

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКСОВЕЩАНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ**СОВЕЩАНИЕ ПО ЖИДКОМУ СОСТОЯНИЮ
ВЕЩЕСТВА**

С 30 мая по 3 июня 1955 г. в г. Киеве состоялось Второе совещание по жидкому состоянию вещества, созванное Киевским государственным университетом им. Т. Г. Шевченко. В совещании приняло участие значительно большее количество организаций и лиц, чем в первом (май 1953 г.), в связи с чем был охвачен больший круг вопросов, относящихся к выяснению природы жидкого состояния.

В. К. Семенченко выступил с докладом «Фазовые переходы в критической и закритической областях», в котором рассматривается вопрос о существовании фазовых переходов выше критической температуры. Исходя из термодинамических условий равновесия и представлений о физической границе раздела, показано, что ниже критической температуры мы имеем фазовый переход первого рода, выше критической температуры происходит переход, который следует отнести к фазовым переходам второго рода. Критическая точка, или точнее критическая область, является пограничной между двумя областями — областью, в которой наблюдается фазовый переход первого рода, и областью фазовых переходов второго рода.

А. З. Голик в докладе «Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии» показал, что найденные ранее закономерности в расположении кривых температурной зависимости вязкости, сжимаемости, теплоты испарения и др. свойств жидкостей, обладающих сходной структурой (Укр. Хим. Ж. 17, 627 (1951); ДАН УССР, № 1 (1952); ЖФХ 23, 86 (1949)), тесно связаны с периодическим законом Д. И. Менделеева. Докладчик рассмотрел структурно-чувствительные свойства жидких элементов, обладающих в твердом состоянии одинаковыми решеткой и типом связи, и показал, что кривые температурной зависимости вязкости, сжимаемости, теплоты испарения и др. свойств таких элементов располагаются в последовательности, определяемой величиной критической температуры. Была показана связь между перечисленными свойствами и структурой молекулярного поля. Вторая часть доклада А. З. Голика была посвящена анализу результатов исследования физических свойств жидких растворов и их связи с молекулярной структурой последних.

С сообщением «Вязкость и строение растворов спиртов и кислот в ацетоне» выступила Р. Ф. Мочарнюк. Ею были изучены вязкость, плотность, критические температуры и скрытые теплоты испарения растворов нормальных одноатомных спиртов и кислот жирного ряда в аце-

тоне. Показано, что расположение кривых вязкости определяется величиной критической температуры раствора. Изучение вязкости дало возможность оценить порядок величины взаимодействия между разнородными молекулами в спиртово-ацетоновых растворах. Среди кислото-ацетоновых растворов обнаружены так называемые изовязкостные растворы — растворы с равными критическими температурами и совпадающими кривыми температурной зависимости вязкости во всем исследованном интервале температур. На основании вычисления кажущегося молекулярного объема ацетона, растворенного в кислотах и спиртах, делается вывод о более сильном сжатии в кислото-ацетоновых растворах, чем в спиртово-ацетоновых. Исследование теплот испарения дало возможность автору высказать некоторые соображения относительно механизма испарения спиртов и кислот.

С. Д. Равикович сделал доклад по совместной работе с В. Е. Барановским и Ю. И. Шиманским на тему: «Исследование теплот испарения растворов». В докладе был изложен новый метод исследования скрытых теплот испарения чистых жидкостей и дифференциальной теплоты испарения растворов. Принцип метода заключается в компенсации электроэнергией тепла, идущего на испарение жидкости, которое вызывается борбатацией воздуха. В докладе приведены также результаты исследования скрытых теплот испарения двойных жидких растворов различного типа. Установлено, что в случае растворов жидкостей, аналогичных по строению, изотермы линейны, если компоненты раствора обладают близкими значениями поверхностного натяжения. В случае растворов жидкостей различного молекулярного строения вид изотерм приобретает S-образную форму. Для изотерм растворов, компоненты которых сильно взаимодействуют между собой, характерно появление экстремальных точек. Изотермы скрытой теплоты растворов дейтеропроизводных спиртов в их нормальных аналогах, а также растворов D_2O в обычной воде имеют специфический вид, что не позволяет отнести эти растворы к классу простейших физических растворов.

