

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ

*А. А. Леонтьева, Москва*

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение природы жидкого состояния, имеющее в настоящее время такое актуальное значение, развивается в основном по двум направлениям. Одно из них, опираясь на результаты рентгенографического анализа, считает жидкое состояние близким по природе к твердому и представляющим собой «испорченную» картину идеально-упорядоченного кристаллического строения.<sup>1)</sup>

Другое направление исходит из представления о жидкости, как о реальном газе. Теоретическая трактовка вопроса о природе жидкости в этом случае основывается на методах статистической механики, разработанных для газового состояния.

В последнее время первое направление, повидимому, завоевывает все большее число сторонников. Это сказывается в том, что большая часть теорий вязкого течения жидкости, предложенных за последнее время, исходит из представлений о жидком состоянии, как о состоянии, близком к твердому.

Для построения теории вязкого течения весьма существенно, из каких представлений о природе жидкости исходит автор теорий, так как времена чисто феноменологической трактовки вопроса уже прошли, и перед каждым автором теории встает вопрос о том, что же представляет элементарный процесс течения и какими основными характеристиками жидкого состояния надо задаться, чтобы создать теорию, способную в хорошем согласии с экспериментом дать количественное выражение для изменения вязкости с температурой, давлением и т. д.

В настоящем обзоре современных теорий вязкого течения затронут вопрос о природе жидкого состояния, как он разрабатывается Берналом и Эйрингом<sup>1)</sup>, и больше всего внимания уделено теориям вязкого течения, построенным ими и их последователями, во-первых, потому, что они являются яркими представителями двух направлений развития проблемы жидкого состояния, во-вторых, потому, что они исходят из более детально разработанных представлений о природе и структуре жидкостей, чем это делалось ранее.

---

<sup>1)</sup> Изложение теории жидкого состояния Бернала и Эйринга, кроме оригинальных статей, можно найти в Ann. Report on the Progress of Chemistry for 1937, 34, 140, 169, 1938.

Переходя к обзору теорий вязкости, начнем его с теории Я. И. Френкеля, одного из первых представителей тех воззрений на природу жидкого состояния, которые сближают его с твердым состоянием.

#### ТЕОРИЯ Я. И. ФРЕНКЕЛЯ

В обзоре Б. В. Бак «Современное состояние теории вязкости»<sup>2</sup> теория Я. И. Френкеля только упомянута, поэтому здесь приведено более подробное изложение ее. Как известно, Я. И. Френкель при выводе формулы вязкости исходил из представления о жидкости, как об «испорченной» кристаллической решетке, в которой атомы, оторвавшись со своих мест, перешли в «междурешеточное пространство» и колеблются около новых неустойчивых положений равновесия. Элементарный процесс течения состоит из спонтанного перемещения частицы из одного временного положения равновесия в другое. В каждом из этих случайных положений равновесия частица совершает некоторое число колебаний, определяемое в среднем величиной  $e^{\frac{U}{kT}}$ . Здесь  $U$  есть некоторая энергия активации, требующаяся для перемещения частицы из одного случайного положения равновесия в другое. (В дальнейшем вместо  $U$  мы будем употреблять обозначение  $E_{\eta}$ .) Порядок величины этой энергии тот же, что и теплоты плавления.

В первом варианте теории<sup>3</sup> формула вязкости выводится следующим образом. Если смещение частицы из одного положения равновесия в другое происходит скачком, то можно считать, что скорость перемены положения равновесия равна величине смещения, деленной на время пребывания частицы в определенном положении равновесия. Пусть смещение положения равновесия равно  $\delta$  и период собственных колебаний частицы  $\tau_0$ . Тогда скорость, с которой частица «ползает» из одного положения равновесия в другое, равна:

$$v = \frac{\delta}{\tau_0 \cdot e^{\frac{E_{\eta}}{kT}}} = \frac{\delta}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_{\eta}}{kT}}. \quad (1)$$

Механизм, описываемый этим уравнением, есть не что иное, как механизм диффузии, поэтому  $v$  и  $\delta$  непосредственно связываются с коэффициентом диффузии  $D$  уравнением Клаузиуса:

$$D = \frac{1}{3} v \cdot \delta = \frac{\delta^2}{3\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_{\eta}}{kT}}. \quad (2)$$

По уравнению Эйнштейна<sup>1)</sup>  $fD = kT$ , где  $f$  — коэффициент трения, равный отношению силы к вызываемой ею скорости, т. е.

$$f = \frac{kT}{D}. \quad (3)$$

1) Рассматривая совместно уравнение диффузии Эйнштейна и уравнение, определяющее изменение вязкости раствора при добавлении одной растворимой молекулы, С. И. Вавилов<sup>4</sup> определяет эффективное значение радиуса частицы и молекулярную вязкость, отличающиеся от макроскопической вязкости и газокинетического радиуса частицы.

Подставляя значения  $D$  из (2) и  $f$  из формулы Стокса (в предположении шарообразности частиц,  $f = 6\pi\eta a$ ), получаем уравнение для определения коэффициента вязкости  $\eta$ , а именно:

$$\eta = \frac{1}{6\pi a} \cdot f = \frac{kT\tau_0}{6\pi a\delta^2} \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}} = \frac{\tau_0}{a\delta^2} \cdot \frac{kT}{2\pi} \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}. \quad (4)$$

Во втором варианте теории<sup>5</sup> коэффициент диффузии  $D$  выражается по формуле Смолуховского-Эйнштейна,  $D = \frac{\delta^2}{6\tau}$ , где  $\delta$ , как и прежде, — смещение частицы и  $\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}$  — время релаксации жидкости.

Комбинируя это выражение для коэффициента диффузии с уравнением Стокса, Я. И. Френкель получает коэффициент вязкости  $\eta$ , который равен:

$$\eta = \frac{\tau_0 kT}{\pi a \delta^2} \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}. \quad (5)$$

Обозначая коэффициенты при  $T \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}$  через  $B$ , получим формулы (4) и (5) в виде:

$$\eta = B \cdot T \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}. \quad (6)$$

Эта формула, как указывает Я. И. Френкель, хуже согласуется с опытом, чем экспоненциальная зависимость вида  $\eta = A \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}$ , в которую не входит множителем абсолютная температура. Для того чтобы привести формулы (4) и (5) к виду простой экспоненциальной зависимости от температуры, Я. И. Френкель полагает  $\delta^2$  пропорциональным  $T$ .

Необходимо отметить, что вопрос о вязком течении жидкостей разбирается автором в связи с вопросом об электропроводности<sup>6</sup>; теория Френкеля указывает на связь процессов электропроводности и вязкости.

Эта теория проверялась К. С. Евстропьевым<sup>7</sup> на расплавленных солях и стеклах, причем для ассоциированных жидкостей оказалась более пригодной формула Уотертона, для неассоциированных — простая экспоненциальная формула, к которой может быть приведена, как было уже сказано, и формула Я. И. Френкеля.

Недавно Э. Седдон<sup>8</sup> опубликовал работу обзорного характера, в которой он, кроме кривых энергии, вычисляет коэффициент при

$T \cdot e^{\frac{E_\eta}{kT}}$ , равный по теории Я. И. Френкеля  $\frac{\tau_0}{a\delta^2}$ . Этот коэффициент при

допущении равенства  $a$  и  $\delta$  и постоянства  $\tau_0$  можно принять за характеристику числа молекул или атомов в единице объема. Седдон вычислял  $E_\eta$  и  $\frac{\tau_0}{a\delta^2}$  для простых жидкостей (ртуть), гомологического ряда спиртов, парафинов, органических и неорганических стекол. Оказалось, что нестабилизированные стекла дают кривые энергии с максимумом в интервале отжига, тогда как для стабилизированных получается плавная кривая.

Величина  $\frac{\tau_0}{a\delta^2}$ , связанная с обратной величиной размеров агрегатов, быстро увеличивается с понижением температуры для воды, спиртов и стекол. Для парафинов, ртути, бензола, четыреххлористого углерода эта величина остается почти постоянной, что указывает на постоянство ассоциации в них. Абсолютной величины размеров агрегатов эти расчеты, вообще говоря, дать не могут. Для ртути только можно было сравнить результаты вычислений  $\frac{\tau_0}{a\delta^2}$  по кривой вязкости с расчетом

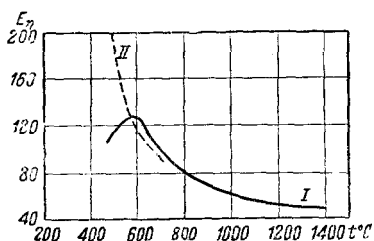


Рис. 1. Кривые энергии для стекла из системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$ .  
I — нестабилизированное, II — стабилизированное стекло

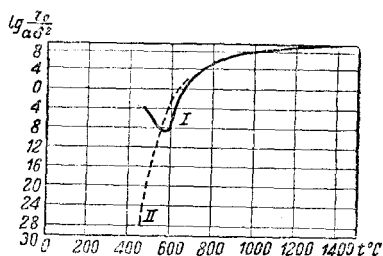


Рис. 2. Зависимость характеристики величины молекулярных агрегатов от температуры для того же стекла.  
I — нестабилизированное, II — стабилизированное стекло

той же величины по известным из других данных  $\tau_0$  и  $a$  для этой жидкости; в этом случае получилось хорошее совпадение результатов вычислений.

На рис. 1, заимствованном из работы Седдона, изображены кривые энергии активации ( $E_n$ ) в зависимости от температуры для стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}—\text{CaO}—\text{SiO}_2$ . Для стабилизированного стекла (кривая II) получается плавная, круто спадающая кривая, для нестабилизированного (кривая I) в интервале отжига появляется максимум. Ход величины  $\frac{\tau_0}{a\delta^2}$  в зависимости от температуры для тех же стекол представлен на рис. 2, тоже взятом у Седдона. Кривая I с минимумом соответствует нестабилизированному стеклу.

#### ТЕОРИЯ АНДРАДЕ

Теория Андраде<sup>9</sup> изложена подробно в указанной выше статье Б. В. Бака, и поэтому мы здесь ограничимся только кратким напоминанием основных ее положений. Эта теория также исходит из представления о близости жидкого состояния к твердому; поэтому механизм передачи количества движения от слоя к слою осуществляется не с помощью перехода молекул из одного слоя в другой, как в газах, а с помощью временных комбинаций молекул или их агрегатов, колеблющихся около своих положений равновесия, которые несколько, смещаются. Взаимодействие между молекулами отдельных слоев осуществляется только с помощью нормальных сил между ними; силы, тангенциальные к поверхностям агрегатов, отсутствуют. Самая передача

количества движения может происходить только при благоприятной ситуации окружающих частиц, т. е. при определенных значениях их потенциальной энергии. Напомним формулу Андраде для температурной зависимости вязкости в общем виде:

$$\eta \cdot v^{\frac{1}{3}} = A \cdot e^{\frac{C}{vT}};$$

эта формула содержит экспоненциальный множитель, характеризующий энергетические соотношения процесса, а также удельный объем. Проверка этой формулы для разных жидкостей (большей частью органических) дает очень хорошее совпадение с экспериментом.

За последние годы, как видно из доклада Андраде, прочитанного на конференции по вязкости, организованной Лондонским королевским обществом в 1937 г.<sup>10</sup>, в теорию не внесено существенных изменений или дополнений. Андраде закончил этот свой доклад указанием на необходимость накопления фактического материала, причем изучать, по его мнению, следует простые жидкости, в частности металлы, расплавы которых во многих случаях представляют собой одноатомные, плотно упакованные жидкости. Лаборатория Андраде и занята в настоящее время изучением вязкости расплавов щелочных металлов.

