СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТИ

Б. В. Бак, Томск

1. Введение

До сих пор теория еще не вскрыла истинного механизма вязкости жидкостей. Наряду с другими вопросами—такими, например, как удельная теплоемкость, удельный объем и их температурный ход, вязкость и ее зависимость от температуры—представляют собой неразрешенный еще участок общей проблемы, которую можно назвать проблемой жидкого состояния.

Промежуточное положение, занимаемое жидкостью между твердым и газообразным состояниями, теория которых разработана значительно лучше, допускает, вообще говоря, подход к жидкому состоянию с двух сторон: от твердого тела и от газа. То обстоятельство, что переход от жидкого состояния к газообразному совершается непрерывно, тогда как переход из твердого в жидкое состояние связан с внезапным „обвалом" решетки, разрыхление которой с ростом температуры очень ничтожно и становится катастрофическим в точке плавления, заставляет, как будто, склониться к тому, что жидкость должна ближе стоять к газообразному агрегатному состоянию, чем к твердому. Перенесение представлений кинетической теории газов на жидкость для объяснения тех или иных ее свойств и хорошее согласие с экспериментальными данными*, получаемое в результате этого перенесения, также заставляют принять наличие чрезвычайно тесной связи между обоими этими состояниями и, естественно пытаться найти правильный подход к жидкости, идя от газа.

С другой стороны, кажется несомненным, что междумолекулярные силы в твердом и жидком состоянии не могут слишком сильно отличаться друг от друга, о чем свидетельствует, например, теория плавления Линдемана[1]. Плотность жидкости также мало отличается от плотности твердого тела, и чрезвычайно существенное для кинетической теории газов представление свободного пути по сути не существует для жидкостей; большие расстояния между молекулами газа разрешают пренебрегать междумолекулярными силами, интенсивные поля которых совершенно меняют движения частиц жидкости. Эти же силы приводят к образованию внутри жидкости

* См. например, рассматриваемую ниже работу Гольдгаммера

молекулярных группировок, придающих жидкости квазикристаллический характер. Различие от твердого тела здесь можно видеть лишь в неустойчивости этих группировок как в смысле их общего числа, так и в смысле размера каждой такой группы. Наличие подобных группировок было показано, например, Стюартом[2] посредством дифракции рентгеновских лучей.

Все эти обстоятельства допускают подход к жидкости от твердого состояния с переносом на жидкость обычных для твердых тел представлений о молекулярном состоянии (например колебания частиц около положения равновесия, междумолекулярные силы и т. д.).

Наличие этих двух противоположных, но принципиально возможных путей к пониманию жидкого состояния нашло себе отражение и в попытках разрешения проблемы вязкости. Существенное различие между вязкостью жидкостей и газов, заключающееся в противоположном ходе температурного изменения вязкости, заставляет предполагать и принципиально различные механизмы этого явления для обоих состояний; однако возможность перенесения представлений кинетической теории газов с учетом, конечно, особенности жидкого состояния все же не исключается.

На вязкость жидкости, так же, впрочем, как и на другие ее свойства, чрезвычайно существенно влияние ассоциации молекул. Жидкости, обладающие сильно ассоциированными молекулами, не подчиняются, обычно, количественным закономерностям, справделивым для неассоциированных жидкостей. Так например, из экспериментальных данных, по которым Бачинский вывел свою известную формулу вязкости, видно, что отклонение от прямолинейности в системе, координаты которой — удельный объем и текучесть, присуще, например, воде и спиртам, о которых хорошо известно, что они — сильно ассоциированные жидкости.

Чрезвычайно интересным представляется тот факт, что некоторые ассоциированные жидкости все же удовлетворяют количественным закономерностям, вытекающим из тех или иных теорий вязкости, тогда как другие, ассоциированные же жидкости, этим закономерностям не отвечают. Это заставляет задуматься над самой природой ассоциации и в частности над расположением диполей внутри ассоциированных молекул, а также над изменением степени ассоциации в интервале температур, отвечающем существованию жидкой фазы.

Совершенно естественно, что теория, сумеющая правильно, в хорошем согласии с экспериментом дать количественное выражение для изменения вязкости с температурой и давлением как для неассоциированных, так и для ассоциированных жидкостей, на основе какого-либо представления о механизме этого явления неизбежно окажется существенным, если не решающим фактором в понимании жидкого состояния вообще.

Литература этого вопроса обогатилась за последние несколько лет рядом работ, в которых предлагаются теории вязкости, дающие качественную и количественную картину этого явления в более

или менее хорошем согласии с экспериментальными данными. Сюда относятся в первую очередь работы Герцога и Кудара [3], Андраде [4], а также работа А. Гольдгаммера [5]. Кроме того, известный интерес представляют работы М. Уоллер [6], указывающие на связь между структурой молекул и вязкостью, хотя к ним вслед за Ф. Майлсом [7] нужно подойти весьма критически.

Обзор всего этого материала и является целью настоящей статьи.

2. Теория Герцога и Кудара [3]

Из всех существующих математических выражений для величины коэфициента внутреннего трения и его температурного хода наилучшее совпадение с экспериментальными данными дает эмпирическая формула Бачинского

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}, \tag{1}$$

где η — коэфициент внутреннего трения, v — удельный объем, а c и ω — характерные для жидкости постоянные. При этом ω представляет собой удельный объем, занимаемый молекулами при переходе в твердое состояние (тогда $v = \omega$ и $\eta = \infty$), т. е. является величиной, пропорциональной собственному объему молекул и равной для многих веществ $\omega = 0{,}31\, v_{\text{крит}} = b$ уравнения Вандер-Ваальса. Вторая постоянная c равна по Бачинскому $3{,}58 \cdot 10^{-5} \frac{T_k^{\frac{1}{2}} v_k^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{6}}}$.

Разность $v - \omega$ представляет собой „пустой“ объем.

Строго говоря, собственный объем молекул жидкости с повышением температуры должен убывать, так как большая кинетическая энергия сталкивающихся молекул должна приводить к более глубокому проникновению одной молекулы в сферу другой. Таким образом рост $v - \omega$ с температурой должен происходить быстрее, чем наблюдаемое на опыте увеличение удельного объема. С другой стороны, и постоянная c в числителе формулы (1), написанная в виде

$$c = 3{,}58 \cdot 10^{-5} \frac{v^{\frac{1}{3}} T^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{6}}},$$

т. е. без индекса k, отвечающего критическим значениям, тож должна увеличиваться с ростом температуры. Хорошее согласи формулы (1) (в которой температура и объем относятся к крити ческой точке и ω также принята постоянной) с экспериментальны данными приводит к выводу, что рост числителя компенсирует добавочным ростом знаменателя за счет температурного хода в результате чего изменение коэфициента внутреннего трен с температурой оказывается зависящим только от наблюдаемс изменения удельного объема.

