкостей очень различна: жидкости могут обладать очень различной степенью вязкости. Так, вязкость глицерина превышает вязкость воды в 2500 раз. Коэффициент внутреннего трения η у жидкостей значительно больше, чем у газообразных тел (при 20° величина η для воды равна 0,0102, для воздуха 0,00018), и зависимость его от температуры иная: в то время как внутреннее трение газов с температурой возрастает, у жидкостей наблюдается резкое падение вязкости с температурой. Это указывает на различие в механизме передачи движения от одного слоя к другому в обоих случаях. В случае газообразных тел передача движения происходит благодаря диффузии молекул из слоя, который движется быстрее, в слой более медленный, и обратно (см. § 14); в жидком теле, в котором молекулы очень сближены, движение передается непосредственными столкновениями между молекулами из различных слоев, подобно тому, что происходит, если двигать один лист наждачной бумаги над другим. Таким образом чем больше свободный объем, который имеется в распоряжении частиц жидкости, тем меньше ее вязкость; уменьшение вязкости жидкости при повышении температуры, по этому представлению, тесно связано с увеличением ее объема. В критической области при низких давлениях вязкость вещества возрастает с температурой, как у газов, при высоких же давлениях наблюдается отрицательный температурный коэффициент вязкости. Возможно также, что уменьшение вязкости с температурой связано с возрастающим нарушением квази-периодичности движения молекул жидкости, о которой будет речь в § 88; при таком истолковании это уменьшение вязкости делается вполне аналогичным увеличению пластичности твердых тел при их нагревании.

¹⁾ См. E. Bingham, Fluidity and Plasticity, N.-Y., 1922.

При увеличении размеров частиц жидкости вязкость ее возрастает. Определение коэффициента внутреннего трения жидкостей производится обычно по времени истечения из капиллярной трубки, так как объем жидкости, протекающей через такую трубку в единицу времени под давлением P , равен

$$\frac{\pi P r^4}{8 L \eta},$$

где r есть радиус трубки, а L ее длина (закон Пуазейля). Природа стенок трубки, как показали многочисленные опыты, не имеет влияния на скорость истечения, откуда следует, что слой жидкости, прилегающий к стенкам, остается неподвижным и что трение происходит только внутри самой жидкости. Закон Пуазейля сохраняет свою правильность только до тех пор, пока скорость не превышает известного предела, после чего правильный характер течения нарушается и в жидкости возникают беспорядочные вихревые движения (турбулентное течение). При охлаждении многих жидкостей, как, например, расплавленных силикатов, смол, кварца и др., вязкость их настолько возрастает, что жидкости эти приобретают ряд внешних свойств, свойственных твердым телам; процесс этот, однако, в отличие от процесса кристаллизации, происходит постепенно, и возникающие при этом „стекла“ являются телами аморфными, т. е. положения равновесия, около которых колеблются их частицы, не образуют правильной пространственной решетки. При нагревании таких стекол они постепенно размягчаются, не обнаруживая при этом, в отличие от кристаллических твердых тел, определенной точки плавления.

§ 82. Кристаллические жидкости ¹⁾. Целый ряд химически чистых органических веществ ²⁾ дает при плавлении сначала

¹⁾ Из новых работ о жидких кристаллах упомянем обзор G. Friedel, *Annales de physique* (9), 18, 272—474 (1922), в котором дана современная теория оптических свойств жидких кристаллов. Далее, монографии D. Vorländer, *Kristallinische flüssige Substanzen*, Stuttgart (1908) и *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Leipzig (1924), освещающие вопрос по преимуществу с химической стороны.

²⁾ В общем в настоящее время известно свыше 250 веществ, которые могут переходить в жидко-кристаллическое состояние; для демонстрационных целей особенно пригодны параазоксианизол и *n*-азоксифенетол.

более или менее мутную жидкость, которая при дальнейшем нагревании при некоторой определенной температуре внезапно просветляется. При охлаждении полученной прозрачной жидкости, при той же самой температуре, снова появляется муть. Муть эта остается неизменной в течение сколь угодно долгого времени и соответствует, следовательно, вполне устойчивому состоянию.

Эти мутные жидкости, будучи помещены в поле зрения поляризационного микроскопа, обнаруживают сильное двойное лучепреломление, подобно агрегату одноосных твердых кристалликов. Исследователи, впервые наблюдавшие эти объекты (Леман, 1889; Райнигер, 1888), назвали их поэтому жидкими кристаллами; более удачно, быть может, предложенное Форлэндером название кристаллические жидкости. Целым рядом способов можно добиться более или менее полного осветления такой мутной жидкости; се двойное лучепреломление, однако, при этом не исчезает.

а) Жидкости эти делаются более или менее прозрачными, если их супсендировать в виде мелких капель в другой индифферентной жидкости.

б) Мутная жидкость просветляется, если ее поместить между двумя стеклянными пластинками. Если просветление не наступает сейчас же самопроизвольно, то его часто можно ускорить, двигая стеклянную пластинку взад и вперед. Оптическая ось жидкого слоя почти всегда устанавливается перпендикулярно к стеклянным пластинкам.