#### ТЕОРИЯ С. Э. ХАЙКИНА

В своей теории вязкости жидкостей С. Э. Хайкин<sup>11</sup> пользуется представлением Стюарта о структуре жидкостей. Стюарт допускает, что жидкость состоит из малых субмикроскопических агрегатов, сохраняющих кристаллическую структуру. Взаимодействие этих агрегатов, находящихся в разных слоях жидкости, между которыми имеется перепад скорости, приводит к возникновению силы вязкости. Относительно элементарных сил взаимодействия между двумя агрегатами, С. Э. Хайкин, исходя из основной предпосылки своей теории относительно близости жидкого и твердого состояния, предполагает, что характер сил взаимодействия между агрегатами должен быть тот же, что в твердом теле.

Как известно, в твердом теле при скольжении одного слоя молекул относительно другого возникают тангенциальные силы, которые по предположению С. Э. Хайкина не могут исчезнуть и тогда, когда твердое тело переходит в жидкое состояние. Не отрицая нормальных сил взаимодействия между молекулярными агрегатами, которые должны существовать, хотя бы в виде сил сцепления, С. Э. Хайкин вводит произвольное допущение, что вязкое течение определяется лишь тангенциальными взаимодействиями. В этом отношении его теория является противоположностью теории Андраде, в которой связь между молекулярными комплексами, приводящая к передаче количества движения от слоя к слою, осуществляется только нормальными силами. Элементарные силы, возникающие между молекулами или комплексами их в теории С. Э. Хайкина, принимаются постоянными по величине, но направленными против относительной скорости смещения смежных агрегатов. Относительная скорость агрегатов возникает уже потому, что они участвуют в броуновском движении. Если же жидкость течет, то

к относительной скорости броуновского движения прибавляется относительная скорость, обусловленная наличием градиента скорости ламинарного течения. Таким образом получается, что результирующая всех сил, действующих между слоями агрегатов, должна быть пропорциональна градиенту скорости ламинарного течения и направлена навстречу ей. Относительно элементарного процесса взаимодействия агрегатов далее допускается, что относительная скорость двух агрегатов, зависящая от их участия в броуновском движении, одна и та же для всех агрегатов. Размер их также принимается одним и тем же для всех, и все они имеют одну и ту же кубическую форму. В этих предположениях подсчет результирующей всех элементарных сил и сравнение ее с обычным выражением силы вязкости Ньютона приводят к следующему выражению для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{f_0 \cdot V \cdot \overline{\xi} \cdot \Delta l}{8V kT} \cdot \frac{5}{2} \quad (7)$$

Здесь  $\Delta l$  — размер агрегата,  $\rho$  — плотность жидкости,  $f_0$  — сила, действующая на единицу поверхности,  $k$  и  $T$  — как обычно, постоянная Больцмана и абсолютная температура.

Относительно величины  $f_0$ , вообще говоря, неизвестной, предполагается, что она того же порядка, что и в твердом теле. Основывается это допущение на том соображении, что упорядоченность в жидкости не может быть больше, чем в твердом теле, и поэтому  $f_0$  в жидкости не может быть меньше, чем соответствующая сила в твердом теле. В твердом же теле под  $f_0$  надо понимать критическое тангенциальное напряжение при отсутствии теплового движения ( $f_0$  не зависит существенно от температуры для твердых тел). Зная порядок величины  $f_0$  и экспериментальные значения  $\eta$  для разных жидкостей, можно оценить по формуле (7) линейные размеры агрегатов. Оказалось, что они укладываются в пределы от  $3 \cdot 10^{-7}$  до  $1,5 \cdot 10^{-6}$  см, что, повидимому, отвечает реальному положению вещей.

Формула (7) содержит уже  $T^{-1/2}$ , но при повышении температуры необходимо учитывать изменение размеров агрегатов. В среднем размеры их должны уменьшаться с повышением температуры. Здесь приходится отказаться от первоначального допущения одинаковости размеров агрегатов и принять, что уменьшение размеров агрегатов в среднем происходит за счет распада более крупных из них. Если предположить далее, что теплоемкость жидкости в первом приближении не зависит от температуры и что число разрушенных связей растет линейно с температурой, то можно написать такое равенство между числом  $N_T$  связей, нарушенных при температуре  $T$ , и числом  $N_n$  связей, нарушенных при плавлении ( $T_n$  — температура плавления):

$$N_T = N_n \left( 1 + \frac{T - T_n}{\tau} \right). \quad (8)$$

Величина  $\tau$  должна быть определена и делается это таким образом. Если  $\vartheta$  — скрытая теплота плавления, то  $\tau \cdot \Delta c = \vartheta$ . Таким образом,  $\tau$  есть то приращение температуры, при котором накапливается теплота диссоциации агрегатов, равная теплоте плавления.

Уравнение (8) переписывается таким образом:

$$N_T = \frac{N_n}{\tau} \cdot (T - T_0), \quad (9)$$

где  $T_0$  — константа, которую, как и  $\tau$ , можно определить по теплоемкости и теплоте плавления.

Полагая затем, что размеры агрегатов  $\Delta l$  пропорциональны  $(T - T_0)^{-1}$ , и обозначая все не зависящие от температуры коэффициенты через  $A$ , получаем такую температурную зависимость вязкости:

$$\eta = \frac{A}{\sqrt{T \cdot (T - T_0)^5}}. \quad (10)$$

С. Э. Хайкин проверял эту формулу для ртути, висмута, воды, свинца и брома, вычисляя константу  $A$  и зная заранее  $T$  по теплоемкости и теплоте плавления. Оказалось, что для температур, близких к температурам плавления, согласие с опытом получается удовлетворительное, для более высоких температур расхождение с экспериментом доходит до 20—30%. Эти расхождения объясняются неправильностью подбора  $T_0$ , и С. Э. Хайкин пробует исправить вычисленные значения вязкости с помощью подбора  $T_0$ , вернее, подбора той доли избыточной теплоемкости жидкостей, которая идет на диссоциацию агрегатов.

Удачный прием для проверки формулы С. Э. Хайкина предложил А. Я. Модестов<sup>12</sup>. Контролем применимости этой формулы служило наличие прямолиней-

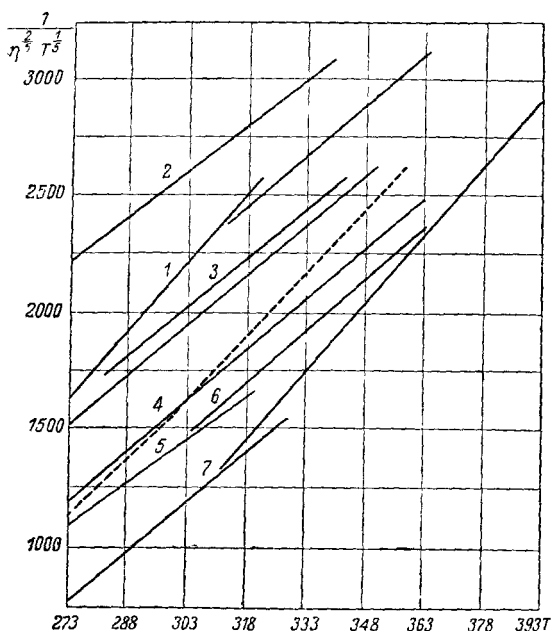


Рис. 3. Экспериментальная проверка формулы С. Э. Хайкина

ной зависимости между абсолютной температурой  $T$  и  $\eta \cdot \sqrt{\frac{T}{T-1}}$ . Модестов применял формулу С. Э. Хайкина к воде, ряду спиртов и других органических ассоциированных и неассоциированных жидкостей. При таком приеме проверки оказалось, что получается либо линейная зависимость, либо весь температурный интервал, в котором производились измерения вязкости, разбивается на два участка, в каждом из которых формула С. Э. Хайкина хорошо совпадает с опытом. Значит между температурой  $T$  и произ-

ведением  $\eta^{-\frac{2}{5}} \cdot T^{-\frac{1}{5}}$  в каждом таком участке имеется линейная зависимость с особыми, свойственными каждому участку коэффициентами.

Рис. 3, заимствованный из статьи Модестова, хорошо иллюстрирует все вышесказанное на примере воды — 1, метилового — 2, этилового — 3, пропилового — 4, изопропилового — 5, бутилового — 6 и амилового — 7 спиртов. Вода ведет себя при этом особым образом, так как для нее вершина угла пересечения прямолинейных отрезков обращена в другую сторону, чем для спиртов. То же, но с менее хорошим согласием с опытом было получено А. А. Леонтьевой<sup>13</sup> для расплавов боратов натрия и калия. В этом последнем случае формула Андраде все же лучше удовлетворяет эксперименту.

#### ТЕОРИЯ БЕРНАЛ-УОРДА

Если Андраде при построении теории вязкости жидкостей оставляет в стороне вопрос о деталях молекулярной структуры жидкостей, то для Бернала<sup>14</sup> основной проблемой является вопрос о связи вязкости с молекулярным строением жидкости.

Теория строения жидкости Бернала исходит из тех геометрических или конфигурационных соотношений между молекулами жидкости, которые могут быть обнаружены с помощью рентгенографического анализа. Основными характеристиками жидкости являются связность и текучесть, которые зависят от неправильности распределения атомов и молекул и от способности этого распределения изменяться под влиянием теплоты и механических напряжений. Бернал ограничивается при построении своей теории моноатомными или квазимоноатомными жидкостями и предполагает, что при обычных температурах и давлении жидкость можно считать молекулярно однородной. Это значит, что флуктуации плотности в ней невелики и что отсутствуют большие области с правильной квазикристаллической структурой. Смысл этого последнего ограничения заключается в том, что около любой молекулы остальные распределены статистически одинаково, другими словами — вероятность нахождения молекулы на заданном расстоянии от некоторой другой не зависит от положения каждой из них в жидкости. Это последнее утверждение приводит к наиболее простому способу характеристики внутренних конфигураций в жидкости. Конфигурации в жидкости, как и в твердом теле, определяются функцией распределения,  $G(r)$  — мерой статистической плотности молекул на расстоянии  $r$  от данной молекулы. Функция распределения для жидкостей выводится из кривых рассеяния рентгеновских лучей при помощи уравнения Принса<sup>15</sup>:

$$G(s) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 G(r) dr \cdot \frac{\sin(sr)}{r \cdot s}, \quad (11)$$

где  $G(s)$  — часть падающего пучка рентгеновских лучей с длиной вол-

ны  $\lambda$ , рассеянная под углом  $\vartheta$ ,  $s = \frac{\pi \cdot \sin \vartheta}{\lambda}$ , и  $4\pi r^2 G(r) dr$  — вероят-



ность нахождения молекулы на расстоянии  $r, r + dr$  от данной. Функция распределения не является аналитической функцией и нелегко поддается обработке.

Для жидкостей Принс получал функцию распределения, искажая теоретические кривые рассеяния для соответствующих кристаллических веществ путем введения некоторой функции. Этот прием соответствует давно наблюдаемому факту — кривые рассеяния для жидкостей близки к кривым соответствующих кристаллических форм для малых углов рассеяния (т. е. для ближнего порядка). Таким образом, задаваясь числом молекул и межмолекулярными расстояниями, характерными для данной кристаллической системы, Принс получал для жидкостей функции распределения  $G(r)$  вида:

$$G(r) = \sum_s G_s(r) = \sum_s \frac{n_s}{4\pi r_s^2} \cdot \sqrt{\frac{a_s}{2\pi r_s kT}} \cdot e^{-\frac{a^2(r-r_s)^2}{2\pi r_s kT}}, \quad (12)$$

где  $n_s, r_s$  — коэффициенты, зависящие только от типа кристаллической структуры,  $a$  — константа, характеризующая физическую природу жидкости,  $\alpha$  — сжимаемость.

Бернал пробует строить функцию распределения на более общих основаниях, причем подчеркивает ее глубокий физический смысл.