Если в уравнение Бачинского подставить предложенные Лоренцом отношения

$$\frac{T_k}{T_e} = 2{,}273 \text{ и } \frac{v_k}{v_e} = 3{,}120,$$

где индексы k и e относятся соответственно к критической точке и точке плавления, то формула Бачинского может быть переписана так:

$$\eta = \frac{1}{v-\omega} \cdot 7{,}90 \cdot 10^{-5} \frac{T_e^{\frac{1}{2}} v_e^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{6}}}. \tag{2}$$

Формула диффузии Эйнштейна

$$\eta = \frac{kT}{4\pi r D} \tag{3}$$

дает хорошее согласие с опытом только для случая одноатомных в жидком состоянии частиц. В формуле (3) D — коэфициент диффузии, r — радиус частицы, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура.

Рядом преобразований формула (3) может быть сведена к

$$\eta = \frac{1}{v-\omega} \cdot 4{,}18 \cdot 10^{-5} \frac{T_e^{\frac{1}{2}} v_e^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{6}}}. \tag{4}$$

Из сравнения формул (3) и (4) видно, что они отличаются на числовой множитель, близкий к 2, и что, таким образом, формула Эйнштейна может применяться и для передачи температурного хода вязкости многоатомных молекул, но в этом случае правая часть формулы должна быть исправлена на этот множитель.

Чего же не учитывает формула Эйнштейна, что является характерным именно для многоатомных молекул?

Авторы теории считают, что это расхождение может быть приписано тому обстоятельству, что в случае жидкостей, содержащих многоатомные молекулы, имеет место не только перемещение молекул, но и вращение их около каких-то осей, положение которых зависит от пространственного расположения атомов внутри молекулы, т. е. от ее структуры. Естественно, что такое вращение не может иметь место у одноатомных частиц, где формула (4) и оказывается справедливой.

Сущность теории, таким образом, сводится к учету тех сил, которыми вызывается это дополнительное вращение молекул, и количественной передачи тех изменений, которые вносятся этим обстоятельством в вязкость жидкостей.

Так как средняя энергия перемещения равна $^3/_2\ kT$, тогда как для вращения, которому соответствуют две степени свободы, она составляет kT, то затраченная тем или иным путем энергия будет превращаться в энергию перемещения и вращения в отношении $^3/_2$.

Скорости u, вызванной затраченной энергией будет соответствовать кинетическая энергия $\frac{mu^2}{2}$, и добавочная энергия вращения будет

$$\frac{\theta\alpha^2}{2} = \frac{2}{3}\frac{mu^2}{2} = \frac{mu^2}{3}, \tag{5}$$

где θ — момент инерции и α — угловая скорость.

Для этого вращения должен действовать момент, осуществляемый парой сил, так что по гидродинамическим данным должно быть справедливо

$$2rK = 8\pi\eta r^3\alpha,$$

где r — радиус частицы.

Отсюда

$$K = 4\pi\eta r^2\alpha.$$

Для шара с равномерным распределением плотностей момент инерции

$$\theta = \frac{2}{5}mr^2,$$

так что, приняв для молекул шаровую форму и подставив только что полученное значение θ в формулу (5), получим

$$\alpha = \sqrt{\frac{5}{3}}\frac{u}{r},$$

откуда

$$K = 5{,}16\,\pi\eta ru. \tag{6}$$

Сравнение выражения (6) для силы, вызывающей вращение молекул, с формулой Стокса

$$K = 6\,\pi\eta ru \tag{7}$$

для силы, обусловливающей перемещение молекул, показывает, что эти силы почти равны друг другу, отличаясь на очень небольшой числовой множитель.

Таким образом сила, вызывающая движение молекул жидкости, для случая многоатомных молекул должна быть почти в два раза больше, чем для случая одноатомных молекул, где не наступает вращения.

Этим обстоятельством и можно объяснить неприменимость формулы Эйнштейна для многоатомных молекул.

Если числовой коэфициент формулы (4) умножить на полученное из (6) и (7) отношение $\frac{11{,}16}{6} = 1{,}86$, то получится 7,77, что очень мало отличается от 7,90 — коэфициента эмпирической формулы Бачинского (2).

Таким образом из этой теории вытекает, что эмпирически определяемый коэфициент внутреннего трения представляет собой сумму двух компонент — трансляционной и ротационной

$$\eta_{\text{эмп}} = \eta_{\text{пер}} + \eta_{\text{вр}} = \eta_{\text{пер}}\left(1 + \frac{\eta_{\text{вр}}}{\eta_{\text{пер}}}\right). \tag{8}$$

Компонента $\eta_{пер}$ достаточно хорошо передается формулами, не учитывающими вращения молекул, а отношение $\frac{\eta_{вр}}{\eta_{пер}}$ может быть выражено отношением соответствующих сил, так что

$$\frac{\eta_{вр}}{\eta_{пер}} = \frac{K_{вр}}{K_{пер}}.$$

$K_{пер}$ может быть получена из скорости частиц относительно среды. Подставив значение этой относительной скорости $\frac{du_x}{dz} r$ в формулу (7), получим

$$K_{пер} = 6\pi\eta r^2 \frac{du_x}{dz}. \qquad (9)$$

$K_{вр}$ может быть определена из импульса вращения с учетом строения молекулы. Если считать, что молекулы при этом вращении не деформируются, то можно рассматривать только тангенциальную компоненту момента вращения без радиальной. Тогда $K_{вр}$ как алгебраическая сумма всех тангенциальных сил вращения будет равна

$$K_{вр} = \dot{\alpha} \sum m_i r_i^2,$$

где $\dot{\alpha}$ — угловое ускорение, а r_i — расстояние точек массы m_i от оси вращения.

Момент вращения

$$M = \dot{\alpha} \sum m_i r_i,$$

где $\sum$ обозначает момент инерции.

Так как

$$M = \delta K_{вр},$$

где δ — плечо, то

$$\delta = \frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i} = \frac{\tau^2}{s}.$$

Здесь $\tau = \frac{\sum m_i r_i^2}{\sum m_i r_i}$ есть радиус инерции, а $s = \frac{\sum m_i r_i}{\sum m_i}$.

Здесь можно ограничиться разбором применения выше приведенных рассуждений для случая шарового распределения масс в молекуле.