А. Ф. Скрышевский доложил совместную с С. Д. Равиковичем работу: «Рентгенографическое исследование нормальных спиртов». С целью выяснения молекулярной структуры нормальных спиртов была рассчитана функция радиального распределения для метилового, пропилового и бутилового спиртов. Рентгенограммы получены при комнатной температуре в монохроматическом молибденовом излучении. Кривые радиального распределения исследованных спиртов в интервале от 0 до 4 Å имеют два четко выраженных максимума. Первые максимумы изолированы. Для метилового спирта первый максимум отвечает внутримолекулярному расстоянию $r = 1,43$ Å и совпадает с общепринятым значением связи C—O. Второй максимум обусловлен набором межмолекулярных расстояний между OH-группами соседних молекул, равных 2,7 Å. Для пропилового и бутилового спиртов первый максимум на кривой распределения образован в результате наложения двух максимумов, один из которых отвечает расстоянию C—O, равному 1,41 Å. По мере перехода от одного спирта к другому площадь под первым максимумом увеличивается, что объясняется увеличением числа CN_2 -групп. Второй максимум образован в результате наложения максимумов, отвечающих всевозможным внутримолекулярным расстояниям (за исключением C—O = 1,41 Å и C—C = 1,62 Å), а также расстоянию между OH-группами соседних молекул. Координационные числа и средние межмолекулярные расстояния у всех исследованных спиртов оказались одинаковыми; функции радиального распределения метилового, этилового (данные Г. Гарвея), пропилового и бутилового спиртов похожи друг на друга, что является прямым подтверждением сходства молекулярной структуры указанных спиртов.

Г. П. Рошина доложила результаты совместного с М. Н. Даденковой исследования интегральной интенсивности изотропной и анизотропной частей рэлеевского рассеяния света в двойных жидких растворах, предпринятого с целью уточнения связи между интенсивностью рассеянного света и молекулярной структурой раствора. В работе использована классификация растворов, вытекающая из данных рентгенографии, согласно которой в первом приближении растворы можно разделить на молекулярно-смешивающиеся, молекулярно-несмешивающиеся и растворы с химическим взаимодействием компонентов. В качестве объектов исследования выбраны двойные растворы *n*-спиртов (этилового и бутилового) как между собой, так и в растворителях, обладающих отличной от спиртов молекулярной структурой в жидком состоянии (глицерине, ацетоне, бензоле, CCl_4 и диоксане). Исследования проводились в интервале температур от комнатной до температуры кипения. На основании вида изотерм изотропного рассеяния сделаны выводы о смешиваемости или несмешиваемости компонент раствора. Среди исследованных растворов встретились представители всех трёх из вышеуказанных групп растворов. Так, растворы этанола в бутаноле, растворы бутанола в ацетоне и диоксане относятся к молекулярно-смешивающимся растворам. У растворов этанола и бутанола в бензоле и глицерине наблюдается заметное концентрационное рассеяние, которое с повышением температуры уменьшается и при достаточно высоких температурах практически исчезает. Растворы этанола и бутанола в CCl_4 отнесены к растворам с химическим взаимодействием компонентов.

Авторы приходят к выводу, что в основном несмешиваемость компонентов определяется характером межмолекулярного взаимодействия между разнородными частицами раствора и интенсивностью этого взаимодействия.

В докладе М. Ф. Вукса и В. Л. Литвинова «Вращательная подвижность молекул в жидкостях и растворах и определение времени их переориентации» излагаются результаты экспериментального исследования методом резонансного фильтра ориентационной подвижности молекул в жидкой среде и определения времени переориентации молекул в жидкости.