в) Просветление жидкости можно вызвать действием сравнительно слабого магнитного поля. Просветление при этом наступает только по направлению магнитных силовых линий (по этому же направлению располагается оптическая ось); если же смотреть перпендикулярно к этим линиям, то жидкость продолжает казаться мутной. Магнитное силовое поле вызывает, кроме того, увеличение электропроводности, обусловленной наличием в исследуемой жидкости небольших примесей электролитов; последняя делается особенно значительной по направлению магнитных силовых линий.

д) Наконец, кристаллические жидкости несколько просветляются при медленном протекании через узкую трубку, если смотреть параллельно оси последней. Оптическая ось при этом ориентируется параллельно оси трубки. Коэффи-

циент внутреннего трения, соответствующий медленному (следующему закону Пуазейля), течению жидкостей через узкую трубку, обычно, несмотря на более низкую температуру, меньше, когда жидкость в кристаллическом состоянии, чем когда она в нормальном жидком состоянии. При быстром же течении, при котором пуазейлевское распределение скоростей уже нарушается и возникают вихревые движения, вязкость вещества в жидко-кристаллическом состоянии делается почти такой же, как и у нормальной жидкости (Бозе). Что касается большинства остальных физических свойств (плотность, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная и т. д.), то в этом смысле не обнаруживается заметных различий между кристаллическими и нормальными жидкостями.

Согласно Форлэндеру, способность принимать жидко-кристаллическое состояние присуща только тем веществам, молекулы которых, насколько можно судить по их формулам строения, обладают прямолинейной, вытянутой формой. Обратное заключение было бы, однако, неправильно: не все вещества с вытянутыми молекулами дают жидкие кристаллы. Некоторые вещества при повышении температуры проходят через два (в отдельных случаях даже через три) жидко-кристаллических состояния, которые обнаруживают между собой характерные отличия в степени помутнения, двойном лучепреломлении и в вязкости.

б) Термодинамические соотношения.

§ 83. Поверхностное натяжение и полная поверхностная энергия. При увеличении поверхности жидкости на $\Delta\sigma$ нужно произвести работу равную $\sigma\Delta\sigma$ против поверхностного натяжения. Одновременно с этим должен наблюдаться и термический эффект, который также будет пропорционален увеличению поверхности. Работа $\sigma\Delta\sigma$ и тепловой эффект должны быть связаны по первому принципу термодинамики с изменением полной внутренней энергии $\frac{dU}{d\sigma} \Delta\sigma = u_0 \Delta\sigma$ соотношением

$$-\sigma\Delta\sigma + u_0\Delta\sigma = q_0\Delta\sigma;$$

величины q_0 и u_0 обозначают, очевидно, скрытую теплоту образования и полную энергию 1 см² поверхности жид-

кости. Величину $\sigma \Delta o$ нужно взять со знаком минус, так как при увеличении поверхности работа внешних сил затрачивается (поверхностное натяжение стремится уменьшить поверхность). Второй принцип в виде уравнения (61) также может быть без труда применен к этому процессу, и так как $\sigma \Delta o$ дает величину изменения свободной энергии или производимой работы, то

$$-\sigma \Delta o + u_0 \Delta o = -T \frac{\partial \sigma}{\partial T} \Delta o, \quad (100b)$$

откуда

$$u_0 = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}.$$

Если вместо Δo подставить $v_m^{\frac{2}{3}}$, то для величины $\sigma v_m^{\frac{2}{3}}$ и $\frac{\partial \sigma}{\partial T} v_m^{\frac{2}{3}}$ можно взять значения, которые получаются из правила Этвеша (уравнение 100); принимая величину $v_m^{\frac{2}{3}}$ в первом приближении постоянной, мы найдем тогда

$$\begin{aligned} -K''T_0 + K''T + u_0 v_m^{\frac{2}{3}} &= K''T; \\ u_0 v_m^{\frac{2}{3}} &= K''T_0. \end{aligned} \quad (100c)$$

Правило Этвеша можно, следовательно, формулировать и таким образом: полная поверхностная энергия моля вещества, имеющего форму куба, не зависит от температуры и приблизительно пропорциональна критической температуре вещества.

с) Кинетическая теория.

§ 84. Кохэзионное давление. Кохэзионное давление, действие которого сказывалось уже в случае сжатия газов, имеет еще большее значение в случае жидкостей. В сущности говоря, оно именно и является причиной того, что молекулы жидкости оказываются в некоторой степени между собою связанными и не могут заполнить всякий предоставленный им объем с равномерной плотностью, подобно молекулам газа. Кохэзионное давление нужно считать поэтому, одним из наиболее характерных свойств жидкостей.

Существование этого давления можно, как показали Ю. Мейер¹⁾, продолживший исследования более ранних авторов, продемонстрировать следующим образом.