Если нанести графическую зависимость  $G(r)$  от  $r$ , где  $r$  — расстояние от какой-нибудь взятой произвольно молекулы или атома, выбор которой в истинной жидкости не имеет значения, то получается кривая с рядом максимумов разной высоты. Первый из них наиболее высокий. Если из данной молекулы описать сферы радиусами  $r_1, r_2, \dots$ , соответствующими положению первого, второго и т. д. максимумов функции распределения, то весь объем твердого тела или жидкости разделяется на ряд координационных сфер. Радиус первой сферы  $r_1$  есть среднее расстояние от данной молекулы до ее ближайших соседей и т. д. Каждый максимум функции распределения соответствует определенной координационной сфере. Влияние первой сферы на функцию распределения значительно больше, чем влияние остальных, и первый максимум поэтому наиболее высок. Таким образом Бернал, как и Принс, представляет функцию распределения в виде суммы ряда:

$$G(r) = G_1(r) + G_2(r) + \dots + G_s(r).$$

Каждая функция  $G_s(r)$  представляет собой действие  $s$ -той координационной сферы. Для того чтобы перейти к собственно жидкостям, надо так же, как это делал Принс, «испортить» остроту максимумов, введя некоторый нормирующий множитель. Здесь возникает общий вопрос о способе характеристики континуума конфигураций (каким с чисто геометрической точки зрения можно считать жидкость) — наименьшим числом переменных.

Бернал показал, что можно выбрать три таких переменных: среднее расстояние  $r_1$  между наиболее близкими соседями и молекулой, взятой за начало, среднее число ближайших к ней соседей  $N$  (координационное число жидкости) и величину  $\lambda$ , характеризующую неправильность распределения, свойственную жидкости. Функция распределения, как функция этих трех переменных, имеет вид:

$$G(r) = \sum_s \frac{N_s}{4\pi R_s^2 \cdot r_1^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\pi \lambda^2 r_1}} \cdot e^{-\frac{R_s}{\lambda^2} \frac{(r - R_s r_1)^2}{R_s r_1}}. \quad (13)$$

Здесь  $R_s$  — отношение радиуса  $s$ -той координационной сферы к  $r_1$ .

Так как функция распределения зависит от этих трех величин, то через них выражается, следовательно, любое возможное распределение молекул в жидкости; при этом  $r_1$  и функции от него являются постоянными масштаба, и таким образом, характер конфигурации в смысле величины координационного числа и неправильности распределения характеризуется  $N$  и  $\lambda$ , не зависящими друг от друга. В некоторых областях значений  $\lambda$  невозможны никакие  $N$ , но внутри допустимых значений  $\lambda$  и  $N$  могут меняться независимо.

Построенная таким образом функция распределения удовлетворяет любому гомогенно-неправильному распределению молекул. Для того чтобы  $r_1$ ,  $N$  и  $\lambda$  характеризовали реальную одноатомную жидкость, необходимо ввести свойства молекул, составляющих ее. Это легче всего сделать на основе энергетических соотношений. Потенциальная энергия двух симметрично или квазисимметрично окруженных молекул на расстоянии  $r_{1,2}$  выражается степенным рядом:

$$U_m(T) = \sum_q \frac{a_q}{r_{1,2}^q}. \quad (14)$$

Коэффициенты ряда  $a_q$  характерны для определенного сорта молекул и могут быть известны или эмпирически из кристаллической структуры или вычислены по квантовой теории. Предполагая такой закон взаимодействия между молекулами, можно выразить потенциальную энергию жидкости через вышеупомянутые три параметра  $r_1$ ,  $N$  и  $\lambda$ , характеризующие геометрию жидкости. Бернал дает для потенциальной энергии жидкости такое выражение:

$$U(r_1, N, \lambda) = 4\pi \sum_q a_q \cdot \int_0^\infty r^{2-q} \cdot G_c(r) dr, \quad (15)$$

где  $G_c(r) = \Gamma G(r)$ .

Ближайшие соседи имеют в этой сумме наибольшее значение. Величина  $U(r_1, N, \lambda)$  очень чувствительна к изменениям  $r_1$ , так что в первом приближении величинами  $\lambda$  можно пренебречь при определении тех равновесных значений переменных, которые дают минимальные значения  $U$ . Полагая  $\lambda = 0$ , из условия минимума  $U(r_1, N, \lambda)$  можно вычислить  $r_1$ , причем, конечно, они совпадут с теми, которые получаются для соответствующих кристаллов. При не очень больших  $\lambda$ , т. е. при не очень большой неупорядоченности частиц,  $r_1$  не должны сильно отличаться от кристаллических  $r_1$ . Поэтому Бернал в дальнейшем принимает за  $r_1$  соответствующие значения равновесных расстояний в кристаллах. Для определения  $N$  и  $\lambda$  необходимо иметь дополнительные уравнения. Такими уравнениями являются выражения для свободной энергии и условие ее минимума. Выражение для свободной энергии получается на основании таких соображений. Выражение для энергии жидкости отличается от выражения для энергии кри-

стала тем, что коэффициенты при степенях  $r$  не постоянные, раз навсегда определенные структурой, а переменные и зависят, в частности, от температуры. Поэтому схематически жидкость можно трактовать, как твердое тело с некоторым числом разных кристаллических фаз.

В точке перехода от одной фазы к другой должно удовлетворяться условие равенства свободных энергий обеих фаз. В случае жидкости число фаз бесконечно велико, и каждая температура является температурой перехода. Условие равновесия, следовательно, состоит в том, что свободная энергия должна иметь минимальное значение для всех возможных конфигураций при любой температуре.

Для того чтобы вложить в это условие конкретное содержание, необходимо не только свести число параметров, определяющих конфигурацию, к наименьшему возможному, но и выразить свободную энергию  $F$  через эти параметры. Для свободной энергии Бернал дает выражение:

$$F = U - \varphi T + 3kT \lg \frac{h\nu}{kT}, \quad (16)$$

где  $\varphi$  — энтропия, свойственная только конфигурации жидкости. Найти ее точное выражение через  $N$  и  $\lambda$  представляется затруднительным. Наиболее вероятным является допущение пропорциональности  $\varphi$  квадрату  $\lambda$ . Вообще говоря, на основании этих уравнений можно вывести только общее представление о тех  $N$  и  $\lambda$  и их взаимоотношениях, которые соответствуют равновесным условиям. Для упрощения рассуждений выражение взаимной потенциальной энергии молекул принимается в виде:  $U_r = \frac{a_m}{r^m} + \frac{a_n}{r^n}$ , и  $r_1$  в положении равновесия равно:

$$r_1 = \left( -\frac{na_n}{ma_m} \right)^{\frac{1}{n-m}}. \text{ Как известно, } m \text{ и } n \text{ характеризуют жидкость.}$$

Качественное рассмотрение уравнений для определения равновесных чисел координации  $N$  и фактора неправильности структуры  $\lambda$  приводит к следующим выводам. При  $\lambda = 0$  величина  $N_{\text{равн}}$  зависит, главным образом, от  $m$ . При малых  $m$   $N_{\text{равн}}$  должно быть невелико, при больших оно достигает наибольших возможных значений: 12—14. Более низкие значения координационного числа возможны и при большом  $m$ , но только в том случае, когда имеются направляющие силы. При возрастании  $\lambda$   $N_{\text{равн}}$ , вообще говоря, уменьшается. Как  $N_{\text{равн}}$ , так и  $\lambda_{\text{равн}}$  являются функциями температуры, но характер этой зависимости установить трудно. Для  $\lambda$ , в согласии с Принсом, Бернал принимает, что  $\lambda^2_{\text{равн}} = kTL^2$ , где  $L$  не зависит от температуры и характеризует только физический тип жидкости. Пользуясь этим уравнением и определяя  $N_{\text{равн}}$  из  $\frac{\partial F}{\partial N} = 0$ , он получает выражение полной энергии жидкости при высоких  $T$  и затем  $C_v$ . Далее можно получить  $C_p$ , удельную теплоту грамм-моля при постоянном давлении, выражение для которой распадается на три члена:

$$C_v = C_N + C_\lambda + C_c, \quad (17)$$

где  $C_N$  и  $C_\lambda$  представляют собой изменения энергии при равновесной

координации и неправильности и  $C_c$  — величина теплоемкости для соответствующего кристалла. Сумму  $C_N + C_k$  Бернал называет конфигурационной удельной теплотой и считает, что введение этой величины необходимо для объяснения наблюдаемых больших удельных теплот простых жидкостей по сравнению с кристаллами.

Далее значения координационного числа  $N_{равн}$  и  $\lambda_{равн}$  должны, вообще говоря, зависеть от давления. Качественно можно утверждать, что увеличение давления и вытекающее отсюда уменьшение объема должны привести жидкость к большей правильности структуры, причем  $\lambda$  и  $r$  должны уменьшиться и  $N$  возрасти. С точки зрения конфигурационной теории жидкого состояния можно рассматривать два рода сжимаемости жидкости: сжимаемость нормальную, обусловленную уменьшением  $r$ , которая должна быть приблизительно та же, что и для кристаллов, и сжимаемость конфигурационную, зависящую от изменения  $N$  и  $\lambda$  от давления. Аналогично термическое расширение тоже должно содержать конфигурационный член.

До сих пор все рассуждения относились к простым жидкостям. Качественно их можно распространить и на более сложные случаи, но при этом придется учитывать форму молекул и наличие направляющих сил между молекулами или их частями.

Наличие направляющих сил в виде гомеополарных, сильно поляризованных ионных связей, более слабых гидроксильных и водородных стремится, вообще говоря, понизить эффективную координацию жидкости, за исключением особых случаев, когда связи могут образовывать замкнутые группы квазимолекул, например, в жирных кислотах. Более низкая координация, обусловленная существованием связей, влияет на термические свойства и вязкость жидкостей. Очевидно, что в этом случае изменения конфигурации, вызываемые усилением теплового движения или напряжением сдвига, должны требовать большей затраты энергии, чем в случае простых жидкостей, и это выражается в повышении конфигурационной удельной теплоты и вязкости. Такие жидкости должны проявлять тенденцию к стеклообразованию, понимая под стеклом переохлажденную жидкость, вязкость которой настолько велика, что в ней сохраняются неравновесные конфигурации. В этой работе, посвященной геометрии жидкого состояния, Бернал ограничивается приведенными выше общими соображениями относительно влияния координации на вязкость.

Уорд<sup>16</sup>, основываясь на теории Бернала, приходит следующим образом к выводу экспоненциальной зависимости вязкости от температуры. Координация иона или молекулы жидкости может меняться во времени под действием местных напряжений, возникающих в результате бальмановского распределения вращательной и вибрационной энергии. С другой стороны, изменения конфигурации могут возникать под влиянием внешних напряжений, причем «поощряются» изменения конфигурации, ведущие к рассасыванию сдвига. Механизм превращения деформации сдвига в конфигурационные превращения неизвестен, но Бернал<sup>10</sup> предполагает, что он складывается из элементарных процессов, представляющих собой обмен соседями, как показано на рис. 4. Каждый такой процесс включает промежуточные состояния, при которых

молекулы раздвигаются, а это требует некоторой энергии активации. Как указал Эйринг (см. ниже), можно утверждать в этом смысле, что вязкость по существу связана с химической кинетикой.

Пусть величина энергии, необходимой для этого процесса, равна  $B$  ккал/моль. По закону Больцмана число ионов или молекул, обладающих этой энергией, пропорционально  $e^{-\frac{B}{RT}}$ . С увеличением их числа деформации сдвига будут рассасываться быстрее. Очевидно,

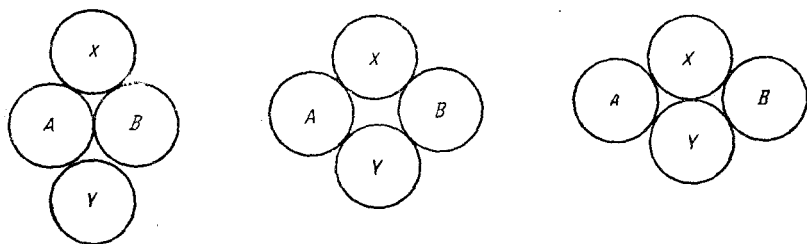


рис. 4. Схема перегруппировки молекул при течении (из доклада Бернала)

вязкость жидкости при этом должна уменьшаться, и следовательно, величина вязкости должна быть обратно пропорциональной числу молекул, имеющих энергию  $B$ . Таким образом  $\eta$  можно положить

равным  $A \cdot e^{\frac{B}{RT}}$ , т. е. получить для  $\eta$  обычную экспоненциальную зависимость от температуры, найденную эмпирически рядом авторов, начиная с Гузмана<sup>17</sup>, т. е.  $\eta = A \cdot e^{\frac{B}{RT}}$ .