В работе исследовалось рассеяние света на флуктуациях анизотропии, которое проявляется в спектре рассеянного света в виде расширения линии или образования у неё так называемого крыла с монотонно спадающей интенсивностью. Область спектра, более удалённая от центра, обязана своим происхождением вращательным колебаниям молекул, а ближайшая к центру — переориентации анизотропных молекул. Изучение этой ближайшей к центру области крыла может дать ценные сведения о вращательной подвижности молекул в жидкой среде. Были исследованы сероуглерод, бензол, хлорбензол, бромбензол, нитробензол, бензофенон, салол при различных температурах от 20 до 200°С и ряд растворов указанных веществ в CCl_4 , циклогексане и эфире. Исследования показали, что переориентация происходит по релаксационному закону, причём релаксационная теория М. А. Леонтовича правильно передаёт распределение интенсивности в центральной области крыла для бензола и сероуглерода. Для времён релаксации получены величины от 10^{-12} до 10^{-10} сек (при комнатной температуре). При нагревании жидкости время релаксации заметно падает, особенно сильно у вязких жидкостей, где это время велико. Растворение вязких веществ даёт тот же эффект, что и нагревание, а именно сильное уменьшение времени релаксации. По времени релаксации можно судить о характере межмолекулярного взаимодействия в одномолекулярной жидкости или в растворе, о наличии или отсутствии ассоциаций.

Доклад В. М. Чулановского «Инфракрасные спектры поглощения растворов неэлектролитов» основан на работах автора и его сотрудни-

ков М. П. Бурговой и М. Т. Батищевой. Анализ колебательных спектров растворов неэлектролитов в различных растворителях позволяет сделать заключение о различном воздействии растворителя на частоту различных колебаний молекул растворенного вещества. Изменение частоты валентного колебания молекулы, вызванное воздействием соседних молекул, может быть использовано для характеристики прочности возникающих межмолекулярных взаимодействий в растворе и, в частности, для обнаружения ассоциаций различного типа, образованных молекулами жидкой смеси. Основная цель работы — выяснить вопрос о локальности или прочности межмолекулярных связей в разных случаях. Образование ассоциаций с локализованной связью сказывается в появлении новой полосы, смещённой относительно полосы чистого вещества. При изменении концентрации растворов CHCl_3 в CS_2 и CHBr_3 в CCl_4 доказано, что полоса смещается непрерывно — локальной связи нет. В ряде растворов тех же и некоторых других веществ в активных растворителях появляется новая полоса, увеличивающаяся при уменьшении концентрации и не меняющаяся при этом своего положения в спектре — случай ассоциации с локальной связью. Изучение изменений в различных колебаниях позволяет установить в молекулах атомы или группы, определяющие межмолекулярную связь. Работа велась на основном тоне и первых двух обертонах валентного и деформационного колебаний, по-разному характеризующих межмолекулярные взаимодействия. Докладчиком изложен разнообразный экспериментальный материал, позволяющий утверждать, что связи групп $(\text{OH})\dots(\text{OH})$ и $(\text{OH})\dots(\text{OCR})$ сильно отличаются и по величине и по своей природе.

О. Я. Самойлов сделал доклад на тему: «Отрицательная гидратация ионов в водных растворах».

Докладчик отмечает, что гидратацию ионов в водных растворах следует рассматривать не как связывание ионами того или иного числа молекул воды раствора (это только частный случай гидратации), а как действие ионов на тепловое и прежде всего на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды. Это действие характеризуется изменением величины соответствующих потенциальных барьеров (ΔE). Величины E для отдельных ионов могут быть найдены из экспериментальных данных по подвижности ионов в водных растворах и самодиффузии в воде. Для ряда ионов $\Delta E > 0$, для других $\Delta E < 0$ — молекулы воды вблизи таких ионов более подвижны, чем в чистой воде. Это явление названо отрицательной гидратацией.