Поместим жидкость в толстостенный стеклянный сосуд, к которому припаян стеклянный спиральный манометр, и будем нагревать его до тех пор, пока жидкость не заполнит весь объем и не будут удалены все газы. Если теперь запаять прибор и дать ему охладиться, то жидкость сжимается, однако пузырь пара при этом не появляется. Манометр показывает теперь „отрицательное“ давление, т. е. обнаруживает существование в жидкости натяжения, величина которого при благоприятных обстоятельствах может дойти до 100 атмосфер, раньше чем жидкость разорвется, т. е. образуется пузырь пара. Количественное определение кохэзионного давления по этому наглядному способу, однако, невозможно, так как даже при самом тщательном соблюдении всех мер предосторожности парообразование всегда начинается до достижения максимального значения давления. Величина кохэзионного давления у жидкостей исчисляется в тысячах атмосфер; так, например, если считать, что величина Π в уравнении Таммана (97) может служить мерою кохэзионного давления, то последнее в случае этилового эфира должно было бы равняться 2800 атмосфер.

§ 85. Внутреннее давление. Нужно, однако, заметить, что кроме притягательных сил, вызывающих кохэзионное давление, должны также действовать и силы отталкивания. Только в том случае, если мы, следуя за ван дер Ваальсом, ограничим сферу действия сил отталкивания точками, лежащими в непосредственной близости к поверхности молекулы, можно было бы считать, что величина Π определяется действием одних притягательных сил. Однако, как мы уже неоднократно указывали, допущение ван дер Ваальса, наверное, не отвечает в точности реальным условиям, и силам отталкивания нужно, как и силам притягательным, приписать определенную сферу действия, только меньшего радиуса. Целесообразно поэтому ввести величину, которая выражала бы суммарный эффект действия отталкива-

¹⁾ J. Meyer, Zur Kenntnis des negativen Druckes in Flüssigkeiten; Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft, Nr. 6, 1911.

тельных и притягательных сил; эта величина, которую мы назовем внутренним давлением, должна равняться разности кохэзионного давления Π и давления отталкивания Π' . Поведение вещества будет таким образом определяться четырьмя давлениями: термическим (§ 9), давлением отталкивания, внешним давлением и кохэзионным давлением, причем первые два стремятся увеличить расстояние между молекулами, а последние два стремятся его уменьшить. В общем случае между этими давлениями установится равновесие, которое определяется следующим равенством:

$$\begin{aligned} &\text{термическое давление} + \text{давление отталкивания} = \\ &= \text{кохэзионное давление} + \text{давление внешнее}^1). \end{aligned} \quad (101)$$

В случае идеальных газов действуют только термическое и внешнее давления; при переходе к слабо сжатым реальным газам к ним присоединяется в первую очередь кохэзионное давление, в соответствии с тем, что притягательные силы обладают большим радиусом действия по сравнению с силами отталкивания. Хотя кохэзионное давление может достигнуть весьма заметной величины и в случае газов, оно все-таки недостаточно велико для того, чтобы удерживать молекулы связанными между собою. Необходимо всегда еще наличие некоторого внешнего давления, чтобы уравновесить термическое давление, т. е. связанное с тепловым движением стремление молекул увеличить заполняемый ими объем²⁾. Это внешнее давление должно было бы сделаться равным всей величине термического давления, если бы между-молекулярные силы внезапно прекратили свое действие, в то время как скорость движения молекул и заполняемый ими объем остались бы неизменными. В действительности внешнее давление меньше термического давления, так как часть последнего компенсируется

¹⁾ Если поверхность жидкости не плоская, а обладает кривизной, то к внешнему давлению нужно еще прибавить член, зависящий от кривизны поверхности и от поверхностного натяжения, как это было разъяснено в § 79.

²⁾ Нужно, однако, отметить, что сила тяготения также препятствует беспредельному увеличению расстояния между частицами; влияние тяготения в случае очень больших масс газов, какими являются, например, неподвижные звезды, делается решающим фактором.

действием сил сцепления. При уменьшении расстояния между молекулами кохэзионное давление возрастает, и притом быстрее термического; при расстояниях, которые имеются в жидких телах, кохэзионное давление делается величиной того же порядка, что и термическое, и может теперь уже и без помощи внешнего давления удерживать взаимную связь между молекулами. Так как при дальнейшем уменьшении расстояний между молекулами (процесс сжатия жидкости) кохэзионное давление все время растет быстрее термического, то вещество должно было бы совершенно лишиться своего межмолекулярного объема, если бы теперь не проявилось действие еще одного фактора, а именно, давления отталкивания. Однако, поскольку жидкости находятся под не слишком большим внешним давлением, кохэзионное давление все же гораздо больше давления отталкивания, так что все внутреннее давление — величина положительная.