Если ось x отвечает направлению потока, а ось z градиенту скорости, то вращение материальной точки молекулы P будет происходить около оси y. Скорость этой материальной точки в направлении оси x будет

$$p \frac{du_x}{dz} \sin^2 \varepsilon.$$

С другой стороны, эта же скорость должна равняться $\frac{pu}{\sin \varepsilon}$,

откуда

$$u = \frac{du_x}{dz} \sin^2 \varepsilon.$$

Угловая скорость α получится из среднего значения тангенциальных компонент

$$\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{du_x}{dz} \sin^2 \varepsilon d\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{du_x}{dz}.$$

Тогда гидродинамический момент вращения, равный $7\pi\eta r^3\alpha$, будет

$$M = 4\pi\eta r^3 \frac{du_x}{dz}.$$

Если считать, что вся масса распределена на шаровой поверхности радиуса ρ, то будут справедливы равенства

$$\tau^2 = \frac{2}{3}\rho^2 \quad \text{и} \quad s = \frac{\pi}{4}\rho,$$

откуда

$$K_{\text{вр}} = \frac{M}{\delta} = \frac{3}{2}\pi^2\eta r^2 \frac{r}{\rho} \frac{du_x}{dz}, \tag{10}$$

и из деления (10) на (9) получим

$$\frac{K_{\text{вр}}}{K_{\text{пер}}} = \frac{\pi}{4} \frac{r}{\rho}.$$

Для вязкости жидкостей с шаровым распределением масс выводится, таким образом, формула

$$\eta = \eta_{\text{пер}} \left(1 + \frac{\pi}{4} \frac{r}{\rho}\right). \tag{11}$$

Для жидкостей с одноатомными молекулами множитель в скобках отсутствует.

Аналогичными расчетами с учетом возможных осей вращения могут быть получены выражения и для молекул другой формы. Так например, для гантельных молекул получается выражение

$$\eta = \eta_{\text{пер}} \left(1 + \frac{8}{9} \frac{r}{\rho}\right),$$

где ρ обозначает половину междуядерного расстояния.

Теория эта не учитывает влияния на вязкость дипольного момента молекул и, как указывают авторы, применима для недипольных жидкостей. Влияние же дипольности может выражаться не только в образовании ассоциированных агрегатов, но и в определенной ориентации молекул друг относительно друга. Оба эти фактора, несомненно, влияют на внутреннее трение.

Интересно то обстоятельство, что расчет коэфициента вязкости по приведенным формулам для некоторых дипольных жидкостей дает хорошее согласие с экспериментом. Так как это справедливо только для некоторых ассоциированных жидкостей, авторы

предполагают, что в этих случаях имеет, очевидно, место образование бимолекулярных групп. Тогда дипольные моменты каждой половинки такой двойной молекулы могут быть направлены антипараллельно, и, если пренебречь дипольным действием соседних молекул, общий дипольный момент может оказаться равным нулю. Если же частицы жидкости расположены достаточно плотно, пренебрегать влиянием соседних молекул уже нельзя, и тогда антипараллельность диполей в двойных молекулах будет нарушаться, приводя к отличному от нуля дипольному моменту.

В последнем случае, очевидно, нельзя ожидать согласия между рассчитанными по формулам и экспериментальными значениями.

Такого же расхождения можно ожидать для случая жидких металлов и расплавленных электролитов. Авторы считают, что жидкие металлы либо одноатомны либо состоят из молекул, не представляющих собой достаточно прочных соединений атомов, так что вращения не возникает. То же относится и к расплавленным электролитам, где можно считать, что ионная пара не образует прочного соединения. Однако значение молекулярного веса в формуле вязкости должно быть принято равным таковому в жидком состоянии, т. е. для Pb, например, атомный вес должен быть учетверен, для Bi — удвоен и т. д. В случае расплавленных солей должен приниматься вес ионной пары.

Исходя из этих соображений, можно все жидкости разделить на четыре типа: к первому будут относиться непроводящие одноатомные жидкости; сюда, очевидно, должна быть применима формула Эйнштейна; ко второму типу относятся недипольные многоатомные жидкости; здесь формула Эйнштейна должна умножаться в правой части на множитель ~ 2; к третьему типу — дипольные жидкости и расплавленные электролиты и к четвертому — жидкие металлы. В обоих последних случаях применима формула для невращающихся молекул с учетом молекулярного веса в жидком состоянии.

Нам кажется интересным остановиться на одном обстоятельстве, о котором ничего не говорят авторы, но которое логически вытекает из всего вышесказанного.

Если формула Эйнштейна хорошо передает изменение коэфициента внутреннего трения для невращающихся молекул, причем в величину постоянной c входит коэфициент 4,18, то вполне естественно заключить, что формула Бачинского с коэфициентом 7,90 для c не должна давать согласия с экспериментом именно для жидкостей с одноатомными частицами. Для них угол наклона в осях $\frac{1}{\eta}$ и v (формула Бачинского может быть переписана так: $v = \omega + \frac{c}{\eta}$) должен быть иной, чем это вытекает из формулы Бачинского. В упомянутой статье Бачинского все приводимые экспериментальные результаты относятся к многоатомным жидкостям, и единственный случай одноатомной жидкости — случай ртути — обнаруживает отклонение от прямолинейной зависимости.

Существенное различие в смысле упомянутой теории между ассоциацией многоатомных молекул и ассоциацией одноатомных состоит в том, что если не говорить об изменении объема, в первом случае условия вращения молекул только нарушаются, тогда как во втором случае это вращение впервые возникает.

Самый факт ассоциации многоатомных молекул не вносит еще никакого существенного изменения в температурный ход зависимости текучести от удельного объема. Действительно, например, уксусная кислота, для которой многие авторы принимают бимолекулярную ассоциацию, причем можно считать, что связь в этих парах настолько прочная, что в интервале температур, отвечающих жидкой фазе, степень ассоциации существенно не меняется, обнаруживает очень хорошую прямую линию в упомянутой координатной системе[8]. Таким образом не самый факт ассоциации, а изменение ее с температурой вызывает отклонение от прямолинейной зависимости $\frac{1}{\eta}$ от v для ассоциированных жидкостей.

Распад ассоциированных многоатомных молекул не должен, очевидно, вызывать заметного изменения числового коэфициента при c, так как и у ассоциированных и у неассоциированных молекул имеет место в этом случае вращение. Вогнутость кривой к оси текучести может быть объяснена различным температурным ходом удельного и собственного объемов. Для всех жидкостей объем ассоциированного агрегата меньше суммы объемов входящих в него частиц. С увеличением температуры растет удельный объем v и вследствие распада ассоциированных молекул растет и ω. При более низких температурах разность $v - \omega$ будет расти медленнее, чем при более высоких, где рост ω замедляется вследствие уменьшения степени ассоциации. Этот ускоренный рост $v - \omega$ приводит к относительно более быстрому росту текучести, и кривые оказываются вогнутыми к оси абсцисс.

Для воды, аномалия которой, как обычно считают, в том и состоит, что объем ассоциированного агрегата больше суммы объемов составных частиц, надо ожидать противоположного хода кривой, что и наблюдается на опыте[8].