А. З. Голик свой второй доклад посвятил вопросу о природе «отрицательной» вязкости растворов электролитов. Была изучена молекулярная структура спиртов, а затем плотность и вязкость спиртовых растворов иодистого калия в широком интервале температур и концентраций. Показано, что в одноатомных спиртах наблюдается небольшое сжатие и рост вязкости раствора при увеличении концентрации соли. В растворах иодистого калия в гликоле отсутствовало сжатие и на изотермах вязкости при низких температурах наблюдался весьма слабо выраженный минимум. В растворах иодистого калия в глицерине эффект «отрицательной» вязкости был выражен совершенно отчетливо. Таким образом, было показано, что эффект «отрицательной» вязкости зависит не только от свойств ионов, но и от структуры растворителя.

Л. А. Которленко выступила с сообщением «Вязкость и электропроводность неводных растворов электролитов» по совместной работе с А. В. Орищенко и А. С. Ковнеристой. С целью выяснения связи физических свойств со структурой раствора были изучены вязкость, электропроводность, плотность и критические температуры растворов хлористого лития в нормальных одноатомных спиртах и в изовязкостных растворах спиртов. Найдено, что кривые температурной зависимости

вязкости и плотности расположены тем выше, чем больше концентрация LiCl и чем выше критическая температура растворов (параметр, характеризующий межмолекулярное взаимодействие). Кривые эквивалентной электропроводности располагаются в обратном порядке. Изучение кажущихся молекулярных объёмов LiCl в спиртах указывает на наличие сильного сжатия, обусловленного как межмолекулярным взаимодействием, так и величиной свободного объёма. Использование изовязковых растворов спиртов в качестве растворителей позволило авторам выделить влияние электролита на молекулы растворителей.

И. Г. Михайлов сделал доклад на тему: «Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов». Исследование сжимаемости сильных электролитов позволяет получить важные дополнительные данные о структуре воды и ионных растворов. Докладчиком изложены результаты измерения скорости звука и вычисления сжимаемости 15 водных растворов солей и кислот в широком интервале температур. Концентрационная зависимость скорости звука определяется концентрационной зависимостью коэффициента сжимаемости и плотности. Коэффициент сжимаемости всех растворов уменьшается с увеличением концентрации. Это явление связано с сольватацией ионов. В растворах солей с тяжёлыми ионами плотность раствора увеличивается с концентрацией быстрее, чем уменьшается сжимаемость, что вызывает уменьшение скорости звука при увеличении концентрации. В растворах с лёгкими ионами, наоборот, сжимаемость уменьшается быстрее, чем возрастает плотность раствора, и скорость звука увеличивается. Скорость звука в чистой воде имеет максимум при $t = 70^\circ \text{C}$. Растворённые ионы производят смещение температурного максимума в сторону более низких температур. Таким образом, растворённые ионы изменяют структуру воды в том же направлении, что температура. Смещение температурного максимума скорости звука связано с воздействием сильного поля ионов на структуру чистого растворителя и не связано с явлением сольватации ионов.

И. Г. Полоцкий изложил результаты совместного с З. Л. Ходовым исследования скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости для некоторых жидкостей с различным характером связи (толуол, Н-бутиловый спирт, глицерин, ртуть).

Доклад Е. Г. Швидковского был посвящён влиянию нерастворимых примесей на вязкость металлических жидкостей. Металлические жидкости обычно содержат твёрдые частицы (окислы, нитриды, в сплавах могут присутствовать кристаллы твёрдой фазы). В связи с этим рассматривается вопрос о применимости к расплавленным металлам понятия вязкости в ньютоновском смысле. На основе реологических представлений показано, что практически всегда поглощение энергии при течении металлической жидкости можно характеризовать ньютоновским понятием вязкости. Обсуждение экспериментальных данных относительно вязкости расплавленного алюминия и силумина показывает, что в этом случае влияние нерастворимых примесей (окислов, нитридов) имеет гидродинамическую природу, а величина эффекта может значительно превышать влияние на вязкость алюминия добавления другого компонента — кремния. Однако в других случаях влияние нерастворимых примесей на вязкость расплавленного металла может иметь и гораздо более сложную молекулярную природу. Об этом говорит предкристаллизационное ветвление вязкости при переохлаждении (Вестник МГУ № 9, стр. 63 (1953)), гистерезис вязкости расплавленных металлов (Вестник МГУ, № 5, стр. 159 (1951)) и др. Эти явления связываются с процессом структурной перестройки в жидкой фазе, подготовляющим кристаллизацию (Вестник МГУ, № 12, стр. 43 (1950); № 2, стр. 57 (1954)).