Вопрос теперь сводится к тому, в какой мере это внутреннее давление доступно опытным определению. Легче всего получить некоторые данные, быть может, не совсем точные, но имеющие по крайней мере правильный порядок величины, если исходить из уравнения (74b). Величину $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T dv$, которая выражает изменение внутренней энергии, сопровождающее изменение объема, можно истолковать, как работу, которая производится внутренним давлением Π_i при увеличении объема на dv , иначе говоря, можно положить:

$$\Pi_i = \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T. \quad (102)$$

И действительно, если вычислить отсюда, пользуясь уравнением (74b), величину Π_i для тела, подчиняющегося уравнению ван дер Ваальса, то мы получаем, как и следовало ожидать:

$$\Pi_i = \frac{a}{v^2}.$$

Уравнение (74b), согласно которому

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = \Pi_i = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p, \quad (103)$$

можно следующим образом связать с уравнением (101). Величина Π_i равна разности кохэзионного давления и давления отталкивания, p равно внешнему давлению; остается сопоставить величину $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ с термическим давлением p_T . Последнее можно определить следующим образом. Предположим, что мы нагреваем тело при постоянном объеме от абсолютного нуля до T и будем считать, что при этом изменится только скорость поступательного движения молекул, но не силы, действующие между ними; увеличение давления, которое при этом произойдет, должно равняться термическому давлению, откуда

$$p_T = \int_0^T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dT.$$

Если $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ во всем интервале не зависит от температуры, то отсюда получается искомое соотношение

$$p_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Однако допущение, согласно которому величина $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ и при низких температурах сохраняет то же постоянное значение, наверное, не совсем правильно, хотя оно и находится в согласии с уравнением Таммана (97). В действительности величина $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ при очень низких температурах, несомненно, стремится к нулю, подобно C_v , так что в среднем при низких температурах она должна быть меньше, чем при комнатной. Таким образом если вставить для $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ значение, измеренное при обыкновенной температуре, то величина $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$ будет несколько превышать истинное значение термического давления; тем не менее весьма вероятно, что мы не сделаем очень большой ошибки, если мы идентифицируем обе величины и используем уравнение (103) для определения Π_i .

В таблице 18 приведены значения Π_i , вычисленные этим путем из опытных данных; наряду с числами, относящимися к жидкостям, в ней даны также и результаты для двух газов.

Т А Б Л И Ц А 18.

Внутреннее давление Π_i (в атмосферах); температура около 20°.

Внешнее давление	Этиловый эфир	Сероводород	Этиловый спирт	Азот	Водород
100	2 730	—	2 900	26	1,5
200	2 790	—	2 900	99	9
400	2 860	3 750	2 900	299	16
800	2 840	3 670	2 850	459	— 8
1 500	2 670	3 450	2 780	469	— 143
2 000	2 530	3 100	2 675	383	— 284
2 800	2 280	—	2 400	около 100	— 578

Из этой таблицы видно, что у настоящих жидкостей величина Π_i остается практически постоянной в очень широком интервале внешних давлений; нужно предположить, что в этом интервале силы притяжения и отталкивания приблизительно одинаково изменяются с объемом, так что суммарный эффект остается неизменным. В этом, собственно говоря, нет ничего удивительного, ибо хотя внешнее давление и варьировалось в этих опытах в очень широких пределах, но объем и в еще большей мере среднее расстояние между молекулами изменялись сравнительно мало. Так, например, среднее расстояние между молекулами эфира уменьшается при увеличении давления с 1000 до 3000 атмосфер только на 3%. При еще более высоких давлениях можно во всяком случае ожидать уменьшения величины Π_i , так как здесь должно сильнее сказаться влияние давления отталкивания. Это уменьшение величины Π_i особенно ясно сказывается в случае сильно сжатых газов N_2 и H_2 . В этом случае внутреннее давление Π_i сначала положительно, проходит затем через ясно выраженный максимум и делается, наконец (в случае H_2), даже

отрицательным. Иначе говоря, давление отталкивания превышает здесь кохэзионное давление.

§ 86. Кохэзионное давление и поверхностное натяжение. Существование поверхностного натяжения находится в непосредственной связи с действием кохэзионного давления, вытягивающего молекулы жидкости вовнутрь. Это следует хотя бы из того, что для увеличения поверхности жидкости приходится перенести ряд молекул из середины жидкости на ее поверхность.

Связь между внутренним давлением и поверхностным натяжением можно формулировать еще следующим образом. Предположим, что молекулярные силы обладают определенным радиусом действия, т. е. что действие их сказывается только на некотором конечном расстоянии и исчезает за его пределами и что плотность жидкости остается постоянной до самой

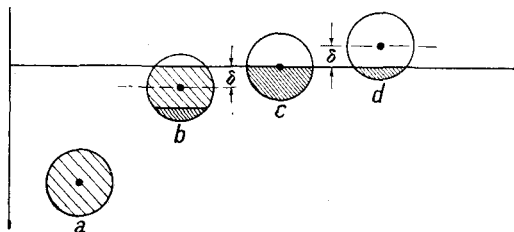


Рис 26.