Подобным же образом может быть объяснено аномальное поведение вязкости воды с изменением давления. Вода представляет собой единственную жидкость, вязкость которой с увеличением давления падает[9]. Это имеет место при температурах до 30°C и давлениях до 1 000 *am*. При 30 примерно градусах вязкость воды до давления в 400 *am* не меняет своего значения, и, наконец, выше 30° вязкость обнаруживает нормальное поведение, т. е. неуклонный рост с давлением. Применяя тот же метод рассуждений, можно заключить, что с увеличением давления при низких температурах уменьшается объем v, но еще больше по абсолютной величине уменьшается ω вследствие распада ассоциированных молекул, который при низких температурах довольно значителен. Это вызывает рост $v - \omega$ (несмотря на падение v), и η падает. При 30° уменьшение v как раз равно уменьшению ω с давлением, так как

нагревание воды до 30° привело к частичному распаду ассоциированных молекул, благодаря чему уменьшение ω с давлением уже меньше. Наконец, при еще более высоких температурах изменение ω с давлением незначительно, и увеличение η происходит за счет уменьшения v.

В упомянутом выше случае ртути ассоциация должна по смыслу теории приводить к появлению нового фактора — вращения молекул. Благодаря этому числовой коэфициент при c, а значит и угол наклона должен увеличиваться с уменьшением температуры, т. е. кривая должна быть вогнута к оси текучести, а у Бачинского она выпукла к этой оси. Нужно считать, что либо неправильны экспериментальные данные, которыми пользовался Бачинский (на это есть ряд указаний), либо при низких температурах появляется какой-то новый фактор, перекрывающий влияние ассоциации и вызывающий искривление прямой в противоположную сторону. Авторы же считают, что это отклонение может быть приписано ассоциации, хотя все вышеприведенные рассуждения об изменении угла наклона непосредственно вытекают из их теории.

3. Теория Андраде[4]

Основываясь на противоположном температурном ходе вязкости жидкостей и газов, а также на многочисленных неудачных попытках объяснить механизм внутреннего трения перенесением на жидкость представлений кинетической теории газов, автор приходит к выводу, что проблема вязкости, так же как и проблема жидкого состояния вообще, будет вероятнее всего разрешена с точки зрения твердого состояния. В том, что расстояние между частицами мало отличается в твердом и жидком состоянии, что и там и тут молекулы находятся в поле значительных междумолекулярных сил, что жидкости, особенно при низких температурах, близких к температуре замерзания, имеют квазикристаллическое строение, автор видит основания для этого утверждения.

Одной из основных предпосылок теории является передача количества движения от слоя к слою, но в отличие от газов переход молекул из одного слоя в другой отсутствует, а есть лишь временное соединение молекул на границе слоев, так что можно в первом приближении считать, что молекулы остаются в своих слоях, но положение равновесия колеблющихся молекул слабо сдвигается. То, что сдвиг этот действительно мал, можно заключить из малой скорости диффузии в жидкостях.

Второй основной предпосылкой теории является предположение, что частота колебаний молекул около положения равновесия для жидкости мало отличается от частоты такого колебания для твердого состояния. Оба эти состояния отличаются друг от друга не частотой колебаний, а амплитудой. Амплитуда колебаний в твердом состоянии мала по сравнению с расстояниями между частицами, тогда как у жидкости она настолько велика, что столкновение происходит при каждом крайнем отклонении. Кроме того,

положение равновесия, которое в твердом состоянии фиксировано, в жидком слегка сдвигается. Теория, однако, принимает, что колебание частиц около сдвигающегося положения равновесия не отличается по частоте от колебания в случае неподвижного.

Третья основная предпосылка заключается в необходимости допущения некоторой потенциальной энергии для передачи количеств движения при столкновении. В этом случае, очевидно, число молекул с данной потенциальной энергией будет определяться законом экспоненциального распределения Больцмана, и число случаев, благоприятствующих передаче количества движения, будет убывать с ростом температуры.

Временное комбинирование молекул на границе слоев связано с ориентацией молекул друг относительно друга, причем эта ориентация должна, очевидно, нарушаться тепловыми колебаниями. Таким образом понижение температуры будет благоприятствовать этой ориентации.

Местные электростатические поля, которые также предполагаются существующими в жидкости, можно считать направленными так, что они тоже благоприятствуют ориентации молекул. Квазикристаллический характер жидкости, особенно при низких температурах, может как раз объясняться наличием небольших групп молекул, образовавшихся вследствие этой тенденции к ориентации. Можно считать, что большая часть объема жидкости занята этими группировками, число которых, так же как и размеры каждой, все время меняется в жидкости и зависит, вообще говоря, от потенциальной энергии. Рост температуры нарушает тенденцию к группировке молекул, так как тепловые колебания влияют на степень ориентации молекул.

То, что можно как первое приближение принять молекулы остающимися в своем слое, может быть показано на случае жидкого свинца, самодиффузия которого может наблюдаться благодаря наличию в нем „отмеченных" молекул радиоактивного изотопа тория B. Коэфициент диффузии D в этом случае равен 2,4 $см^2$/день.

Так как

$$\frac{\overline{x^2}}{\tau} = 2D,$$

где $\overline{x^2}$ — среднее значение квадрата перемещения за время τ, то

$$2D = \frac{4{,}4}{86\,400}\ \frac{см^2}{сек} = 5{,}1 \cdot 10^{-5}\ \frac{см^2}{сек}.$$

Среднее расстояние между частицами может быть получено для свинца из

$$\bar{x} = \sqrt[3]{\frac{M}{Nd}} = 3{,}1 \cdot 10^{-8},$$

где M — атомный вес, d — плотность и N — число Авогадро.

Тогда время τ, необходимое для прохождения этого расстояния, будет

$$\tau = \frac{\bar{x}^2}{2D} = 1{,}89 \cdot 10^{-11}.$$

На основании второй основной предпосылки можно для частоты колебаний молекул жидкости принять значение ее для твердого состояния, которое для разбираемого случая свинца равно $2 \cdot 10^{12}$, что может быть установлено различными методами [10]. Для времени между двумя столкновениями, учитывая, что они происходят при каждом крайнем отклонении, можно получить значение $2{,}5 \cdot 10^{-13}$сек. За время $\tau = 1{,}89 \cdot 10^{-11}$ происходит, следовательно, 76 столкновений.

Такое большое число столкновений, происходящее за время, необходимое для перемещения положения равновесия на расстояние, равное расстоянию между слоями, позволяет считать, что молекулы остаются в своем слое.

