

539
M-72
139567

Проф. А. Б. МЛОДЗЕЕВСКИЙ

КРАТКИЙ УЧЕБНИК
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

139562

—

СЕВЕРНЫЙ ПЕЧАТНИК
ВОЛОГДА
1929

17 539
m -

Гублит № 215 (Вологда).

Тираж 3000 экз.

Типография Полиграфтреста «Северный Печатник».

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	1
Введение	3
I. Термовое расширение тел	5
Введение	5
Линейное расширение твердых тел	5
(Объемное расширение твердых тел	8
Связь между коэффициентами расширения	8
Термовое расширение жидкостей	10
Изменение плотности вещества при нагревании	11
Измерение коэффициентов расширения жидкостей	12
Зависимость коэффициентов расширения от температуры	14
II. Теплота и теплоемкость.	17
Природа теплоты	17
Теплота, как форма энергии	19
Количество теплоты	22
Теплоемкость	23
Измерение удельной теплоемкости	25
Механический эквивалент теплоты	27
III. Передача теплоты	30
Теплопроводность	30
Стационарный поток теплоты	31
Изотермические поверхности	32
Линии теплового потока	33
Температурный градиент	34
Коэффициент теплопроводности	35
Конвекция теплоты	36
Лучеиспускание теплоты	37
IV. Свойства газов.	39
Давление газа	39
Закон Бойля-Мариотта	40
Изотерма газа	42
Закон ГЭ-Люссака	43
Уравнение состояния идеального газа	44
Газовый термометр	45
Абсолютная температура	47
Газовая постоянная	48
Изотермы газа при различных температурах	49
Работа расширения газа	50
Теплота, затрачиваемая на нагревание газа	52
Первый закон термодинамики	53
Теплоемкости газа	54
Адиабатные процессы	57
Уравнение Пуассона	58
Изотерма и адиабата идеального газа	60
Измерение отношения теплоемкостей	61
Движение молекул газа	63
Энергия газа	68
Отношение теплоемкостей газа	70
Температура газа и движение молекул	71

Внутреннее трение в газах	72
Отступление газов от закона Бойля-Мариотта	73
Взаимное притяжение молекул	75
Уравнение ван-дер-Ваальса	75
Внутренняя работа расширения газа	77
V. Опытные основания молекулярной теории	79
Диффузия газов	79
Диффузия в растворах	79
Брауновское движение	79
Распределение плотности атмосферы	80
Распределение крупинок в эмульсии	82
Ультрамикроскоп	83
Голубой цвет неба	84
Излучение α -частиц	87
Реальность молекул	89
VI. Свойства жидкостей	90
Сжимаемость жидкостей	92
Вязкость жидкостей	93
Капиллярное давление	96
Поверхностное натяжение	98
Кривизна линий на плоскости	101
Кривизна поверхностей	104
Зависимость капиллярного давления от кривизны поверхности	109
Жидкость, не подверженная действию тяжести	113
Образование пены	116
Жидкие пленки	117
Мыльные пузыри	118
Растекание капли по жидкой поверхности	121
Плавание тяжелой жидкости на поверхности легкой	123
Определение размеров молекул	123
Растекание капель по твердой поверхности	124
Смачивание и несмачивание	126
Капиллярные трубы	127
Изменение формы мениска	131
Образование капли на конце трубы	132
Поверхностная энергия жидкостей	133
Условие равновесия поверхности жидкости	135
Адсорпция растворенных тел	137
Упругость жидких пленок	139
Контактные движения	140
Электрокапиллярные явления	142
VII. Взаимные превращения жидкости и пара	144
Испарение жидкостей	144
Скрытая теплота испарения	144
Кипение жидкостей	145
Перегревание жидкости	146
Измерение скрытой теплоты испарения	147
Зависимость температуры кипения от давления	148
Насыщенный пар	148
Изменение объема насыщенного пара	149
Зависимость давления насыщенного пара от температуры	151
Температура кипения жидкостей	152
Кривая давления насыщенного пара	153
Изменение объема при постоянной температуре	154
Нагревание и охлаждение при постоянном давлении	155