В общем случае  $A$  и  $B$  являются функциями температуры. Энергия активации  $B$ , кроме того, должна зависеть и от давления, так как она существенно зависит от координации молекул жидкости.

Бернал считает, основываясь на результатах Бриджмена для ртути, что с повышением давления  $B$  должно возрастать. При постоянной координации  $B$  остается постоянной в случае многих жидкостей и в широких пределах температур. Значение  $B$  для данной жидкости определяется обычно графически из кривых зависимости логарифма вязкости от обратной величины абсолютной температуры. Уорд вычислил  $B$  из экспериментальных данных по вязкости для многих жидкостей разных типов и поставил в связь величину  $B$  с типом жидкости. Классификация жидкостей основана на величине сил взаимодействия между частицами и на характере зависимости этих сил от расстояния между ними. Таким образом жидкости подразделяются на ионные, гомеополарные, металлические и молекулярные. Более узкое подразделение внутри этих классов жидкостей можно провести, принимая во внимание наличие или отсутствие направляющих сил. Так, ионные жидкости можно разделить на две подгруппы, в зависимости от того, как сильно поляризованы их связи. Если поляризация связей высока, то они имеют направленный характер. Гомеополарный класс имеет только направленные связи. Металлы в жидком состоянии делятся на металлы с плотно упакованной структурой и со структурой комплекс-

ной, согласно электронной теории металлов. В классе молекулярных жидкостей можно выделить жидкости с дипольной, гидроксильной, водородной связью. В этих случаях приходится принимать во внимание еще третий критерий — присутствие или отсутствие в молекуле перманентных групп. Ввиду интереса, который представляют таблицы Уорда, приводим их здесь почти полностью<sup>1)</sup>.

Таблица 1  
Ионные жидкости без направляющих сил

|                             | $T_{пл}$ | $T_{кип}$ | $\Delta$ | $L_{пл}$ | $L_{кип}$ | $B$  | $A$  | $\tau_{пл}$ |
|-----------------------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|------|------|-------------|
| NaCl . . . . .              | 1077     | 1712      | 0,59     | 7,22     | 44,3      | 9,10 | 2,11 | 14,6        |
| NaBr . . . . .              | 1028     | 1666      | 0,62     | —        | 38,6      | 8,00 | 2,85 | 14,3        |
| KCl . . . . .               | 1045     | 1690      | 0,62     | 6,41     | 40,5      | 7,40 | 4,29 | 15,1        |
| KBr . . . . .               | 1000     | 1649      | 0,64     | —        | 38,2      | 7,96 | 2,92 | 15,7        |
| AgCl . . . . .              | 728      | 1827      | 1,51     | 3,05     | 44,3      | 5,30 | 7,64 | 29,7        |
| AgBr . . . . .              | 703      | —         | —        | 2,37     | —         | 4,85 | 11,7 | 37,8        |
| AgJ . . . . .               | 825      | —         | —        | —        | —         | 5,15 | 15,8 | 36,5        |
| NaNO <sub>3</sub> . . . . . | 581      | —         | —        | 3,69     | —         | 3,68 | 12,2 | 29,44       |

В этой таблице и во всех следующих через  $\Delta$  обозначена величина  $(T_{кип} - T_{пл})/T_{пл}$ , которую можно принять за «степень жидкого состояния» жидкости, через  $L_{пл}$  и  $L_{кип}$  — теплоты плавления и испарения в  $к\text{г кал/моль}$ , через  $B$  — энергия активации в  $к\text{г кал/моль}$ ,  $A$  — коэффициент в экспоненциальной формуле вязкости в пуазах,  $\tau$  — вязкость в точке плавления в миллипуазах.

Эта первая таблица показывает, что величина  $B$  для ионных жидкостей довольно велика и имеет порядок теплоты плавления. Очевидно, в этом случае конфигурационные изменения при сдвиге связаны с разрушением и перестройкой координации иона ионами другого знака, процессом, аналогичным плавлению. Ниже приведены показатели для жидкостей других типов.

Таблица 2  
Ионные жидкости с направляющими силами

|                                         | $T_{пл}$ | $T_{кип}$ | $\Delta$ | $L_{пл}$      | $L_{кип}$ | $B_1$ | $B_2$ | $\tau_{пл}$       |
|-----------------------------------------|----------|-----------|----------|---------------|-----------|-------|-------|-------------------|
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . | 294      | —         | —        | <sup>2)</sup> | —         | 75,0  | 21,7  | 8,10 <sup>2</sup> |
| LiNO <sub>3</sub> . . . . .             | 528      | —         | —        | 6,10          | —         | 4,1   | —     | 68,4              |

<sup>1)</sup> Таблицы Уорда, приведенные здесь, можно дополнить вычислениями  $B$  для ряда жирных кислот и триглицеридов, произведенными М. П. Воларовичем и Г. Б. Равичем<sup>18</sup>, для смесей полевых шпатов М. П. Воларовичем<sup>19</sup> и для некоторых стекловидных систем А. А. Леонтьевой<sup>20</sup>.

<sup>2)</sup> Недавно Крецер, Морей и Мервин<sup>21</sup> нашли, что  $L_{пл}$  для B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равно 97  $к\text{г кал/г}$ , или 6,75  $к\text{г кал/моль}$ .

Таблица 3

Металлические жидкости с плотно упакованной структурой

|              | $T_{пл}$ | $T_{кип}$ | $\Delta$ | $L_{пл}$ | $L_{кип}$ | $B$   | $A \cdot 10^4$ | $\eta_{пл}$ |
|--------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|-------|----------------|-------------|
| Na . . . . . | 370,5    | 1153      | 2,10     | 0,61     | 25,0      | 0,96  | 21,5           | 7,9         |
| K . . . . .  | 335,3    | 1033      | 2,08     | 0,57     | 21,0      | 1,15  | 9,75           | 5,5         |
| Cu . . . . . | 1356     | 2573      | 0,90     | 2,75     | 116,0     | —     | —              | 37          |
| Ag . . . . . | 1233     | 2223      | 0,80     | 2,63     | 59,5      | 4,87  | 56,9           | 41,4        |
| Zn . . . . . | 692,4    | 1180      | 0,71     | 1,74     | 24,0      | 2,92  | 41,4           | 33,4        |
| Cd . . . . . | 593,9    | 1040      | 0,75     | 1,48     | 26,0      | 1,585 | 66,2           | 25,3        |
| Hg . . . . . | 234,2    | 630       | 1,68     | 0,57     | 14,0      | 0,598 | 55,5           | 20,1        |
| Sn . . . . . | 504,8    | 2533      | 4,03     | 1,73     | 78,0      | 1,603 | 41,3           | 20,3        |
| Pb . . . . . | 600,5    | 1893      | 2,14     | 1,31     | 46,0      | 2,32  | 40,8           | 28,5        |
| Sb . . . . . | 903,5    | 1653      | 0,83     | 2,92     | 45,0      | 2,92  | 28,8           | 14,6        |
| Bi . . . . . | 544      | 1723      | 2,17     | 2,70     | 46,0      | 1,715 | 38,2           | 18,6        |

Таблица 4

|                                            | $\mu \cdot 10^{18}$ | $T_{пл}$ | $T_{кип}$ | $\Delta$ | $L_{пл}$ | $L_{кип}$ | $B$   | $A$   | $\eta_{пл}$ |
|--------------------------------------------|---------------------|----------|-----------|----------|----------|-----------|-------|-------|-------------|
| Молекулярные неполярные жидкости           |                     |          |           |          |          |           |       |       |             |
| A . . . . .                                | 0,0                 | 84,0     | 87,5      | 0,042    | 0,27     | 1,50      | 0,524 | 1,24  | 2,83        |
| N <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,0                 | 63,4     | 77,4      | 0,221    | 0,17     | 1,34      | 0,468 | 0,762 | 3,11        |
| CO . . . . .                               | 0,1                 | 66,2     | 81,2      | 0,227    | 0,22     | 1,41      | 0,463 | 0,951 | 3,21        |
| CH <sub>4</sub> . . . . .                  | 0,0                 | 89,2     | 118,2     | 0,254    | 0,24     | 2,200     | 0,740 | 0,347 | 2,25        |
| O <sub>2</sub> . . . . .                   | 0,0                 | 54,8     | 90,2      | 0,654    | 0,106    | 1,67      | 0,406 | 1,945 | 8,09        |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .    | 0,0                 | 103,8    | 169,4     | 0,632    | —        | —         | 0,739 | 2,01  | 7,24        |
| Молекулярные дипольные                     |                     |          |           |          |          |           |       |       |             |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br . . . . . | 1,85                | 154      | 311       | 1,02     | —        | 6,6       | 1,12  | 6,25  | 25          |
| CH <sub>3</sub> I . . . . .                | 1,65                | 206,9    | 315,6     | 0,66     | —        | 6,5       | 1,12  | 7,11  | 11          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I . . . . .  | 1,65                | 164,5    | 345,2     | 1,10     | —        | 7,25      | 1,25  | 7,08  | 35          |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> I . . . . .  | 1,65                | 161,6    | 375,4     | 1,32     | —        | —         | 1,41  | 6,54  | 55          |
| Молекулярные с гидроксильной связью        |                     |          |           |          |          |           |       |       |             |
| H <sub>2</sub> O . . . . .                 | 1,87                | 273      | 373       | 0,37     | 1,43     | 9,65      | 3,05  | 0,59  | 0,18        |
| CH <sub>3</sub> OH . . . . .               | 1,67                | 175,2    | 337,5     | 0,92     | 0,53     | 8,4       | 1,84  | 2,49  | 50          |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH . . . . . | 1,70                | 155,7    | 351,5     | 1,24     | 1,14     | 9,4       | 2,34  | 2,11  | 500         |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH . . . . . | 1,66                | 146,0    | 370,8     | 1,54     | —        | 9,9       | 3,16  | 0,97  | 5500        |
| C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH . . . . . | 1,66                | 183,2    | 390,7     | 1,13     | 2,22     | 10,4      | 3,46  | 0,72  | 1000        |
| Молекулярные с водородной связью           |                     |          |           |          |          |           |       |       |             |
| HCOOH . . . . .                            | 1,45                | 281,4    | 373,5     | 0,33     | 2,70     | 5,8       | 2,49  | 2,44  | 24          |
| CH <sub>3</sub> COOH . . . . .             | 1,04                | 289,6    | 391,1     | 0,35     | 2,68     | 5,8       | 1,93  | 4,22  | 12          |

В пределах одного и того же класса жидкостей  $B$  заметно меняется, но отношение  $B$  к  $L_{пл}$  остается более или менее постоянным. Вместо того чтобы вычислять  $\frac{B}{L_{пл}}$ , Бернал предложил вычислять отношение

$B$  к  $T_{пл}$  и показал, что в пределах одного и того же класса жидкостей оно довольно хорошо сохраняет постоянство. Так, вычисляя это отношение, которое можно назвать вязкостным изменением энтропии, Бернал получает колебания его в пределах: для ионных и простых молекулярных жидкостей от 6,2 до 8,4, для металлов — от 2,6 до 4,2.