ее поверхности. Равнодействующая всех сил, приложенных к молекуле в середине жидкости, равна нулю (рис. 26а, радиус заштрихованного кружка равен радиусу действия молекулярных сил), так как силы эти взаимно уничтожаются. Если частица приближается к поверхности (рис. 26), то взаимно уничтожаться будут действия только тех точек, которые находятся на редко заштрихованной части кружка; притягательное же действие, соответствующее густо заштрихованному сегменту, останется uncompensated. Чем ближе будет частица к поверхности, тем больше густо заштрихованная часть кружка, тем меньше редко заштрихованная часть его и тем сильнее частица будет притягиваться. Возрастание силы притяжения будет происходить до тех пор, пока частица не перейдет в газовое пространство, после чего притяжение начнет убывать. Из сравнения рис. 26b и 26d явствует, что сила притяжения при равных расстояниях центра частицы от границы раздела будет одинакова с обеих ее

сторон. Таким образом сила эта достигает максимального значения на самой границе и симметрично убывает при удалении от этой границы. Соответственно нужно затратить равные работы для того, чтобы перенести частицу из середины жидкости на ее поверхность, и для того, чтобы удалить ее с поверхности в газовое пространство. Работа A' , которую нужно затратить, чтобы перевести молекулу или моль вещества из середины на поверхность, равна поэтому половине работы, необходимой для перевода того же количества в газовое пространство (притом предполагается, что к пару применимы законы идеальных газов, т. е. что притягательным действием его молекул можно пренебречь). Таким образом (закон Стефана):

$$A' = \frac{A}{2}. \quad (104)$$

Переход моля вещества из середины раствора на его поверхность или в газовое пространство (испарение) сопровождается при обыкновенной температуре термическими эффектами. Соответственно (см. также § 83), величину A' нужно отождествить не с работой $\sigma\Delta$, а с изменением энергии u_0 . Для моля вещества мы получаем таким образом

$$A' = u_0 \cdot \sigma_M. \quad (104a)$$

Величина σ_M обозначает здесь поверхность, которую будет занимать моль вещества, если все молекулы, число которых равно N , будут лежать на поверхности. Так как для среднего расстояния между центрами молекул Δ мы имеем соотношение ¹⁾

$$\Delta = \sqrt[3]{\frac{v_m}{N}}, \quad (105)$$

то

$$\sigma_M = N\Delta^2 = v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}. \quad (106)$$

¹⁾ В кубе, объем которого равен v_m , помещаются N молекул; на каждую молекулу приходится, таким образом, кубик, объем которого равен $\frac{v_m}{N}$. Длина ребра этого кубика равняется расстоянию между центрами молекул.

Количество энергии, которое нужно затратить, чтобы перевести моль вещества из середины жидкости в газовое пространство (величина A в уравнении 104), есть ничто иное как молекулярная внутренняя теплота испарения λ_i (§ 123). Поэтому согласно уравнениям (104), (105) и (106) должно иметь место соотношение

$$\lambda_i = 2u_0 v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}. \quad (107)$$

В третьем и четвертом столбцах таблицы 19 сопоставлены значения λ_i , найденные опытным путем, с величиною $2u_0 v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}$; u_0 вычислялось при этом по уравнению (100b) из величины поверхностного натяжения и его температурного коэффициента.

Т А Б Л И Ц А 19.

Вещество	$\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}$	λ_i набл.	$2u_0 v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}$
Hg	?	14 000	15 400
C ₆ H ₆	4 800	6 600	4 800
Анилин . . .	7 000	9 100	5 900
O ₂	1 330	1 680	1 120

Как видно из таблицы 19, соотношение (107) в некоторых случаях, например Hg, довольно хорошо согласуется с опытом; в других случаях для λ_i получается по крайней мере правильный порядок величины. Вообще говоря, при повышении температуры согласие между опытом и уравнением (107) ухудшается, так как величина λ_i гораздо скорее убывает с температурой, чем u_0 . При выводе уравнения (107) мы предполагали, что плотность жидкости остается постоянной до самой поверхности раздела; в действительности же плотность в поверхностном слое переменна (см. § 87), и влияние этого фактора сказывается тем сильнее, чем ближе мы подходим к критической температуре. Другая причина отклонений от уравнения (107) лежит в асимметрии молекул и связанной

с нею ориентировке в поверхностном слое (§ 87). Наилучшие совпадения дают жидкости с симметричной частицей, к которым относится ртуть.

Энергия, которую необходимо затратить, чтобы перевести моль вещества из жидкого состояния в газообразное, должна, очевидно, равняться просто разности внутренних энергий моля вещества в этих состояниях. Если мы обозначим объем, занимаемый молекул в газообразном состоянии, через v_2 , а в жидком через v_1 , то согласно уравнению (102):

$$U_{1,2} = \int_{v_1}^{v_2} P_i dv = 2u_0 v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}. \quad (108)$$

Это соотношение, имеющее, конечно, только приближенный характер, устанавливает связь между кохэзионным давлением и поверхностной энергией.

Значение интеграла в уравнении (108) можно вычислить, если знать зависимость кохэзионного давления от объема.

Пользуясь уравнением ван дер Ваальса, мы получаем согласно уравнению (79a):

$$P_i = \frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2} = 2u_0 v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}. \quad (108a)$$

Это соотношение должно было бы, собственно говоря, давать только правильный порядок величины, так как уравнение ван дер Ваальса при низких температурах к жидкостям неприменимо. Однако, сравнивая второй и четвертый столбцы таблицы 19, мы видим, что согласие лучше, чем можно было бы ожидать, по всей вероятности, вследствие того, что при вычислении $\frac{a}{v_1} - \frac{a}{v_2}$ и $2u_0 v_m^{\frac{2}{3}} N^{\frac{1}{3}}$ оба раза пренебрегают теми же самыми величинами.