Если предположить, что перемещение молекул имеет место по n одинаковым путям неизвестной длины l в любом направлении, то с некоторым известным значением средней скорости такого перемещения $\bar{v}$ число n за время τ на расстоянии x, равном расстоянию между частицами, может быть найдено. Положив

$$\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT,$$

где $\bar{v}^2$ — среднее значение v^2, получим

$$\bar{v} = \frac{2}{\pi}\sqrt{\bar{v}^2} = \frac{4}{\pi}\sqrt{\frac{3}{2}}\sqrt{\frac{kT}{m}}.$$

Для большого числа последовательных путей l в любом направлении в трехмерном пространстве вероятность того, что конец n-ого пути лежит между r и $r + dr$, определяется теоремой Рэлея

$$\Phi r dr = 3\sqrt{\frac{6}{\pi}}\,\frac{n^{\frac{3}{2}}}{l^3}\, e^{-\frac{r^2}{\frac{2}{3}nl^2}} r^2 dr.$$

Считая $nl = d = \bar{v}\tau$, получим

$$\Phi r = 3\sqrt{\frac{6}{\pi}}\,\frac{n^{\frac{3}{2}}}{d^3}\, e^{-\frac{3r^2 n}{2d^2}} r^2.$$

Выбрав n так, чтобы вероятность прохождения молекулой расстояния x была бы наибольшей, получим

$$\frac{d\Phi r}{dn} = 0$$

и

$$n = \left(\frac{d}{r}\right)^2.$$

Так как для свинца $r = 3{,}1 \cdot 10^{-8}$ *см*, $\tau = 1{,}89 \cdot 10^{-11}$, то, взяв $T = 616°$, получим

$$d = v\tau = 2{,}95 \cdot 10^{-8},$$

откуда

$$n = \left(\frac{d}{r}\right)^2 = 90.$$

Другой метод расчета числа путей приводит к величине того же порядка, как и первый.

Таким образом можно считать, что молекулы остаются в своем слое, и временное их соединение на границе слоев не превышает промежутка времени, необходимого для передачи количества движения. Вязкость обусловливается переносом количества движения от слоя к слою.

Если σ — расстояние между центрами молекул, число которых в единице объема равно n, то

$$\sigma = n^{-\frac{1}{3}}; \quad \rho = n^{\frac{2}{3}} = \frac{1}{\sigma^2},$$

где ρ — число молекул на единицу поверхности.

Передача количества движения единице поверхности в единицу времени будет

$$\frac{4}{3}\,\frac{1}{\sigma^2}\,\nu m \frac{dv}{dz}\,\sigma = \eta \frac{dv}{dz}$$

или

$$\eta = \frac{4}{3}\,\nu \frac{m}{\sigma},$$

где ν — частота колебаний.

Согласно одному из основных положений теории примем для частоты величину, даваемую для твердого тела формулой Линдемана

$$\nu = c \sqrt{\frac{T_{\text{зам}}}{A V_A^{\frac{2}{3}}}},$$

где A — атомный вес и V_A — объем при температуре замерзания. Подставив для σ значение $\left(\frac{V_A}{N}\right)^{\frac{1}{3}}$ и для m значение $\frac{A}{N}$, получим для вязкости вблизи точки плавления

$$\eta = \frac{4}{3}\, c\, \frac{(AT_{\text{зам}})^{\frac{1}{2}}}{(NV_A)^{\frac{2}{3}}},$$

а подставив значение c и N,

$$\eta = 5{,}1 \cdot 10^{-4}\, \frac{(AT_{\text{зам}})^{\frac{1}{2}}}{(V_A)^{\frac{2}{3}}}. \qquad (12)$$

Формула (12) должна быть справедлива для вязкости вблизи точки плавления. Сравнение значений, полученных по этой формуле, с экспериментальными данными показывает более или менее хорошее совпадение как в случае металлов (ртуть, свинец, олово, медь), так и в случае многоатомных сжиженных газов (галоиды, кислород, водород).

Все величины, входящие в формулу (12), постоянны, благодаря чему она применима только для одной температуры, близкой к $T_{зам}$. Для вывода зависимости η от температуры, необходимо использовать третью основную предпосылку теории.

Если считать частоту колебаний ν не зависящей от температуры, то влияние последней будет сказываться только на числе молекул, обладающих при крайнем отклонении достаточной потенциальной энергией, чтобы осуществить передачу количества движения. По Больцману отношение чисел молекул, обладающих этой энергией при температурах T и T_1, будет

$$e^{\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)}.$$

Тогда температурный ход изменения вязкости может быть представлен так:

$$\frac{\eta_T}{\eta_{T_1}} = e^{\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

или

$$\eta_T = Ae^{\frac{\varepsilon}{T}}, \qquad (13)$$

Постоянная A будет отвечать вязкости при $T=\infty$.

Предлагаемая в таком виде формула не содержит в себе еще ничего нового, так как экспоненциальная зависимость вязкости от температуры предлагалась уже раньше рядом авторов, и было установлено, что правильный температурный ход передается ею только приближенно. Существенно новым является то, что далее учитывается и изменение удельного объема с температурой, в результате чего получается формула

$$\eta v^{\frac{1}{3}} = Ae^{\frac{\varepsilon}{vT}}, \qquad (14)$$

которая и является основным результатом теории.

То, что v входит в степени $\frac{1}{3}$, может объясняться тем, что с ростом температуры расстояние между молекулами растет как $v^{\frac{1}{3}}$, а число молекул на единицу поверхности уменьшается, как $v^{-\frac{2}{3}}$. Появление v в экспоненциальном члене есть следствие предположения, что потенциальная энергия также является функцией удельного объема и притом, так же как в уравнении Ван-дер-Ваальса, v стоит в знаменателе. Подстановка v^2 приводит к худшему согласию с экспериментальными данными.

Попытка учесть изменение ν с температурой, которое подчиняется предложенному Эйнштейном соотношению,

$$\nu = Cv^{\frac{1}{6}}\frac{1}{\sqrt{k}},$$

где k — адиабатическая сжимаемость, приводит к

$$\eta v^{\frac{1}{6}} = \frac{A'}{\sqrt{k}} e^{\frac{c'}{vT}}, \qquad (15)$$

так как A формулы (14), пропорционально ν.

Сравнение формулы (14) и (15) с экспериментальными данными показывает, что хотя обе они дают очень хорошее согласие (для более 100 веществ ошибка не превышает 2%), но все же формула (14) совпадает несколько лучше. Очевидно, есть какая-то причина, вызывающая компенсацию фактического изменения ν с температурой и приводящая к независимости η от температурного изменения ν.

Пользуясь тем, что формула (15) дает достаточно хорошее совпадение с экспериментом и включает в себя коэфициент адиабатического сжатия k, можно использовать ее для передачи изменения вязкости с давлением. Связь между вязкостью при некотором давлении и вязкостью при атмосферном давлении будет передаваться формулой

$$\frac{\eta_p}{\eta_1} = \left(\frac{v_1}{v_p}\right)^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{k_1}{k_p}}\, e^{\frac{c}{T}\left(\frac{1}{v_p}-\frac{1}{v_1}\right)}. \qquad (16)$$

Индексы p и 1 относятся соответственно к давлению p и атмосферному давлению.