Образование тумана	156
Кривая ван-дер-Ваальса	157
Влияние тяжести на давление пара	159
Давление пара над искривленной поверхностью жидкости	160
Влажность воздуха	161
Абсолютная влажность	162
Точка росы	163
Относительная влажность	163
Объем жидкости и насыщенного пара	164
Критическая температура	165
Превращение газа в жидкость (сжижение газа).	167
Нагревание жидкости и пара при постоянном объеме	168
Опалесценция в критическом состоянии	169
Критические постоянные	170
VIII. Основы термодинамики	173
Законы термодинамики	173
Энергия, как функция состояния	173
Циклы	174
Работа цикла	174
Цикл Карно	176
Цикл Карно с идеальным газом.	178
Обратимые и необратимые процессы	180
Обратимость цикла Карно	181
Второй закон термодинамики	182
Формулировка второго закона	183
Экономический коэффициент обратимых и необратимых машин	184
Другая формулировка второго закона термодинамики	186
Уравнение Клапейрона-Клаузиуса	188
Зависимость поверхностного натяжения от температуры	191
Значение второго закона термодинамики	193
IX. Свойства твердых тел	195
Твердые тела	195
Кристаллы	196
Аморфные тела	197
Пространственная решетка	198
Различные формы пространственной решетки	200
Размеры пространственной решетки	201
Интерференция лучей Рентгена в кристаллах	203
Изотропные и анизотропные тела	207
Двойное преломление	209
Деформация твердых тел	211
Абсолютное сопротивление	213
Упругие деформации	213
Одностороннее растяжение и сжатие	214
Двойное преломление при растяжении и сжатии	216
Поперечное сжатие при растяжении	217
Изменение объема при растяжении	217
Сдвиг	218
Соотношение между модулями	220
Кручение	222
Вывод формулы кручения	223
Сpirальная пружина	225
Всестороннее сжатие	225
Модуль всестороннего сжатия	226
Сгибание	227
Растяжение и сжатие при сгибании	228
Стрелка прогиба	229

Форма поперечного сечения балок	230
Энергия деформированных тел	231
X. Плавление, возгонка и кристаллизация твердых тел	233
Плавление и кристаллизация	233
Скрытая теплота плавления	234
Испарение твердых тел	234
Тройная точка	235
Кривая плавления	236
Плавление и возгонка	288
Диаграмма состояния	239
Переохлаждение жидкостей	240
Аморфное состояние	242
XI. Многообразие состояний вещества	244
Полиморфизм твердых тел	244
Диаграммы состояния	245
Обратимые и необратимые превращения	247
Модификации, устойчивые при высоких давлениях	249
Полиморфизм жидких состояний	250
Жидкие кристаллы	250
Различные формы жидких кристаллов	252
Относительная устойчивость жидких кристаллов	254
Многообразие состояний	254
XII. Свойства смесей	257
Общие замечания	257
Смеси газов	257
Смеси жидкостей	258
Растворение газов в жидкостях	259
Растворение твердых тел в жидкостях	259
Скрытая теплота растворения	261
Сплавы	261
Затвердевание сплава без твердых растворов	262
Диаграмма состояния растворов твердых тел	265
Охлаждающие смеси	266
Кристаллизация твердых растворов	266
Сплавы с образованием химического соединения	268
Разнообразие диаграмм состояния сплавов	269
Закалка	270
Образование твердых растворов	270
Миелиновые формы	272
Осмотическое давление	274
Измерение осмотического давления	276
Закон ван't Гоффа	278
Разность концентраций растворов	279
Энергия молекул жидкости	280
Растворы электролитов	281
Искусственные клетки	283
Коллоидальные растворы	283
Добавление. Учение об энтропии	286
Обобщенное выражение второго закона термодинамики	286
Энтропия	287
Вычисление энтропии	289
Энтропия газа	289
Изменение энтропии при адиабатных процессах	291
Изменение энтропии при расширении газа	292
Изменение энтропии при диффузии раствора	293
Энтропия и равновесие	293
Алфавитный указатель	295

ПРЕДИСЛОВИЕ

Молекулярная физика, как учение о строении и свойствах вещества, является одним из важнейших отделов физики и представляет собою естественный мост, соединяющий физику с физической химией. Современное развитие молекулярной физики показало при этом, что изучение вещества осуществляется путем применения самых разнообразных физических методов исследования—механического, электрического, оптического, рентгенографического и т. д. Отсюда следует, что для изучения молекулярной физики необходимо предварительное знакомство со всеми остальными отделами физики; этим в значительной степени определяется и то место, которое должна занимать молекулярная физика в общем плане преподавания физики.

Деление физики на отделы — механику, молекулярную физику, теплоту, электричество, акустику и оптику — несомненно представляет собой нечто искусственное, но с чем необходимо считаться, поскольку мы желаем ввести в преподавание физики определенную систему. Вопрос заключается только в том, как осуществить это деление наиболее рациональным образом в условиях преподавания в высшей школе, и в каком порядке преподавать различные отделы.