§ 87. Строение поверхностного слоя жидкостей. Говоря о поверхностном слое в предыдущем параграфе, мы предполагали, что плотность жидкости остается постоянной до самой границы с паром. Такое предположение не совсем соответствует действительности. Ван дер Ваальсом была разработана теория капиллярных явлений, основанная на представлении о непрерывном переходе между жидкостью

и паром в поверхностном слое. По этой теории на границе лежит один над другим ряд слоев, в которых плотность вещества принимает все промежуточные значения между плотностью жидкости и пара. При таком представлении можно, очевидно, говорить о толщине поверхностного слоя. При приближении к критической точке толщина эта возрастает, и в самой критической точке поверхностный слой размывается, понятие о границе между жидкостью и паром исчезает. Однако на достаточном отдалении от критической точки переход этот совершается, как следует из ряда сообщений, о которых речь будет ниже, настолько резко, что практически говорить о непрерывности не приходится. Напротив, можно считать, что толщина поверхностного слоя в этих случаях есть величина порядка одной молекулы. Очень существенная особенность молекул, находящихся в поверхностном слое, была выяснена работами Лэнгмюра (I. Langmuir) и Гаркинса (Harkins), которые показали, что молекулы эти должны быть до некоторой степени ориентированными. Существование такой ориентировки вытекает из следующих соображений. Как мы уже говорили, молекулы поверхностного слоя являются по сравнению с молекулами, лежащими в середине жидкости, ненасыщенными, так как часть силовых линий, исходящих из этих молекул, выходит наружу. Представим себе теперь, что молекулы эти имеют асимметрическое строение, как, например, молекула пропионовой кислоты. Молекула эта состоит из карбоксильной группы COOH и углеводородного остатка C_2H_5 . Не подлежит никакому сомнению, что около карбоксильной группы имеется более интенсивное силовое поле, чем около углеводородного остатка. Это следует, например, из того, что жирные кислоты обладают гораздо более высокой точкой кипения, более высокой критической температурой, наконец, большим значением постоянной, а в уравнении ван дер Ваальса, чем соответствующие углеводороды. Поэтому если сравнить два положения поверхностной молекулы пропионовой кислоты: одно, при котором наружу обращен углеводородный остаток, и другое, при котором углеводородный остаток направлен внутрь, а карбоксильная группа наружу, то такие два положения оказываются энергетически неравноценными. Очевидно, что второе положение будет

соответствовать большому запасу избыточной поверхностной энергии и частицы жидкости будут, следовательно, стремиться по преимуществу оставаться в первом положении. Иначе говоря, карбоксильная группа, которая притягивается соседними частицами, сильнее, чем углеводородный остаток, втягивается ими внутрь, а углеводородный остаток выталкивается наружу. Предполагая, что силовое поле вокруг молекулы зависит от распределения в ней электрических зарядов (полюсов), мы можем назвать карбоксильную группу более полярной; а группу C_2H_5 менее полярной частью молекулы пропионовой кислоты. Наш вывод можно поэтому формулировать еще и следующим образом: частицы в поверхностном слое стремятся повернуться так, чтобы их менее полярная часть была обращена наружу. Несомненно, однако, что такая ориентировка частиц в поверхностном слое несовершенна и в большей или меньшей степени расстраивается их тепловым движением.

Если представление об ориентировке в поверхностном слое правильно, то полная поверхностная энергия не должна изменяться при переходе от низших членов гомологического ряда к высшим; так, например, если мы возьмем поверхностный слой масляной или валериановой кислоты вместо поверхностного слоя пропионовой, то поверхностная энергия должна быть та же, ибо наружная часть поверхностного слоя во всех этих случаях образована концами углеводородных цепей, число которых на $см^2$ поверхности для различных членов гомологического ряда одинаково. Этот вывод, как видно из нижеследующей таблицы, хорошо подтверждается на опыте, в особенности начиная с масляной кислоты.

Мы берем для сравнения не величины σ , а величины u_0 , так как u_0 , в отличие от σ (см. § 83), почти не зависит от температуры.

Из того, что было сказано о силовом поле асимметричных молекул, подобных молекулам жирных кислот, ясно, что для переноса такой молекулы из середины жидкости на ее поверхность нужно затратить гораздо меньше работы, чем на отрыв молекулы от поверхности. В согласии с этим вещества с такими частицами обнаруживают отклонения от закона Стефана; полная молярная поверхностная энергия

этих веществ значительно меньше половины их скрытой теплоты испарения.

Заметим еще, что и вычисление молярной поверхности вещества, которым мы пользовались в § 80 и 86, согласно которому величина эта пропорциональна $v_m^{\frac{2}{3}}$, очевидно, также перестает быть правильным в случае веществ, частицы которых в поверхностном слое заметно ориентированы.

Таблица 20.

Вещество		$u_0 = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$
Муравьиная кислота . .	CH_3O_2	63,6
Уксусная кислота . . .	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	58,2
Пропионовая кислота .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	56,9
Масляная кислота . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	54,4
Лауриновая кислота . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	54,6
Пальмитиновая кислота	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	54,5
Стеариновая кислота .	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	54,8

§ 88. Характер теплового движения у жидкостей. На основании закономерностей, установленных в § 78, можно сделать некоторые выводы о характере теплового движения у жидкостей.