Формула (16) дает согласие с экспериментальными данными с точностью до 10%, причем надо иметь в виду, что экспериментальные данные приходится зачастую экстраполировать. При давлениях свыше 2000 *am* формула перестает быть справедливой, т. к., кроме значительных изменений в величине ν и потенциальной энергии, сами молекулы испытывают значительную деформацию.

Если $E_{мол}$ — энергия поля междумолекулярных сил, рассчитанная на моль, то можно показать, что

$$E_{мол} = \frac{2a_{мол}}{NMv},$$

где a — постоянная уравнения ван-дер-Ваальса на моль в *CGS*-единицах, N — число Авогадро и M — молекулярный вес. Сравнивая показатели при e, выражающие потенциальную энергию, получим

$$\frac{E}{kT} = \frac{c}{vT},$$

где E — часть потенциальной энергии, необходимость которой постулируется для объяснения температурного хода вязкости, как уже отмечалось.

Можно поэтому считать, что для всех веществ величина c будет пропорциональна $\frac{2a}{Nmk}$. Проверка для 36 веществ показала, что отношение $\frac{c}{a_0}\left(a_0 = \frac{2a}{Nmk}\right)$ для всех имеет значение около 0,134. Отклонение обнаруживается у высокосимметричных молекул, у которых, очевидно, наименее благоприятны условия для ориентации молекул, способствующей образованию молекулярных группировок. Все, что нарушает симметрию в структуре молекул, приводит к совпадению $\frac{c}{a_0}$ с 0,134.

Большим достоинством теории является то, что формула (14) оказывается справедливой в основном и для случая ассоциированных жидкостей, поскольку один из основных моментов теории — временное соединение молекул на границе слоев — приводит к образованию связей типа ассоциации между молекулами. Формуле подчиняются такие сильно ассоциированные жидкости, как спирты, вязкость которых в интервале температур от $T_{\text{зам}}$ до $T_{\text{кип}}$ меняется в тысячи раз. Однако ассоциированные жидкости обнаруживают заметное отклонение отношения $\frac{c}{a_0}$ от 0,134, т. е. имеют ненормально большую постоянную c.

Поскольку, как уже упоминалось, экспоненциальная зависимость коэфициента внутреннего трения от температуры предлагалась из различных соображений другими авторами, самый факт получения такой зависимости из механизма, предлагаемого автором, не представляется нам достаточным критерием правильности этого механизма. Поправка на изменение удельного объема с температурой, существенно отличающая конечную формулу (14), приводящую к лучшему согласию с экспериментом от промежуточной (13), совпадающей с формулами других авторов, так же еще не свидетельствует о правильности механизма.

Нам кажется, что в пользу основных положений теории говорит ряд других моментов и в первую очередь то, что показатель при e в предлагаемой формуле для большинства жидкостей оказывается пропорциональным потенциальной энергии, что и может рассматриваться как подтверждение третьей основной предпосылки.

То обстоятельство, что попытка учета изменения частоты с температурой приводит к несколько худшему согласию с экспериментальными данными, чем это получается по формуле (14), где ν входит в постоянную A, также подтверждает одно из основных предположений о независимости ν от температуры и справедливость перенесения значения для ν в твердом состоянии на жидкость, независимо от причин, обусловливающих это постоянство.

Отступления высокосимметричных молекул типа CCl_4, бензола и др. от закона $\frac{c}{a_0} = 0{,}134$ может также рассматриваться как подтверждение предположения о действии внутренних электростатических полей, способствующих ориентации молекул, которая вызывает образование групп.

Наконец, то, что переход от формулы (14), передающей температурный ход вязкости, к формуле (15), передающей ход вязкости с давлением, совершается только учетом отношения коэфициентов адиабатического сжатия для различных давлений, также говорит в пользу настоящей теории.

Необходимо отметить, что аналогичный в основном, механизм был предложен еще в 1926 г. Я. Френкелем [11] в развитие идей А. Иоффе о проводимости в кристаллах. Атомы (или ионы) кристаллов колеблются около определенных положений равновесия, образуя кристаллическую решетку, причем часть атомов, оторвавшись от своих мест, перешла в „междурешетчатое пространство". Такие „диссоциированные" атомы колеблются около новых неустойчивых положений равновесия, образуя дополнительную решетку (Zwischenraumgitter). Перемещение диссоциированных атомов от одной точки этой промежуточной решетки к другой и обусловливает проводимость в кристаллах.

Я. Френкель переносит этот механизм и на жидкое состояние, считая, что последнее отличается от кристаллического по существу именно тем, что в нем не часть атомов, а все находятся в таком диссоциированном состоянии. Тогда, конечно, нет нормальной кристаллической решетки, но сохраняются колебания атомов около сдвигающихся положений равновесия.

Расчет коэфициента внутреннего трения, произведенный на основе этих представлений, привел к хорошему согласию с экспериментом для простых жидкостей. При этом для η получается экспоненциальная зависимость от температуры.

4. Работа Гольдгаммера [5]

Формулу Бачинского уже можно не считать эмпирической, ибо она выведена различными авторами [12] и различными путями, и эпитет „эмпирическая" может сохраниться за ней разве только в историческом аспекте.

Один возможный вывод этой формулы из формулы Эйнштейна можно найти в цитированной работе Герцога и Кудара, где этот вывод осуществляется подстановкой в формулу диффузии Рике

$$D = \frac{\pi}{8}\lambda w$$

значений входящих в нее множителей (коэфициент $\frac{\pi}{8}$ несколько отличается от $^1/_3$ формулы Рике). „Глубина проникновения" при диффузии — величина, пропорциональная средней длине пути между столкновениями, равна

$$\lambda = \frac{8}{\pi}\frac{V - b_e}{4\pi r^2 \mathrm{N}},$$

где V — объем моля и b_e — объем его при температуре замерзания.

Для скорости w можно принять значение

$$w = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Тогда

$$D = \frac{V - b_e}{4\pi r^2 N}\sqrt{\frac{kT}{\pi m}}.$$

Подставив полученное таким образом D в формулу диффузии Эйнштейна (3), заменив V и b_e произведениями vM и ωM (где M — молекулярный вес, v — удельный объем и ω — собственный объем грамма вещества) и положив

$$r = \left(\frac{3}{4}\frac{1}{\pi N}vM\right)^{\frac{1}{3}},$$

получим формулу (4).

Как уже указывалось, числовой коэфициент формулы (4), равный 4,18, может быть исправлен на 7,77, если принять теорию Герцога и Кудара, учитывающую вращение многоатомных молекул.