Такое уменьшение  $\frac{B}{T_{пл}}$  для металлов Бернал объясняет тем, что при плавлении металлов объем их изменяется гораздо меньше, чем у всех

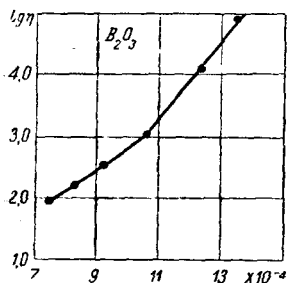


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости от  $T^{-1}$  для борного ангидрида

движения координация жидкости увеличивается. Возможно, что переход от низкой к высокой координации должен облегчить конфигурационные изменения, происходящие за счет энергии деформации сдвига, так как при этом ослабляются направленные связи. Поэтому для такой жидкости можно ожидать уменьшения  $B$  с температурой. Хорошим примером жидкости такого типа является расплавленный борный ангидрид. Для него зависимость логарифма вязкости от  $T^{-1}$ , по которой вычисляется  $B$ , изображается не в виде прямой, как, например, для NaCl, а в виде ломаной линии, идущей более полого при высоких температурах (см. рис. 5, взятый из статьи А. Леонтьевой<sup>20</sup>). \*

Для спиртов с гидроксильными связями мы имеем тот же характер зависимости  $B$  от температуры. Для этих жидкостей  $B$  меняется с повышением температуры в силу изменения координации, но самый характер сил взаимодействия между частицами не изменяется. Имеются, однако, случаи, когда наблюдается и такое изменение. Так, если при повышении температуры начинается разрыхление связей в слабо связанных молекулах, которое приводит даже к диссоциации их, то получающиеся при этом атомы или ионы должны взаимодействовать сильнее, чем связанные. Это сказывается в повышении  $B$  с возрастанием температуры, другими словами, в том, что возникает аномальная зависимость  $B$  от температуры.

Другой случай, при котором тоже происходит изменение сил взаимодействия, — случай вращения групп, ранее связанных направляющими силами. Сначала при повышении температуры возникают только либрации, ослабляющие связи, затем — при достаточно энергичном тепловом движении — силы связей исчезают и начинается свободное вращение. В этих случаях при низких температурах  $B$  должно



иметь довольно большое значение, затем начинается переходная область, где  $B$  чрезвычайно сильно зависит от температуры и, наконец, при дальнейшем повышении температуры  $B$  становится меньше, чем при низких температурах, ход кривой  $B(t)$  становится нормальным. В качестве примера Уорд приводит для первого случая галлий, вообще говоря, двухатомный, диссоциирующий при высоких температурах, причем  $B$  возрастает с  $0,85 \text{ кг кал/моль}$  до  $1,25 \text{ кг кал/моль}$ . Примером второго случая является  $\text{LiNO}_3$ , в котором группа  $\text{NO}_3^-$  связана направленными силами с  $\text{Li}^+$ . Та же аномальная зависимость  $B$  от температуры была наблюдаена А. А. Леонтьевой<sup>20</sup> для расплава стекол из системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , содержащих 3—5%  $\text{SiO}_2$ . Для этой системы зависимость логарифма вязкости от обратной величины абсолютной температуры изображена на рис. 6. Для стекол, содержащих сравнительно много  $\text{SiO}_2$  (12 и более вес. %), получается прямолинейная зависимость между указанными величинами, что позволяет думать, что в этих стеклах имеется какая-то прочно установившаяся координация катионов в расплаве. Стекло же, содержащее 5%  $\text{SiO}_2$ , обнаруживает аномалию в поведении  $B$ , такую, как  $\text{LiNO}_3$ , так как для него  $B$  для высоких температур, определяемое из этого графика, имеет большее значение, чем для низких.

Теорию Бернала-Уорда применял к стеклам также Стенворт<sup>22</sup>. Для изучения процессов, происходящих при охлаждении стекла, он строит кривые зависимости  $B$  от температуры и приходит к выводу, что при остывании стекла от температуры литья до интервала размягчения координационное число уменьшается без изменения характера связей. Уменьшение координационного числа продолжается до некоторой температуры, когда уже дальнейшее изменение координации становится невозможным. На кривой  $B(t)$  появляется горизонтальный участок, соответствующий интервалу превращения. Температура превращения попадает в этот участок, но ее значение в каждом отдельном случае зависит от условий измерения.

В заключение скажем несколько слов о том, как представляет себе Бернал зависимость вязкости от давления. По его мнению формулу А. И. Бачинского следует рассматривать именно как выражение зависимости вязкости от давления, причем занятый молекулами объем

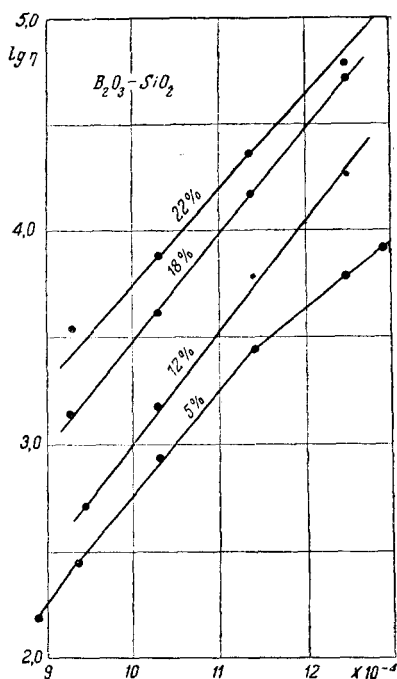


Рис. 6. Зависимость логарифма вязкости от  $T^{-1}$  для стекол из системы  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

должен быть функцией не только температуры, но и давления. Таким образом можно объяснить результаты опытов Бриджмена со ртутью, которые, казалось, опрокидывали все теории вязкости, построенные на изменении объема. Если же позволить  $v_0$ , объему, занятому молекулами, меняться с давлением и иметь ту же сжимаемость, что и твердая ртуть (собственно, что и свинец, так как для ртути сжимаемость не была измерена), то получается хорошее совпадение с опытом вплоть до самых высоких давлений. Обработывая таким образом результаты Бриджмена для ртути, Бернал показывает, что отношение  $\frac{v - v_0}{\eta}$  довольно хорошо сохраняет постоянное значение при изменении давления до  $12\,000 \text{ кг/см}^2$  и при температурах  $30$  и  $75^\circ$ , что и должно быть, если уравнение Бачинского справедливо. Из этого Бернал делает вывод, что пока нет возможности вычислить реальный эффективный объем жидкости, любая теория вязкости, построенная на изменении объема, будет давать менее удовлетворительные результаты, чем чисто эмпирическое выражение температурной зависимости вязкости.

#### ТЕОРИЯ ЭЙРИНГА-ЮЭЛЛА

Теория вязкости жидкостей, развитая Эйрингом и сотрудниками <sup>23</sup>, главным образом, Юэллом <sup>24</sup>, как и теория Бернала-Уорда, исходит из определенных представлений о природе жидкого состояния. Эйринг подходит к вопросу о природе жидкостей со стороны реальных газов и пользуется методами статической механики. Функция распределения для идеальных газов берется Эйрингом в виде:

$$f_g = \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{v}{N} \cdot b(T), \quad (18)$$

где  $b(T)$  — та часть полной функции распределения, которая приходится на вибрационную и ротационную энергию молекул. В эту функцию можно ввести коэффициенты, выражающие действие двух, трех и т. д. соседних молекул на некоторую данную, и таким образом учесть межмолекулярные силы, но расчеты получаются при этом чрезвычайно сложные. Эйринг пользуется выражением для среднего потенциала молекул относительно данной, предполагает, что вибрационная и ротационная составляющие функции распределения те же, что и для газа, и получает функцию распределения для жидкостей в виде:

$$f_e = v_f \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (19)$$

где  $\Delta E$  — энергия испарения (вернее, ее значение при абсолютном нуле) и  $v_f$  — свободный объем жидкости. Определение свободного объема имеет в этой теории весьма важное значение. Для простой кубической

упаковки Эйринг принимает  $v_f$  равным  $8(v_l^{\frac{1}{3}} - d)^3$ , где  $v_l$  — молекулярный объем и  $d$  — несжимаемый диаметр молекулы, в общем случае  $v_f = b^3(v_l^{\frac{1}{3}} - d)^3$ .

Свободный объем Эйринг представляет себе распределенным в жидкости в виде дискретных дырок, размеры которых в первом приближении он считает равными размерам молекул. При процессе испарения концентрация дырок в жидкости должна быть та же самая, что и концентрация молекул в паре, так как согласно Эйрингу энергия, требующаяся для образования дырки, та же, что и требующаяся для удаления молекулы из жидкости. Представление о дырках молекулярного размера было очень упрощено, в дальнейшем пришлось допустить существование дырок разных размеров. Вопрос об их распределении был рассмотрен Алтаром<sup>19</sup>. Кинетику процессов, протекающих в жидкостях, в частности, кинетику вязкого течения, Эйринг считает аналогичной кинетике химических реакций и за существенную характеристику ее принимает константу скорости «реакции».

Конечно, такое представление о кинетике любого процесса необходимо связано с представлением о нормальном и активированном состоянии молекул или их комплексов, участвующих в реакции, и о наличии некоторой энергии активации процессов. Теория в своем развитии пользовалась двумя механизмами вязкого течения: 1) мономолекулярным механизмом, при котором каждая молекула движется независимо (это движение может осуществиться только тогда, когда имеются дырки подходящих размеров; энергия активации в данном случае есть энергия, необходимая для образования такой дырки); 2) бимолекулярным процессом, в котором две молекулы в смежных слоях вращаются при относительном движении друг около друга на 90°. В этом случае свободное пространство, необходимое для такого движения, должно быть меньше, чем в первом, и энергия активации должна быть меньше. Так как процесс образования дырок Эйринг считает эквивалентным процессу испарения, то, очевидно, в первом случае энергия активации вязкого течения должна быть просто равна энергии испарения, во втором — она составляет некоторую долю этой величины:

Выводу уравнения для определения коэффициента вязкости  $\eta$  и применению теории к конкретным вопросам посвящена статья Юэлла<sup>24</sup>. Для вывода формулы вязкости Юэлл пользуется первым мономолекулярным механизмом вязкого течения.

Элементарным процессом в этом механизме является переход молекулы из одного положения равновесия в другое, причем при этом переходе преодолевается некоторый потенциальный барьер между двумя положениями равновесия. Энергия активации идет на то, чтобы образовать дырку, в которую могла бы войти движущаяся молекула, или только несколько увеличить свободное пространство между соседними молекулами, куда она может поместиться.

Графически этот процесс можно изобразить рис. 7, заимствованным из статьи Юэлла. Процесс без сдвига и, следовательно, без градиента скорости изображен сплошной кривой. В этом случае обе половины графика совершенно симметричны и молекулы одинаково часто могут переходить справа налево и слева направо. Это простой диффузионный процесс. Коэффициент диффузии равен:

$$K_1 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_a^*}{F_n} \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}. \quad (20)$$

Здесь  $F_a^*$  — функция распределения для активированных комплексов, имеющих две трансляционные степени свободы,  $F_n$  — функция распределения для нормального состояния,  $\Delta E_a$  — энергия активации,  $h$ ,  $k$  и  $T$  имеют обычное значение.

Если же на жидкость наложен сдвиг слева направо, то симметрия графика (пунктирная кривая) нарушается вследствие изменения энергии

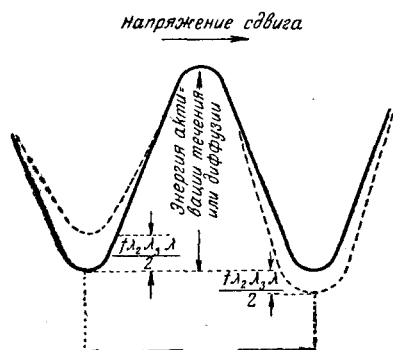


Рис. 7. Энергетический профиль движения молекулы при сдвиге

молекулы в плоскости течения равна  $\lambda_2 \cdot \lambda_3$ , сила, действующая на молекулу, —  $f\lambda_2\lambda_3$ , и если она действует на расстоянии  $\frac{1}{2}\lambda$ , добавочная энергия, обусловленная сдвигом, равна  $\frac{1}{2}f \cdot \lambda_2\lambda_3\lambda$ . Очевидно, что

в направлении градиента скорости (на рис. 7 слева направо) эта энергия будет вычитаться из энергии активации  $\Delta E_a$ , в направлении же справа налево она будет прибавляться к  $\Delta E_a$ , и таким образом скорость в направлении сдвига станет больше, чем в противоположном, и возникает чистое течение. Соответственно этому для констант скоростей диффузии в обе стороны получают выражения:

$$K_1 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_a^*}{F_n} e^{-\frac{(\Delta E_a - \frac{1}{2} f \lambda_2 \lambda_3 \lambda)}{kT}}, \quad (21)$$

$$K_2 = \frac{kT}{h} \cdot \frac{F_a^*}{F_n} e^{-\frac{(\Delta E_a + \frac{1}{2} f \lambda_2 \lambda_3 \lambda)}{kT}}. \quad (22)$$

Для краткости можно написать эти выражения в виде:

$$K_1 = K' \cdot e^{\frac{f \lambda_2 \lambda_3 \lambda}{2kT}}, \quad (23)$$

$$K_2 = K' \cdot e^{-\frac{f \lambda_2 \lambda_3 \lambda}{2kT}}, \quad (24)$$

где через  $K'$  обозначено:  $\frac{kT}{h} \cdot \frac{F_a^*}{F_n} \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{kT}}$ .