Из того факта, что атомная теплоемкость при высоких температурах равна приблизительно 6 кал, следует, что молекулы жидкости совершают колебания подобно молекулам твердых тел, несмотря на то, что они не прикреплены к определенным положениям равновесия, а обладают значительной подвижностью. Нужно предполагать, что молекулы жидкости движутся неправильными зигзагами, причем два последовательных прямолинейных отрезка траектории образуют между собой очень острые углы, так что молекула, возвращаясь назад, проходит в обратном направлении практически по тому же самому отрезку прямой, по которому она двигалась вперед. В этих условиях движение в течение короткого промежутка времени почти ничем не отличается от обычного колебания. Такие движения называют квази-периодическими.

Точка, около которой происходят колебания при квазипериодическом движении, постепенно перемещается; в других отношениях свойства квазипериодического движения те же, что и свойства чисто периодических колебаний.

Хотя более точные измерения и обнаруживают, что постоянная закона Дюлонга и Пти у жидкостей несколько меньше, чем у твердых тел, но во всяком случае одноатомные жидкости по характеру своего теплового движения гораздо более приближаются к твердым телам, чем к газам, у которых $C_v = 3 \text{ кал.}$ Здесь особенно ясно выступает неприменимость уравнения ван дер Ваальса к жидкостям, ибо согласно этому уравнению (§ 47) величина C_v должна была бы иметь у жидкостей то же значение, что и у газов.

Тот факт, что атомная теплоемкость жидкостей подымается с температурой медленнее, чем теплоемкость твердых тел, с точки зрения теории квант может быть, вероятно, объяснен тем, что в случае жидкостей величина θ или соответственная частота колебаний ν_m (§ 69 и след.) заметно возрастают с температурой. Действительно, так как атомная теплоемкость зависит от отношения $\frac{T}{\theta}$, то влияние возрастания температуры должно быть во всяком случае ослаблено одновременным ростом величины θ . Впрочем, в случае жидкостей до сих пор не удалось еще определить величин θ и ν_m с достаточной степенью достоверности, как в случае твердых тел, так что точная теория этих явлений пока не может быть построена.

Что касается убывания атомных теплот с возрастанием температуры в непосредственной близости точки плавления (ср. табл. 16), то в этом случае мы, очевидно, имеем дело с явлением, сходным с тем, которое наблюдается у реальных газов; как известно (табл. 7), атомная теплоемкость последних также возрастает при убывании температуры. Весьма вероятно, что отрицательный температурный коэффициент теплоемкости связан в этих случаях с образованием беспорядочных скоплений молекул („Schwarmingbildung“), которое в случае жидкостей может принять даже характер полимеризации или ассоциации (см. § 89). При повышении температуры скопления эти разрушаются, и на разрушение их приходится затрачивать известную энергию, вследствие чего

при низких температурах, при которых скопления эти имеются еще в значительном количестве, значение атомной теплоемкости превышает нормальное.

§ 89. Молекулярный вес жидкостей. Закон Авогадро дает возможность определить с большой точностью молекулярный вес газов; в случае твердых кристаллических тел, как будет показано ниже, применение рентгеновских лучей во многих случаях также позволяет выяснить молекулярное состояние тела. Само понятие молекулы, однако, в этом случае не имеет уже того содержания, которое вкладывается в него в кинетической теории газов, и к целому ряду кристаллических тел вообще не может быть применено (см. 2-й вып.). Что касается жидкостей, то в настоящее время мы еще не располагаем надежными методами, которые позволили бы определить величину молекулы в жидком состоянии; неизвестно также, в какой мере можно говорить о существовании индивидуальных молекул в таких жидкостях, как, например, расплавленные соли. Тем не менее в разное время было предложено очень значительное количество формул для определения молекулярного веса жидкостей. Формулы эти являются обычно эмпирическими или полуэмпирическими соотношениями между различными физическими свойствами жидкости (поверхностное натяжение, теплота испарения, вязкость, температура кипения и т. д.) и ее молекулярным весом, вычисленным по простейшей химической формуле. К числу таких соотношений относится и правило Этвеша (§ 80). Жидкости, которые подчиняются той или другой формуле такого рода, считались соответствующими автонами нормальными; остальные же — ассоциированными. Из значения молекулярного веса, которое нужно приписать жидкости, для того чтобы получилось согласие с предложенным соотношением, вычислялась степень ассоциации жидкости. На основании полученных таким образом данных обычно принимается, что некоторые жидкости, как, например, предельные углеводороды, являются нормальными, т. е. состоят в жидком состоянии из тех же молекул, что и в газообразном, другие же, типичными представителями которых могут служить вода и алкоголи, более или менее сильно ассоциированы. Хотя реальность существования двойных или еще более сложных молекул в индивидуальных жидкостях и не