Другой вывод из представлений кинетической теории дает в своей работе А. Гольдгаммер. Вывод основан на сравнении силы сопротивления, испытываемой шариком, движущимся в некоторой среде, полученной по различным формулам с учетом того обстоятельства, что для случая жидкости молекулы нельзя считать несжимаемыми шариками и что средний свободный путь должен зависеть от скорости и объема. Автором предлагается зависимость

$$l = l_0\,[1 - f(T)], \tag{17}$$

где l_0 — средний свободный путь для несжимаемых молекул, а $f(T)$ — убывающая функция температуры, стремящаяся к 0 и достигающая его в критической точке.

Если N — число молекул, V — их объем, S — фактический объем всех молекул, то

$$l_0 = \frac{V - \alpha S_0}{\sqrt{2}\,4\pi r^2 N}, \tag{18}$$

где α — числовой коэфициент порядка 3.

Сравнение величины силы сопротивления из формулы Стокса (7)* с формулой, полученной из кинетических представлений:

$$F = M\frac{\bar{c}}{l}\bar{v}\frac{m}{M+m}\frac{\frac{4}{3}M + m}{M + \frac{4}{\pi}m}, \tag{19}$$

где M и m — масса шарика и частиц среды (в разбираемом случае

* Учитывая, что для случая движения частицы в среде частиц того же порядка по размеру коэфициент формулы (7) вследствие отсутствия трения скольжения переходит от 6 к 4.

$M = m$), $\bar{c}$ и $\bar{v}$ — средние скорости частиц среды и шарика и l — свободный путь шарика, приводит к

$$\eta = \frac{0{,}513}{4\pi} \frac{m}{r} \frac{\bar{c}}{l}. \qquad (20)$$

Подставив вместо l его значение из (17), а вместо l_0 — его значение из (18), т. е. внеся, таким образом, поправку на особенность жидкого состояния, что, конечно, не учитывается формулой (19), получим

$$\eta = \frac{0{,}726\, Mr \sqrt{\frac{8R}{\pi M}}}{V - \alpha S_0} \frac{\sqrt{T}}{1 - f(T)}. \qquad (21)$$

Таким образом, если $\frac{\sqrt{T}}{1 - f(T)} = \text{const}$, то формула (21) может быть сведена к (1). Использовав вышеуказанное условие $f(TK_p) = 0$, переходя к удельному объему v и S_0, получим

$$\omega = \alpha S_0$$

и

$$c = \frac{0{,}726 r \sqrt{8R} \sqrt{T_k}}{\sqrt{\pi} \sqrt{M}},$$

где ω и c — постоянные уравнения (1). Так как $S_0 = \frac{b}{4}$ (где b — постоянная уравнения ван-дер-Ваальса), то положив $b = \frac{v_k}{2}$ (!) и приняв $\alpha = 2{,}5$, получим

$$\frac{\omega}{v_k} = 0{,}31,$$

что отвечает значению, полученному для этого отношения Бачинским. Далее, подставив числовые значения для постоянных и выразив r через S_0 ($S_0 = N_0 4\pi r^3$), а S_0 в свою очередь через v_k, получим

$$c = 3{,}87 \cdot 10^{-5} \frac{T_k^{\frac{1}{2}} v_k^{\frac{1}{3}}}{M^{\frac{1}{6}}},$$

что вполне соответствует значению c, найденному Бачинским.

Таким образом формула (1) получила еще один теоретический вывод.

Один момент в этих рассуждениях нам бы хотелось отметить. Отношение $\frac{\omega}{v_k}$ было проверено Бачинским для большого числа веществ и было установлено, что отклонение от величины 0,31 не превышает вообще 2%. Таковы экспериментальные данные.

В работе Гольдгаммера это отношение равняется 0,31 только в том случае, если принять $b = \frac{v_k}{2}$ и $\alpha = 2{,}5$. Автор сам указывает по этому поводу: „Для многих веществ постоянная b ван-дер-

Ваальса равна $b = \frac{v_k}{2}$, где v_k — критический объем". Однако трудно предположить, что среди многочисленных веществ, на которых проверялось Бачинским отношение $\frac{\omega}{v_k}$, были бы только такие, для которых b равняется именно половине критического объема. Скорее можно ожидать более вероятное значение $b = \frac{v_k}{3}$. Относительно α автор указывает, что оно вообще меньше 4, для воды оно около 2,8, а значение 2,5 относится к не слишком сжатым газам. Если принять более вероятное для жидкостей значение α, например 3, то можно получить

$$\alpha S_0 = \frac{3}{4} b = \frac{3 v_k}{4 \cdot 3} = 0{,}25 v_k,$$

что дает расхождение со значением 0,31 на 20%.

Если же сохранить принятое автором $\alpha = 2{,}5$ и только для b принять $\frac{v_k}{3}$, то расхождение получается еще большее, именно

$$\alpha S_0 = \frac{2{,}5 b}{4} = \frac{2{,}5}{4} \frac{v_k}{3} = 0{,}21 v_k,$$

т. е. оно достигает 33%.

Отсутствие столь значительного отклонения этого отношения в экспериментах Бачинского и, с другой стороны, несомненно бо́льшая вероятность для $b = \frac{v_k}{3}$ и $\alpha \sim 3$ заключает в себе известное противоречие.

Как совершенно правильно отмечает в своей работе автор, очень хорошее согласие формулы (1) с экспериментом ставит каждую теорию вязкости перед необходимостью объяснения этой формулы, какой бы механизм не лежал в основе теории.

Отсутствие даже упоминания о формуле Бачинского в цитированной большой работе Андраде, несомненно, может быть отмечено как отрицательный факт, и наоборот, теория, сумевшая дать толкование этой формуле, получит лишнее подтверждение правильности основных своих отправных точек.

Вывод формулы Бачинского, произведенный Гольдгаммером, является чрезвычайно важным для сторонников подхода к жидкости от газа.

5. Вязкость и строение молекул

Выше неоднократно отмечалось, что структура молекул существенно отражается на вязкости. С влиянием этого фактора сталкивается теория Герцога и Кудара, дающая для различного распределения масс в пространстве различные множители в скобках формулы (11). Одно из основных положений теории Андраде — пропорциональность коэфициента c потенциальной энергии — получает количественное нарушение в случае симметричных молекул.

Наличие регулярного увеличения вязкости по мере продвижения

к более сложным членам гомологического ряда известно уже давно. Изучение зависимости η от структуры интересно в настоящее время как по линии гомологических рядов, так и по линии тех или иных производных данного вещества или его изомеров.

По целому ряду свойств можно наблюдать определенную закономерность изменения в гомологическом ряду, причем очень часто переход от четного к нечетному числу атомов С в цепи приводит к иной величине изменения этого свойства, чем переход от нечетного к четному. Это можно проследить, например, на изменении температур плавления, разность которых при переходе от нечетного к четному числу атомов С составляет несколько десятков градусов, а при переходе от четного к нечетному числу всего 4—5°.