Как известно, вязкость гидродинамически определяется уравнением Ньютона:

$$\eta = \frac{f\lambda_1}{\Delta V}, \quad (25)$$

в котором  $\lambda_1$  — расстояние по перпендикуляру между соседними движущимися слоями молекул,  $\Delta V$  — разность скоростей двух слоев на расстоянии  $\lambda$ , равная  $\lambda(K_1 - K_2)$ . Таким образом

$$\eta = \frac{f\lambda_1}{\lambda(K_1 - K_2)}. \quad (26)$$

Подставляя в (26) значения  $K_1$  и  $K_2$ , получим:

$$\eta = \frac{f\lambda_1}{\lambda K' (e^{\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}} - e^{-\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2kT}})} = \frac{f\lambda_1}{2K' \cdot \sinh f \frac{\lambda_2\lambda_3}{2kT}}. \quad (27)$$

Разлагая  $\frac{\sinh f \frac{\lambda_2\lambda_3}{2kT}}{2kT}$  в ряд и ограничиваясь первым членом, так как обычно  $\frac{f\lambda_2\lambda_3\lambda}{2} \ll 1$ , имеем:

$$\eta = \frac{\lambda_1 kT}{\lambda^2 \cdot \lambda_2 \lambda_3 K'}, \quad (28)$$

и затем, внося значение  $K'$ :

$$\eta = \frac{\lambda_1 h \cdot F_n}{\lambda^2 \cdot \lambda_2 \lambda_3 F_a} \cdot e^{\frac{\Delta E_a}{kT}}. \quad (29)$$

Если, далее, предположить, что в каждом элементарном процессе молекула проходит только одно молекулярное расстояние, т. е. что  $\lambda = \lambda_2$ , и что для уравновешенной молекулы  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ , то  $\frac{\lambda_1}{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3} = \frac{N}{v}$ , где  $N$  — число Авогадро и  $v$  — молекулярный объем. Отношение функций распределения  $\frac{F_n}{F_a}$  выражается через свободный объем  $v_f$ , массу молекулы и универсальные постоянные следующим образом:

$$\frac{F_n}{F_a} = \frac{(2\pi m kT)^{\frac{1}{2}}}{h} \frac{1}{v_f^{\frac{1}{3}}},$$

причем предполагается, что течению соответствует только трансляционная степень свободы и что другие степени свободы одинаковы для нормального и активированного состояний.

Для свободного объема Эйринг и Гиршфельдер<sup>25</sup> дали общее выражение:  $\frac{1}{v_f^{\frac{1}{3}}} = \frac{b RT}{v^{\frac{2}{3}} \cdot N^{\frac{1}{3}} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)}$  на молекулу, где  $b$  — фактор,

зависящий от упаковки и равный 2 для простой кубической упаковки (в других случаях он не сильно отличается от 2). Если затем  $\frac{a}{v^2}$  значительно больше  $p$  и если  $\frac{a}{v^2}$  можно положить равным  $\frac{\Delta E_{ucn}}{v}$ , то

формула для свободного объема значительно упрощается:

$$\frac{1}{v_f^3} = \frac{bRTv^{\frac{1}{3}}}{N^{\frac{1}{3}} \cdot \Delta E_{ucn}}$$

где  $\Delta E_{ucn}$  равна энергии испарения на моль:

$$\Delta E_{ucn} = \Delta H_{ucn} - \Delta(pv).$$

Таким образом, энергия испарения входит в выражение для  $\eta$  через свободный объем. Кроме того, экспоненциальный член в формуле для  $\eta$  содержит энергию активации, относительно которой, как было уже сказано, предполагается, что она связана с энергией испарения. Как указано выше, в случае мономолекулярного механизма она должна была бы быть равной энергии испарения, если бы дырки, образующиеся при течении, имели молекулярные размеры. Однако экспериментальные данные заставляют отказаться от предположения, что движущаяся молекула требует дырок равного ей размера, и положить  $\Delta E_a$ , энергию активации, равной некоторой доле энергии испарения ( $\Delta E_a = \frac{\Delta E_{ucn}}{n}$ ).

Подставляя выражение для свободного объема в формулу для  $\eta$ , получаем:

$$\eta = \frac{Nh \cdot (2\pi mkT)^{\frac{1}{2}} \cdot bRT \cdot v^{\frac{1}{3}}}{v \cdot h \cdot \Delta E_{ucn} N^{\frac{1}{3}}} \cdot e^{\frac{\Delta E_{ucn}}{nRT}} \quad (30)$$

или, принимая  $b = 2$  и подставляя численные значения  $R$  и  $h$ , имеем:

$$\eta = 1,090 \cdot 10^{-3} \frac{M^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{v^{\frac{1}{3}} \cdot \Delta E_{ucn}} \cdot e^{\frac{\Delta E_{ucn}}{nRT}} \quad (31)$$

Таким образом, вязкость выражается экспоненциальной зависимостью от  $T$  и энергии испарения, а в коэффициент при экспоненциальной функции входят плотность жидкости и та же энергия испарения.

Проверка формулы была проделана Юэллом на двадцати четырех нормальных жидкостях, для которых можно было найти хорошие определения вязкости, плотности и теплоты испарения. Оказалось, что не самая величина вязкости, а наблюдаемый экспериментально температурный коэффициент ее хорошо определяется выведенной формулой, причем для жидкостей, имеющих шаровые молекулы или молекулы с шаровой симметрией поля,  $n$  приходится брать равным 3, а для жидкостей с полярными или вытянутыми молекулами  $n \approx 4$ .

Этот факт приводит Юэлла к выводу, что по крайней мере в случае жидкостей со сферическими молекулами вязкое течение можно рассматривать как род испарения с одной степенью свободы. Из всех жидкостей, на которых проверялась теория, в излагаемой работе приведен в качестве примера только четыреххлористый углерод; для него дан график, который мы здесь воспроизводим (рис. 8).

Для  $\text{CCl}_4$ , как для неполярной жидкости,  $n$  нужно положить равным 3, и действительно, при таком значении  $n$  теоретическая кривая температурной зависимости, построенная как  $\lg \eta$  по  $T^{-1}$  (см. рис. 8), идет параллельно экспериментальной кривой. Однако опытные значения вязкости по абсолютной величине гораздо ближе к теоретическим, если вычислить их для  $n=4$ . Сопоставляя вычисленные величины вязкости  $\text{CCl}_4$  при  $n=3$  с опытными, находим, что

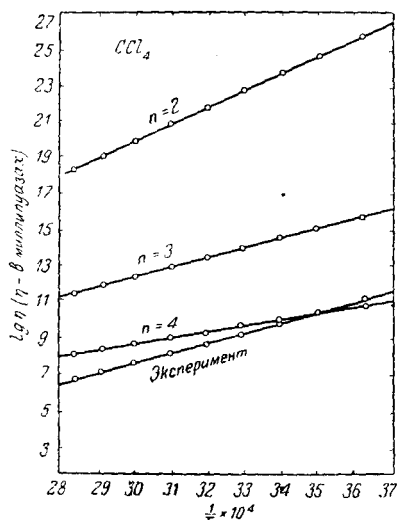


Рис. 8. Сравнение экспериментальных данных для вязкости с вычисленными при разных  $n$

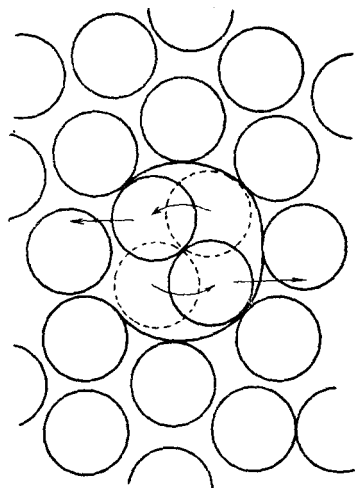


Рис. 9. Бимолекулярный механизм течения (из работы Юэлла)

вычисленные оказываются почти в три раза больше опытных. Вообще для жидкостей с  $n=3$  (величина эта определяется критерием неполярности и шаровой симметрии молекулы или ее силового поля) отношение вычисленных значений вязкости к экспериментальным колеблется от 2,5 до 3,5; для жидкостей с  $n=4$  это отношение равно примерно 2.

Одним из объяснений этого расхождения является допущение бимолекулярности элементарного процесса течения. Как было уже сказано, в этом случае предполагается, что две молекулы в смежных слоях, движущихся друг относительно друга, вращаются на  $90^\circ$ , как показано на рис. 9. Относительное движение последовательных слоев жидкости получается в результате вращения множества пар молекул. При этом в процессе вращения они освобождают объем, необходимый для процесса течения, который, очевидно, должен быть равен  $\frac{v}{3}$  или  $\frac{v}{4}$ , в зависимости от рода молекул.

Вывод формулы вязкости по теории Эйринга-Юэлла дан здесь полностью, как он изложен в работе Юэлла, так как представлялось интересным привести в возможно полном виде окончатель-

ные результаты этой теории жидкого состояния, построенной на весьма общих основаниях. Результаты сравнения с опытом показывают, повидимому, что эта теория хорошо отображает только качественную сторону явлений, давая значительные отклонения (до 300%) абсолютных вычисленных значений вязкости от определенных на опыте.

Юэлл считает, что необходимо точнее выяснить вопрос о механизме процесса, пока же пользоваться формулой вязкости в том виде, как она выведена, но делить вычисленные значения на 2 для жидкостей с  $n = 4$  и на 3 или на близкое к 3 число для жидкостей с  $n = 3$ .

Свое выражение для вязкости Юэлл сравнивает с хорошо известной экспоненциальной формулой вязкости, которую он переписывает

в виде:  $\eta = A \cdot e^{-\frac{\Delta E_{\text{вязк}}}{RT}}$ , обозначая энергию активации  $B$  через  $\Delta E_{\text{вязк}}$ . Очевидно,  $\Delta E_{\text{вязк}} = \frac{Rd \cdot \ln \eta}{d \left( \frac{1}{T} \right)}$ . Дифференцируя свою формулу

вязкости по  $\frac{1}{T}$  и приравнявая результат  $\Delta E_{\text{вязк}}$ , Юэлл получает:

$$\Delta E_{\text{вязк}} = R \cdot \frac{d \ln \eta}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta E_{\text{исп}}}{n} - \frac{3}{2} RT + \frac{2}{3} \alpha RT^2 + \frac{\Delta C_v}{\Delta E_{\text{исп}}} \cdot RT^2, \quad (32)$$

где  $\alpha$  — коэффициент термического расширения и  $\Delta C_v$  — приращение молярной теплоемкости при испарении. Так как первые два члена убывают, а последние два возрастают с повышением температуры, то  $\Delta E_{\text{вязк}}$  не зависит от температуры, что соответствует экспериментально известному факту — постоянству  $\Delta E_{\text{вязк}}$  для нормальных жидкостей. Анализ последней формулы показывает, кроме того, что сумма двух последних членов приблизительно равна второму, и так как они имеют разные знаки, то  $\Delta E_{\text{вязк}} = \frac{\Delta E_{\text{исп}}}{n}$ .