Г. И. Горяга выступил с докладом о механизме явлений переноса в жидкостях. Исходя из общеизвестных представлений о характере теплового движения в жидкостях и основываясь на идеях Я. И. Френкеля, А. И. Бачинского и др., автор приходит к экспоненциальным выражениям для коэффициентов переноса. В этих формулах энергия активации пропорциональна скрытой теплоте испарения и обратно пропорциональна координационному числу. Из полученных докладчиком уравнений вытекают формулы А. И. Бачинского, Андраде, А. С. Предводителева. Приближённые формулы автора находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Н. К. Ракова изложила результаты исследования электропроводности висмута, свинца и олова в твёрдом и жидком состояниях. Показано, что электропроводность, например, монокристаллического висмута определяется, в основном, значениями электропроводности монокристалла в направлении вдоль главной кристаллографической оси и перпендикулярно к ней. Заметное влияние на ход температурной зависимости электропроводности висмута в твёрдом состоянии оказывают нерастворимые примеси. Расплавление висмута при условии небольшого перегрева выше температуры плавления (10°C) не влияет на расположение кристаллографических осей в монокристалле висмута. Вследствие этого, повидимому, в жидком висмуте при незначительном перегреве выше температуры плавления сохраняются следы монокристаллической структуры. Более значительный перегрев (40°C) изменяет исходную ориентацию. Для исследованных металлических жидкостей переход из нормального в переохлаждённое состояние не связан с таким изменением структуры ближнего порядка, которое сказалось бы на характере температурной зависимости электропроводности. Характер температурной зависимости электропроводности в жидких висмуте и олове даёт основание предполагать, что в области $500\text{--}550^\circ\text{C}$ у этих металлов происходят структурные преобразования.

Доклад А. Р. Регеля был посвящён некоторым особенностям температурной зависимости электропроводности жидких металлов второй группы таблицы Д. И. Менделеева. Если для металлов первой группы температурный коэффициент электросопротивления в твёрдом и жидком состоянии одинаков, то у металлов второй группы он в общем мал и закономерно переходит от отрицательных значений у Mg к малым положительным значением Hg.

Ранее автором было высказано предположение, что этот эффект связан с изменением структуры ближнего порядка в расплавах. Нагревание ведёт к разрушению элементов анизотропии в ближнем порядке, имевших место в твёрдой фазе, и, начиная с некоторой высокой температуры сопротивление металлов второй группы, должно быстро возрастать, так как тепловое движение и разрыхление структуры становятся определяющими эффектами в повышении сопротивления. С целью проверки изложенных соображений и экспериментального определения области температур, в которой у Zn и Cd температурный коэффициент сопротивления мал, были выполнены измерения до 1200°C , т. е. выше температуры кипения. Показано, что для Zn и Cd действительно имеет место сильное возрастание температурной зависимости их сопротивления. Причём их температурный коэффициент сопротивления мал в весьма большом интервале температур. Температурная зависимость удельного сопротивления галлия и сурьмы качественно подобна зависимостям для цинка и кадмия, только менее резко выражена. Приведённые примеры иллюстрируют связь электрического сопротивления жидких металлов с изменениями их структуры. Наблюдаемая температурная зависимость электрического сопротивления хорошо согласуется с результатами А. З. Голика, связавшего структурные изменения жидких металлов второй группы с их вязкостью.

Б. В. Дерягин выступил с докладом «Влияние растворённых веществ на вязкость и свойства граничных фаз» по совместной работе с В. В. Карасёвым.