В статье Уоллер [6] сравниваются отношения вязкости вблизи точки плавления к вязкости вблизи точки кипения для членов гомологического ряда, для различных производных, например бензола, и вообще для молекул, построенных симметрично и несимметрично. Сравнение проведено на большом экспериментальном материале и установлено, что $r = \frac{\eta_{зам}}{\eta_{кип}}$ тем больше, чем менее симметрична молекула.

Так, для молекул типа бензола, четыреххлористого углерода, циклосоединений и т. д. r не превышает 4. Для молекул же менее симметричных, r больше четырех, достигая нескольких тысяч для сильно ассоциированных жидкостей (у изоамилового спирта $r = 24\,000$).

Так как r растет при переходе от более симметричного изомера к менее симметричному, автор видит в величине r возможность определения того, о каком именно изомере идет речь, что до сих пор определялось обычно методом изучения дипольного момента. Так, автор утверждает, что цисформа какого-либо вещества должна обладать бо́льшим значением r, чем трансформа.

Определенная связь величины r со строением молекул не вызывает никакого сомнения. Несправедливо также предположение, что величина r меняется пропорционально разности температур, отвечающей интервалу существования жидкой фазы. На ряде примеров можно показать, что r может быть большим для веществ, разность $T_{зам} - T_{кип}$ которых мала.

Температура кипения может служить температурой, при которой можно сравнивать вязкость различных веществ, т. е. может служить соответственной температурой. Это видно хотя бы из того факта, что вязкость при температуре кипения меняется для каких угодно веществ (если даже сравнивать самые симметричные с совершенно несимметричными или ассоциированными веществами) от 0,002 до 0,005, т. е. очень незначительно и совершенно независимо от строения вещества. Однако большие сомнения вызывает вопрос, может ли служить такой соответственной температурой температура замерзания. Выше уже указывалось, что в гомологическом ряду температура замерзания меняется различно в зависимости от того, совершается ли переход от четного к нечетному числу атомов С в цепи или наоборот. Это делает совершенно несомненным зависимость

температуры замерзания от структуры молекул по крайней мере в гомологическом ряду.

Для случая бензола и ряда его замещенных, приводимых автором в его работе, наблюдается следующее: у толуола, этилбензола и о-, m- и р-ксилола $\eta_{кип}$ равна соответственно 0,0026, 0,0025, 0,0026, 0,0024 и 0,0024, т. е. практически не меняется и совершенно не зависит от структуры молекул. Значения $\eta_{зам}$ меняются от наибольшего значения 0,059 у этилбензола до наименьшего 0,007—у симметричного р-ксилола, т. е. примерно в 8 раз, совершенно параллельно изменению симметрии. Соответственно этому у этилбензола $r = 24$, а у р-ксилола $r = 3$, т. е. отношение этих значений r дает то же значение 8.

Приводимая автором в работе зигзагообразная кривая в системе координат, абсциссой которой служит число атомов С ряда насыщенных углеводородов, а ординатой — r, может быть получена в совершенно таком же виде, если наносить на оси ординат не r, а просто $\eta_{зам}$, так как для всех приводимых автором членов этого ряда вязкость при температуре кипения совершенно одинакова и равна 0,0021. Очевидно, что величины r для различных гомологов этого ряда будут просто относиться, как $\eta_{зам}$.

Чрезвычайно существенное замечание к работе М. Уоллер делает Ф. Майлс. [7]

Выше было отмечено, что не существует какой-либо зависимости между r и разностью $T_{зам} - T_{кип}$, что и дало возможность М. Уоллер производить сравнение r для различных веществ. Однако на основе формулы $\eta = Ae^{\frac{B}{T}}$, которой Уоллер пользовалась для экстраполяции данных по вязкости в точку плавления и кипения в форме

$$\ln \eta = A' + \frac{B}{T}, \tag{22}$$

Ф. Майлс показал, что изменение r должно зависеть от разности $\frac{1}{T_{зам}} - \frac{1}{T_{кип}}$. Действительно, подставив в уравнение (22) индексы „зам“ и „кип“ и вычтя второе полученное таким образом уравнение из первого, получим

$$\ln r = \ln \eta_{зам} - \ln \eta_{кип} = B\left(\frac{1}{T_{зам}} - \frac{1}{T_{кип}}\right). \tag{23}$$

В приводимом выше ряде бензола и его замещенных величина B меняется чрезвычайно мало и не имеет никакой связи с симметрией. Изменение r может быть поэтому отнесено за счет изменения множителя в скобках формулы (23), который для бензола, например, равен $0{,}76 \cdot 10^{-3}$, а для р-ксилола 1,04. В этом же направлении растет и r.

В гомологическом ряду насыщенных углеводородов B обнаруживает равномерный рост примерно на одинаковую величину независимо от того, совершается ли переход от четного числа атомов С к не-

четному или наоборот, тогда как разность $\frac{1}{T_{зам}} - \frac{1}{T_{кип}}$ обнаруживает зигзагообразное изменение, которое в точности повторяется величиной r.

Таким образом величина r по самому своему определению заранее включает в себя зависимость от симметрии, так как и $T_{зам}$ и $T_{кип}$ имеют непосредственную связь со структурой молекул, из чего можно заключить, что $T_{зам}$ не может служить соответственной температурой для сравнения вязкостей.

Чрезвычайно трудно отдать преимущество той или иной теории вязкости и лежащему в ее основе механизму. Решающее слово в этом вопросе будет получено тогда, когда этот механизм будет перенесен на другие свойства жидкости и даст и для них хорошее количественное согласие с опытом. Пока это не сделано, ни проблему жидкого состояния ни проблему вязкости нельзя считать разрешенной даже в первом приближении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindemann, Physik Z. **11**, 609, 1911.
2. Например, Stewart, Trans. Farad. Soc. Дискуссия о жидких кристаллах, 1933.
3. Herzog u. Kudar, Z. Physik, **80**, 217, 1933; **83**, 28, 1933; Physik. Z., 11, 437, 1934.
4. Andrade, Phil. Mag. **17**, 497. 698, 1934.
5. Гольдгаммер, Доклады Академии наук, № 7, 1934.
6. Waller, Phil. Mag., **18**, 505, 579, 1934.
7. Miles, Journ. Am chem. Soc., **57**, 698, 1935.
8. Batschinski, Z. physik. Chem., **84**, 643, 1913.
9. Bridgman, Proc. Nat. Acad. Am. **11**, 603, 1925.
10. Blom, Ann. d. Phys. **42**, 1397, 1913.
11. Frenkel, Z. Physik, **35**, 652, 1926.
12. Predwoditelew, Z. Physik, **49**, № 3—4.