Вычисления для ряда жидкостей показали, что отношение  $\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{\Delta E_{\text{вязк}}}$  колеблется около 3 для жидкостей с  $n = 3$  и около 4 для жидкостей с  $n = 4$ . Эти результаты, по мнению Юэлла, показывают, что отношение  $\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{\Delta E_{\text{вязк}}}$  можно принять как характеристику (правда, грубую) размеров и формы молекул или, точнее, того дискретного образования, которое участвует в элементарном процессе течения и которое можно назвать «единицей течения». Если отношение  $\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{\Delta E_{\text{вязк}}}$  значительно больше, чем 3 или 4, то это значит, что единица течения гораздо меньше единицы испарения (для большинства случаев это отдельная молекула) и наоборот. Так, для большинства металлов  $\frac{\Delta E_{\text{исп}}}{\Delta E_{\text{вязк}}}$  меняется от 8 до 25. Это значит, что энергия активации течения меньше трети энергии испарения и что единица течения значительно меньше единицы испарения. Так как



единицей испарения в случае металлов надо считать атом, то, следовательно, единицей течения надо считать гораздо меньший по размерам металлический ион. Чтобы привести отношение  $\frac{\Delta E_{исп}}{\Delta E_{вязк}}$  для металлов к той величине, которая обычно получается для жидкостей (3 или 4), предлагается такой пересчет:

$$\Delta E_{вязк} = \frac{\Delta E_{исп}}{3} \cdot \frac{\text{объем иона}}{\text{объем атома}} = \frac{\Delta E_{исп}}{3} \cdot \left( \frac{\text{радиус иона}}{\text{радиус атома}} \right)^3. \quad (33)$$

Это соотношение было проверено для девяти жидких металлов и оказалось, что оно справедливо в пределах ошибок опыта. Конечно, этот пересчет надо считать упрощенным, но представление о том, что в процессе течения участвуют ионы металлов без валентных электронов, согласуется с современными представлениями о структуре металлов.

Таким образом для нормальных жидкостей и для металлов, если проделать указанный пересчет, энергия вязкого течения  $\Delta E_{вязк}$  равна  $1/3$  или  $1/4$  энергии испарения. В случае жидкостей с направленными силами необходимо учитывать то обстоятельство, что в них процесс течения сопровождается не только образованием дырки, куда может поместиться единица течения, но еще и разрушением структурных связей. Поэтому Юэлл принимает, что для жидкостей с направленными силами  $\Delta E_{вязк}$  должно быть равно сумме  $1/3$  или  $1/4$  энергии испарения, обусловленной ненаправленными силами, и всей энергии испарения структурных связей. В общем виде это соотношение может быть записано так:

$$\Delta E_{вязк} = \frac{1}{n} \cdot \Delta E_{исп} \text{ (для ненапр. сил)} + \Delta E_{исп} \text{ (структ. связей)}. \quad (34)$$

Для нормальных жидкостей второй член в этом равенстве обращается в нуль. В жидкостях с водородной связью, вроде  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и всех, содержащих группу  $\text{OH}$  или  $\text{H}$ , оба члена сравнимы по величине. Для структуры же жидкостей с ковалентной связью энергия разрушения связей практически равна энергии активации, и первым членом можно пренебречь. К таким жидкостям Юэлл относит жидкий  $\text{SiO}_2$ . Конечно, энергия вязкого течения  $\Delta E_{вязк}$  относится к определенной единице течения. Определить, какую группировку атомов следует считать единицей течения, можно из рассмотрения структуры жидкостей и прочности связей в ней. Течение осуществляется, главным образом, с помощью таких единиц течения, которые имеют наименьшую энергию активации. Так, для жидкого  $\text{SiO}_2$  все комбинации, содержащие один  $\text{Si}$  (например,  $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_3$  и  $\text{SiO}_4$ ), требуют разрушения четырех  $\text{Si} - \text{O}$  связей, тогда как любая единица течения с двумя  $\text{Si}$  требует разрушения шести  $\text{Si} - \text{O}$  связей. Так как по термическим данным энергия  $\text{Si} - \text{O}$  связи равна  $100 \text{ кг кал/моль}$ , то энергия испарения единицы течения в жидком  $\text{SiO}_2$  должна быть равна половине от  $4 \cdot 100 \text{ кг кал/моль}$ , т. е.  $200 \text{ кг кал/моль}$ , и поэтому возможно, что такой единицей течения является  $\text{SiO}_2$  или какая-нибудь подходящая смесь из

четырех вышеуказанных комбинаций. На рис. 10 приведен чертеж из статьи Юэлла, дающий зависимость логарифма вязкости от обратной величины абсолютной температуры для различных неорганических и органических стекол. Экспериментальные данные получены разными авторами<sup>1)</sup>. Значение энергии активации вязкого течения для  $\text{SiO}_2$  из наклона прямой для  $\text{SiO}_2$  получается равным  $175 \text{ кг кал/моль}$ ,

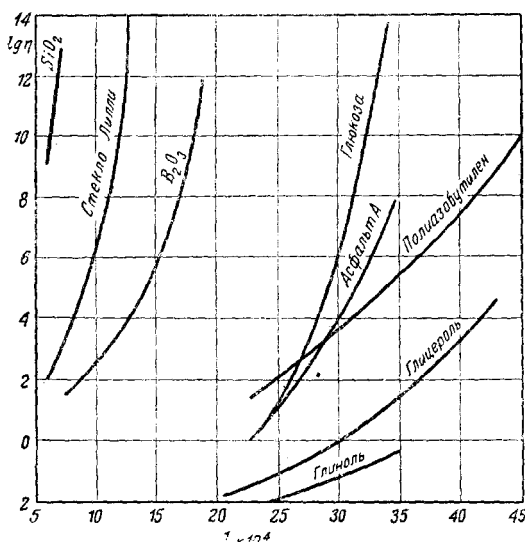


Рис. 10. Зависимость  $\lg \eta$  от  $T^{-1}$  для некоторых ассоциированных, очень вязких и стеклообразующих жидкостей

тарного процесса течения необходимо образование в жидкости дырки, куда могут втекать единицы течения. Если на жидкость наложено внешнее давление, то для образования дырки необходимо затратить работу и против внешнего, и против внутреннего давлений. Работа против внутреннего давления есть  $\Delta E_{\text{вн}}$ , работа против внешнего — есть  $pV$ , поэтому полная работа равна сумме  $\Delta E_{\text{вн}} + pV$ . При малых внешних давлениях членом  $pV$  можно пренебрегать, но при более высоких,  $\Delta E_{\text{вн}}$  в уравнении (31) должно быть заменено через  $\Delta E_{\text{вн}} + pV$ . Таким образом уравнение температурной зависимости вязкости с учетом внешнего давления имеет такой вид:

$$\eta = 1,090 \cdot 10^{-3} \frac{\frac{1}{M^2} \cdot \frac{3}{T^2}}{v^{\frac{2}{3}} \cdot (\Delta E_{\text{вн}} + pV)} \cdot e^{\frac{\Delta E_{\text{вн}} + pV}{nRT}} \quad (35)$$

Необходимо иметь в виду, что  $\Delta E_{\text{вн}}$  в этом уравнении зависит от давления, уменьшаясь с уменьшением объема. При некотором значении давления  $\Delta E_{\text{вн}}$  становится равным нулю и затем меняет

<sup>1)</sup> Данные для вязкости  $\text{SiO}_2$  заимствованы из работы М. П. Воларовича и А. А. Леонтьевой<sup>26</sup>.

что может считаться хорошим совпадением с теоретическими  $200 \text{ кг кал/моль}$ .

Если к  $\text{SiO}_2$  добавлять  $\text{Na}_2\text{O}$  и получать стекла системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , то величина  $\Delta E_{\text{вязк}}$  или энергия активации изменяется, убывая по мере увеличения содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ . Это хорошо объясняется структурой стекол этой системы, данной Уорреном<sup>27</sup>.

Остановимся еще на одном разделе статьи Юэлла — на зависимости вязкости от внешнего давления. Этот вопрос трактуется им таким образом. Для элементарного процесса течения необходимо образование в жидкости дырки, куда могут втекать единицы течения. Если на жидкость наложено внешнее давление, то для образования дырки необходимо затратить работу и против внешнего, и против внутреннего давлений. Работа против внутреннего давления есть  $\Delta E_{\text{вн}}$ , работа против внешнего — есть  $pV$ , поэтому полная работа равна сумме  $\Delta E_{\text{вн}} + pV$ . При малых внешних давлениях членом  $pV$  можно пренебрегать, но при более высоких,  $\Delta E_{\text{вн}}$  в уравнении (31) должно быть заменено через  $\Delta E_{\text{вн}} + pV$ . Таким образом уравнение температурной зависимости вязкости с учетом внешнего давления имеет такой вид:

знак, так что при достаточно большом давлении работа переноса молекулы из сжатой жидкости в пар может стать отрицательной. Гильдебранд<sup>28</sup> вывел зависимость  $\Delta E_{ucn}$  от давления. Используя эту работу, Юэлл получает следующую формулу для вычисления вязкости при любой температуре и давлении:

$$\eta = 1,090 \cdot 10^{-2} \frac{M^2 \cdot T^3}{v^{\frac{5}{3}} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v} \cdot e^{\frac{v \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v}{\pi R T}}. \quad (36)$$

Это уравнение было проверено с помощью экспериментальных данных Бриджмена для эфира, причем  $n$  было взято равным 4 и полученные результаты разделены на 2, как было сказано выше. Таким образом, было получено совпадение с опытом до давлений в 7 000 кг/см<sup>2</sup>, в чем Юэлл видит хорошее подтверждение теории.

Как было уже сказано, теория Эйринга-Юэлла подкупает своей общностью, но сравнение теоретических данных с опытными показывает, что механизм, положенный в основание этой теории, требует еще дальнейшей разработки и уточнения. В этой теории существенное значение имеет вопрос о свободном объеме жидкостей, и к ней поэтому можно применить приведенное выше замечание Бернала относительно теорий вязкого течения, построенных на изменении объема.

Кроме того, расчеты по формулам Юэлла в ряде конкретных случаев осложняются тем, что необходимо знать молекулярный вес жидкости. Однако в случае полимеризованных жидкостей и стекол указанный фактор является величиной достаточно неопределенной и это обстоятельство сильно затрудняет вычисления.

Теория Эйринга-Юэлла вызвала ряд работ, посвященных ее применению и разработке. Назовем работу Эйриха и Симба<sup>29</sup>, которые вычисляли по этой теории энергию активации для гомологического ряда жирных кислот в их зависимости от температуры, молекулярного веса и структуры жидкости. Применяя основные положения теории Эйринга, Гварески<sup>30</sup> дал температурную зависимость вязкости несколько иного вида, чем Юэлл. Формулой Эйринга для свободного объема пользовался Гугель<sup>31</sup>, который поставил себе целью вывести уравнение Бачинского из классической кинетической теории и получил пропорциональность между коэффициентом вязкости и свободным объемом  $\left( \eta = \frac{C}{v_f} \right)$ . Отсюда, если считать, что свободный объем равен общему объему минус предельный, получается уравнение Бачинского. Если же вместо  $v_f$  подставить его значение по Эйрингу для плотно упакованных жидкостей, то получится формула вязкости вида:

$$\eta = \frac{C}{\left( \frac{1}{v^3} - D \right)^3}.$$

То, что разные жидкости подчиняются разным уравнениям, Гугель объясняет разницей в структуре и упаковке молекул жидкости.

Критике теории жидкости Эйринга, точнее выводу функции распределения и энтропии плавления по Эйрингу, посвящена работа Мотта и Гэрни<sup>32</sup>, которые, примыкая к основным положениям теории Бернала, рассматривают жидкость как предельное состояние поликристаллического тела, в котором различие между отдельными кристалликами исчезает.