подлежит сомнению, так как наличие таких молекул может быть во многих случаях обнаружено и в парах и в растворах, но, согласно вышесказанному, данные, полученные указанными способами, нельзя считать достоверными. Проблема строения жидких тел получила совершенно новое освещение благодаря замечательным опытам Б. Бэкера (B. Baker). Бэкер подверг ряд жидкостей (бензол, эфир, ртуть и др.) очень продолжительной сушке над фосфорным ангидридом, который, в особенности будучи приготовлен в определенных условиях, является чрезвычайно энергично осушающим средством. Оказалось, что после такой обработки физические свойства этих жидкостей, как то: точка кипения, упругость пара, поверхностное натяжение, теплоемкость и др. сильно изменились; так, точка кипения повысилась в некоторых случаях на несколько десятков градусов. Достаточно было, однако, привести эти „сухие“ жидкости на некоторое время в соприкосновение с влажным воздухом, чтобы они вернулись к своему обычному состоянию. На основании этих опытов Бэкер и Смитс¹⁾ приходят к выводу, что в жидких телах мы имеем смесь молекул очень различной степени плотности, равновесие между которыми устанавливается с большою скоростью только в присутствии следов влаги; если же этот катализатор устранить, то переходы между различными молекулами очень замедляются, и жидкость приобретает совершенно новые свойства. Нужно заметить однако, что результаты Бэкера и Смитса оспариваются другими авторами и не могут еще рассматриваться, как окончательные.

§ 90. Кристаллические жидкости. Истолкование свойств кристаллических жидкостей было довольно затруднительно до тех пор, пока молекулярное состояние нормальных жидкостей считалось, подобно газовому (и в противоположность состоянию твердых кристаллов), совершенно беспорядочным. В настоящее время можно считать твердо установленным, что молекулы в кристаллических жидкостях расположены не вполне беспорядочно; однако упорядоченность расположения, в противоположность тому, что наблюдается у кри-

¹⁾ См. статью С. А. Щукарева в „Трудах 1-й конференции по физико-химическим вопросам“, Сообщения о научно-технических работах в Республике, вып. XXII, Л., 1927.

сталлов, имеется здесь, повидимому, только в одном направлении. Мы можем себе представить, что прямолинейно вытянутые молекулы, которые характерны для кристаллических жидкостей, располагаются параллельно друг другу, подобно деревянным палочкам в одном пучке. При этом они не срастаются друг с другом, как в твердом кристалле, а сохраняют по направлению своих осей большую подвижность.

Очевидно, что и в случае связки палочек легче вытянуть одну палочку, если двигать ее по ее длине, чем в перпендикулярном направлении. В большом объеме жидкости, не подверженной действию каких-либо внешних сил, такие жидкие кристаллические пучки примерно микроскопических размеров возникают в значительном числе, и их взаимное беспорядочное расположение обуславливает мутный вид жидкости. Сравнительно незначительных внешних воздействий (действие магнитного поля, поверхностных сил и т. д.) достаточно, чтобы повернуть оси этих пучков в одном направлении; при этом жидкость делается прозрачной, по крайней мере, если смотреть на нее по направлению осей.

Остальные характерные свойства кристаллических жидкостей также могут быть истолкованы с этой точки зрения, хотя бы с качественной стороны. Так, например, для явлений внутреннего трения у кристаллических жидкостей получается следующая картина. При медленном протекании через трубку пучки располагаются преимущественно по длине трубки, так как при таком расположении они оказывают наименьшее сопротивление движению. Когда же скорость течения настолько возрастает, что движение делается турбулентным, то вихревые потоки непрерывно переплетают пучки между собой, так что они уже не успевают скользонибудь заметно ориентироваться по длине трубки. В этом случае внутреннее трение делается примерно столь же значительным, как и для обычных некристаллических жидкостей.

Более детальный анализ свойств кристаллических жидкостей привел Фриделю к выводу, что жидко-кристаллические, или, по Фриделю, находящиеся в мезоморфном состоянии, тела должны быть разбиты на две группы:

1) Сметические тела. Молекулы сметических тел расположены параллельно между собою и образуют ряд

последовательных слоев, лежащих на равных расстояниях друг от друга; внутри каждого слоя молекулы расположены беспорядочно. Многие смектические тела, будучи расплавлены на свежей поверхности листочка слюды, образуют ступенчатые капли; капли эти ограничены сверху плоскостью, которая спускается к поверхности слюды рядом ступенек или террас. Форма этих капель наглядно иллюстрирует внутреннее строение тел этой группы.

2) Нематические тела. Правильность в строении нематических тел сводится только к параллельной ориентировке их молекул; периодичность слоев, характеризующая смектические тела, в них отсутствует. Смектическое и нематическое состояния являются двумя переходными формами между истинными кристаллами, которые обладают периодической повторяемостью в трех направлениях, и аморфными телами с совершенно беспорядочным расположением частиц. Заметим еще, что если одно и то же тело может быть получено как в смектическом, так и в нематическом состояниях, то область нематического состояния всегда лежит при более высокой температуре, чем область смектического.

Аналогия между ориентировкой молекул в кристаллических жидкостях и ориентировкой в поверхностном слое обыкновенных жидкостей очевидна и не нуждается в дальнейших пояснениях.