Докладчик детально описал усовершенствования, внесённые в ранее разработанный «метод сдувания», которые позволили производить измерения толщины плёнки жидкости во время самого процесса сдувания, и изложил также результаты исследования чистых жидкостей и растворов. В ряде случаев на графиках, изображающих профиль скоростей в сдуваемой плёнке раствора, наблюдаются существенные отклонения от прямой линии, характерной для чистого вазелинового масла. Эти отклонения встречаются на сравнительно больших расстояниях от твёрдой стенки, иногда достигающих 10^{-5} см. В настоящее время ещё трудно дать исчерпывающее объяснение всем наблюдаемым явлениям, однако из приведённых данных видно, что твёрдая стенка способна вызывать изменения вязкости прилегающих слоёв жидкости. Повидимому, эти изменения вызываются той или иной ориентацией молекул жидкости.

В. А. Кизель сообщил о результатах изучения структуры поверхности жидкости методом измерения по степени эллиптичности поляризации отражённого от поверхности света. Этот эффект обусловлен существованием поверхностного слоя, отличающегося по свойствам от жидкости в объёме. Автором разработана методика измерения величины ρ и зависимости её от температуры. Измерена величина ρ на открытой поверхности для 60 жидкостей; при этом установлено закономерное изменение величины ρ в гомологических рядах. Показано, что эффект определяется индивидуальными свойствами жидкости. Установлена сильная зависимость ρ от температуры. При приближении к точке затвердевания наблюдается во всех случаях скачкообразное увеличение ρ . Доказывается связь этого явления с ходом кристаллизации жидкости. Вдали от точки затвердевания для жидкостей с анизотропными молекулами наблюдается уменьшение величины ρ с ростом температуры. Крутизна спада связывается с параметром корреляции ориентации молекул, на основании чего автор считает ориентацию молекул в поверхностном слое одной из причин возникновения исследуемого эффекта. Наличие у жидкостей с изотропными молекулами значительной эллиптичности, не зависящей от температуры, вдали от точки затвердевания указывает на наличие и других причин этого эффекта.

А. Е. Луцкий сделал доклад на тему: «Молекулярные постоянные и температура кипения жидкостей». В докладе излагается метод установления связи между свойствами макротел и составляющих их микрочастиц. Метод иллюстрируется на исследовании температур кипения жидкостей. Показано, что температура кипения не зависит от массы и размера молекул, однако она пропорциональна поляризуемости молекул, как правило, в степени $1/2$ и линейно изменяется с ростом дипольного момента молекул. Для большого числа макротел с одинаковой формой молекул:

$$(T_K)_{p\phi} = \alpha^{1/2} (\text{const} + \text{const } \mu),$$

где T_K — температура кипения, p — давление, ϕ — форма, α — поляризуемость, μ — дипольный момент. Рассматривается влияние формы молекул на T_K . Эти закономерности позволяют объяснить характер изменения T_K в различных рядах химических соединений, а также элементов (нулевой и седьмой групп).

С докладом «О непрерывности свойства жидкостей в переохлаждённом состоянии» выступил С. С. Уразовский. Докладчик показал, что ряд тщательно изученных физических свойств переохлаждённых молекулярных

жидкостей, таких как вязкость, теплоёмкость и др., обнаруживают резкие изменения при определённых температурах (например, при температуре кристаллизации). В то же время в поведении плотности и некоторых других физических свойств не удаётся обнаружить каких-либо особенностей при тех же температурах. По мнению докладчика, объяснение полученных результатам следует искать в скачкообразном изменении ближнего порядка в указанных температурных точках.

Участники Совещания одобрили общий план и направления проводимых исследований и высказали пожелание усилить координацию работ по изучению жидкого состояния, а также расширить как экспериментальные, так и теоретические исследования чистых жидкостей и жидких растворов. Принято решение об издании трудов Совещания. Следующее Всесоюзное совещание по жидкому состоянию вещества намечено на 1957 г.

Г. П. Рощина, Н. А. Рындич, Ю. И. Шиманский.