#### ТЕОРИЯ МАК-ЛЕОДА

Мак-Леод<sup>33</sup> в 1923 г. дал полуэмпирическую формулу для температурной зависимости вязкости, отличающуюся от формулы Бачинского<sup>34</sup>, предложенной еще в 1913 г., лишь тем, что свободный объем  $(v - b)$  входит в формулу в некоторой степени  $n$ , характеризующей степень ассоциации жидкости. Формула имела вид:

$$\eta = \frac{C}{(v - b)^n}. \quad (37)$$

Величина  $n$  для неассоциированных жидкостей принимается равной единице, для ассоциированных она значительно больше единицы. Далее Мак-Леодом<sup>35</sup> было показано, что  $C$  пропорционально молекулярному весу жидкости. Так как удобнее иметь в знаменателе показатель  $n$ , равный единице, то Мак-Леод переделывает свою формулу таким образом, что зависимость от степени ассоциации выражает множителем  $a$ , большим единицы и уменьшающимся с повышением температуры. Формула для вязкости принимает тогда вид:

$$\eta = \frac{KM_0 a}{v - b}, \quad (38)$$

где  $M_0$  — обычный молекулярный вес и  $K$  — коэффициент пропорциональности.

Успех теории Андраде, который дал формулу вязкости, содержащую  $v^{\frac{1}{3}}$ , и экспоненциальный множитель, заставил Мак-Леода стремиться получить такое уравнение, куда входил бы экспоненциальный множитель того же типа, что и у Андраде.

Для этого он прежде всего выражает  $v - b$  через внутреннее давление и считает вероятным, что не все молекулы одинаково участвуют во внутреннем давлении, но что оно обусловлено, главным образом, теми молекулами, которые вследствие своих низких скоростей ассоциируют с другими молекулами. Внутреннее давление в этом случае должно быть велико и равняться внутреннему давлению в твердом состоянии. Обозначим его через  $\pi_0$ . Тогда полное внутреннее давление должно равняться произведению  $\pi_0$  на число таких связанных молекул, которое по закону Максвелла должно выражаться показательной функцией от температуры, убывающей с их возрастанием. Так как, кроме того, жидкость одним давлением может быть переведена в твердое состояние, то Мак-Леод предполагает далее, что число этих молекул должно вместе с тем зависеть и от объема. Поэтому для свободного объема Мак-Леод пишет такое выражение:

$$\frac{RT}{v - b} = \pi_0 e^{\frac{C'}{T^2 v}}. \quad (39)$$

Это уравнение содержит три неизвестные постоянные,  $\pi_0$ ,  $C'$  и  $b$ , и имеет форму, которая позволяет решить его только путем приближений. Оно было проверено Мак-Леодом на октане с удовлетворительным результатом.

Далее эффективный молекулярный вес для ассоциированных жидкостей отличен от обычного молекулярного веса, и для него Мак-Леод принимает ту же функциональную зависимость от температуры и объема,

что и для внутреннего давления. Поэтому  $M = M_0 e^{\frac{C''}{T\bar{v}}}$ , где  $M_0$  — обычный молекулярный вес,  $C''$  — постоянная. Подставляя вместо  $M_0$   $\alpha$

в формулу вязкости (38)  $M_0 e^{\frac{C''}{T\bar{v}}}$  и вместо  $v - b$  его значение из уравнения (39), получим:

$$\eta = \frac{KM_0 e^{\frac{C''}{T\bar{v}}} \cdot \pi_0 e^{\frac{C'}{T\bar{v}}}}{RT} = \frac{B \cdot e^{\frac{C}{T\bar{v}}}}{T}, \quad (40)$$

где

$$B = \frac{K \cdot M_0 \pi_0}{R} \text{ и } C = C' + C''.$$

Уравнение (40) показывает, что вязкость прямо пропорциональна внутреннему давлению и эффективному молекулярному весу и обратно пропорциональна абсолютной температуре  $T$ . В том виде, который придан этому уравнению в правой части (40), оно содержит только две постоянные:  $B$  и  $C$ .

Уравнение (40) в виде  $\eta = \frac{KM_0 e^{\frac{C''}{T\bar{v}}}}{v - b}$  Мак-Леод проверил на октане который он хорошо изучил и для которого вычислял  $v - b$ . Эта проверка показала, что формула (40) совпадает с экспериментом не хуже, чем уравнение Андраде. В дальнейшем, комбинируя теорию Андраде со своей, Мак-Леод дает для неассоциированных жидкостей формулу:

$$\frac{\eta v^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{T}} = \frac{B}{v - b}, \quad (41)$$

где  $B$  — постоянная, и для ассоциированных

$$\frac{\eta v^{\frac{1}{3}}}{\sqrt{T}} = \frac{B}{(v - b)^n}. \quad (42)$$

Эти формулы проверялись Мак-Леодом для органических жидкостей, причем совпадение с экспериментом опять-таки получается не хуже, чем у Андраде.

#### ТЕОРИЯ ГУДИВА

Из работ, появившихся в последнее время, представляет интерес работа Гудива<sup>36</sup>, в которой вязкость рассматривается в связи с проблемой тиксотропии. Автор считает, что тиксотропия вещества, под которой он понимает любое изотермическое уменьшение вязкости с возрастанием скорости сдвига, является следствием структуры. Он разли-

чает две составляющие вязкости тиксотропных веществ — ньютониановскую и чисто тиксотропную. Всякое перемешивание или сдвиг вызывает растяжение связей и даже разрыв их, причем получается ряд импульсов, т. е. передача момента от движущегося слоя соседнему. Величина импульса, как показывает Гудив, обратно пропорциональна скорости сдвига, т. е. градиенту скорости, а число импульсов в секунду пропорционально ей. Произведение их, т. е. полная сила, не зависит от скорости сдвига, что характеризует тиксотропное вещество. Если же, однако, энергия, требующаяся для разрыва связи, мала по сравнению с энергией теплового движения  $kT$  или если структура жидкости такова, что сдвиг не может привести к концентрации достаточных сил на связях, то разрушение связей происходит, главным образом, за счет термической энергии. В таком случае процесс подчиняется больцмановской статистике, и вероятность того, что в единицу времени какая-нибудь связь разорвется, выражается следующим равенством:

$$\frac{1}{\tau} = \gamma \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (43)$$

Здесь  $\tau$  — средняя продолжительность существования связи,  $\gamma$  — частота, с которой происходит перераспределение энергии между связью и ее окружением,  $E$  — энергия, необходимая для разрыва связи. Скорость сдвига, зависящая от числа разорванных связей в 1 сек. в  $1 \text{ см}^3$  и от  $\tau$ , содержит, таким образом, экспоненциальный множитель, который входит далее и в выражение для полной силы. В этом случае полная сила уже пропорциональна скорости сдвига, что и наблюдается для ньютониановских жидкостей. Таким образом для ньютониановской жидкости теория Гудива дает экспоненциальную зависимость вязкости от температуры. Характерной особенностью этой теории является то, что главное внимание обращено на характер и крепость связей между частицами и на продолжительность их существования. С этой точки зрения объясняются особенности разных частных случаев. Так, например, в случае коллоидных растворов при небольшой сравнительно вязкости мы имеем дело с тиксотропными веществами. Малая вязкость их объясняется тем, что, хотя связи между частицами достаточно велики, число этих связей в  $1 \text{ см}^3$  невелико и имеется определенная структура энергии сдвига, которая, концентрируясь на этих структурных связях, сравнительно легко разрушит их. В стеклах же, наоборот, имеется достаточно большое число связей с большим запасом энергии, но нет структуры, с помощью которой энергия может концентрироваться. Поэтому стекла, имея значительную вязкость, текут как ньютониановские жидкости. Гудив подкрепляет эти соображения указанием на то, что во многих коллоидных растворах при низких скоростях сдвига наблюдаются увеличение вязкости и уменьшение тиксотропных свойств.

Теория Гудива была затронута в этом обзоре, посвященном теориям вязкого течения обычных жидкостей, только постольку, поскольку в ней имеется вывод формулы вязкости ньютониановской жидкости.

Как видно из этого, может быть, неполного обзора, все теории вязкости, за исключением теории С. Э. Хайкина, приводят к экспоненциальной зависимости вязкости от температуры, что соответствует,

как показывает опыт, реальному положению вещей. Относительно величины энергии активации коренное различие имеется в представлениях Бернал-Уорда-Френкеля и Эйринга-Юэлла, из которых последние считают ее долей теплоты испарения, тогда как первые авторы полагают, что эта величина должна быть порядка теплоты плавления. Приведенные здесь таблицы Уорда показывают, что величина  $B$  очень индивидуальна и зависит от целого ряда факторов. Вопрос о теории вязкого течения еще очень далек от более или менее окончательного разрешения; большое количество произвольных постоянных в формулах, происходящих из разных теорий, не позволяет решительно отбросить те или иные из них на основании экспериментальной проверки. Во всяком случае разрешение проблемы вязкости надо искать на пути решения более общих проблем жидкого состояния и плавления вещества.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. См., например, П. Дебай, Успехи физич. наук, **21**, 126, 1939.
2. Б. В. Бак, Успехи физич. наук, **15**, 1002, 1935.
3. J. Frenkel, Z. Physik, **35**, 652, 1926; Nature, **125**, 585, 1930.
4. С. И. Вавилов, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ., № 3, 345, 1937.
5. J. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, **6**, 339, 1937.
6. Я. И. Френкель, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ., № 3, 287, 1937.
7. К. С. Евстропьев, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ., № 3, 319, 1937.
8. E. Seddon, J. Soc. Glass Techn., **23**, 36, 1939.
9. E. Andrade, Phil. Mag., **17**, 497, 698, 1934.
10. Discussion on Viscosity, Proc. Roy. Soc., A **163**, 1, 1937.
11. С. Э. Хайкин, ЖЭТФ, **6**, 351, 1936.
12. А. Я. Модестов, ЖЭТФ, **7**, 391, 1937.
13. А. А. Леонтьева, Журнал физич. химии, **11**, 310, 1938.
14. J. D. Bernal, Trans. Farad. Soc., **33**, 27, 1937.
15. J. A. Prins, Z. Physik, **56**, 617, 1929.
16. A. G. Ward, Trans. Farad. Soc., **33**, 88, 1937.
17. de Guzman, Ann. Soc. esp. fis. quim., **11**, 313, 1913.
18. М. П. Воларович и Г. Б. Равич, ДАН СССР, **23**, 251, 1939.
19. М. П. Воларович, ДАН СССР, **24**, 938, 1939.
20. A. Leontjewa, Acta Physicochimica URSS (в печати).
21. F. C. Kracer, G. W. Morey and H. E. Merwin, J. Wash. Acad. Sci., **28**, 461, 1938.
22. E. Stanworth, J. Soc. Glass Techn., **21**, 442, 1937.
23. H. Eyring, J. Chem. Phys., **4**, 283, 1936; R. Ewell and H. Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 726, 1937.
24. R. Ewell, J. Appl. Physics, **9**, 252, 1938.
25. H. Eyring and Hirschfelder, J. Phys. Chem., **41**, 249, 1937.
26. М. П. Воларович и А. А. Леонтьева, Журнал физич. химии, **8**, 335, 1936.
27. B. E. Warren and A. Loring, J. Am. Cer. Soc., **18**, 269, 1935.
28. Hildebrand, Solubility, Reinhold Publ. Co, 98, 1936.
29. F. Eirich and R. Simba, J. Chem. Phys., **7**, 116, 1939.
30. P. Guareschi, Acad. Sci. Torino Atti, **74**, 118, 1939.
31. Б. М. Гугель, ЖЭТФ, **7**, 409, 1938.
32. N. F. Mott and K. W. Gurney, Trans. Farad. Soc., **35**, 364, 1939.
33. D. B. McLeod, Trans. Farad. Soc., **19**, 6, 1923.
34. А. И. Бачинский, Временник Общ. им. Леденцова, № 3, 1913.
35. D. B. McLeod, Trans. Farad. Soc., **21**, 151, 1925.
36. C. F. Goodeve, Trans. Farad. Soc., **35**, 342, 1939.