Мне лично старый отдел «теплота» представляется совершенно лишенным права на самостоятельное существование. В самом деле, тепловые явления в собственном смысле слова, т.-е. тепловое расширение тел, тепловодность и т. д., представляют собой частный случай явлений, связанных со свойствами движения молекул вещества, и тот отдел, в котором эти явления должны изучаться, есть молекулярная физика. Далее, так называемое «тепловое излучение», как и всякое электромагнитное излучение, должно найти свое место в оптике. Из всего отдела «теплота» независимой остается только термодинамика. Но законы термодинамики настолько всеобщи, что их область выходит далеко за пределы одной «теплоты», захватывает собой всю физику и даже всю химию и вообще все естествознание, и поэтому на термодинамику нельзя смотреть, как на отдел физики, но как на известное обобщение, к которому мы приходим при изучении физики в целом.

Что касается порядка преподавания различных отделов физики, то в этой области можно наблюдать много рутинны,

как у нас, так и за границей. До сих пор часто излагают электричество в самом конце курса, несмотря на то, что электричество есть основание физики, и без понятий об электрическом поле и об электроне в настоящее время невозможно изучать оптику и молекулярную физику. До сих пор молекулярную физику излагают иногда сейчас же после механики, несмотря на то, что из всех отделов физики этот отдел является наиболее сложным и для серьезного изучения требует знания электричества и оптики. Вопрос о правильном порядке прохождения отделов физики является одним из трудных педагогических вопросов, заслуживающих большого внимания. Мой личный опыт преподавания в I-м и во II-м Московских Государственных Университетах привел меня к заключению, что наиболее рациональным порядком прохождения отделов физики можно признать следующий:

1. Механика с учением о колебаниях (акустика).
2. Электричество и магнетизм.
3. Оптика.
4. Молекулярная физика (и термодинамика).

Предлагаемый «Краткий учебник молекулярной физики» написан мной в соответствии с высказанными соображениями. Имея, однако, в виду, что не во всех высших учебных заведениях принят указанный выше план, в настоящий учебник введены некоторые сведения из различных отделов физики, необходимые для понимания основного содержания учебника.

Никакой учебник не может служить единственным пособием при изучении опытной науки. В основе этого изложения должен лежать курс лекций, сопровождаемых демонстрацией опытов. Учащийся должен прежде всего видеть собственными глазами то, что он изучает. Этим и объясняется тот конспективный характер, которым обладает предлагаемый учебник; в нем нет ни подробного описания приборов, ни подробного изложения деталей опытов, с которыми учащийся знакомится на лекциях и на практических занятиях в лаборатории. Поэтому и чертежи приборов в учебнике имеют исключительно схематический характер, имеющий целью выяснить только основную идею данного прибора. Только некоторые явления, демонстрация которых связана с некоторыми затруднениями, приведены в учебнике на фотографических снимках, заимствованных из книг Брагга, Таммана, Лемана и Форлендера.

Главы учебника, требующие от читателя знания основ высшей математики, напечатаны мелким шрифтом. Лица, незнакомые с высшей математикой, могут пропустить их без нарушения связности остальной части учебника.

Проф. А. Млодзевский.

Москва. Сентябрь 1927 г.

КРАТКИЙ УЧЕБНИК МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярная физика изучает свойства вещества, зависящие от его внутреннего «молекулярного» строения, т.-е. от того считающегося в настоящее время уже доказанным факта, что всякое вещество состоит из отдельных частиц—молекул. Эти свойства вещества обнаруживаются в целом ряде разнообразных явлений. Одна группа этих явлений имеет свою причину в движении молекул; сюда относятся тепловые явления, давление газа, диффузия и т. д. Другая группа явлений происходит от взаимного притяжения молекул, имеющего свою причину, повидимому, в находящихся на молекулах электрических зарядах: к этой группе принадлежат капиллярные явления, явления упругости и т. д. Изменение сил молекулярного взаимодействия при изменениях температуры и давления влечет за собой резкие изменения свойств вещества, изменение его состояния, образующие третью группу явлений: испарение, плавление, кристаллизацию, растворение, полиморфные превращения, образование жидких кристаллов и т. д. Все эти перечисленные группы явлений и составляют предмет молекулярной физики.

I. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТЕЛ

ВВЕДЕНИЕ

Мы судим обычно о температуре тел, т.-е. о том, насколько сильно данное тело нагрето, по показанию ртутного термометра, приведенного с данным телом в соприкосновение. Чем выше температура тела и находящегося с ним в соприкосновении термометра, тем выше стоит ртутный столбик последнего, так как ртуть от нагревания расширяется. Здесь мы встречаемся с явлением общего характера, а именно, что все тела твердые, жидкые и газообразные увеличиваются в своих размерах и в своем объеме по мере нагревания. Это тепловое расширение тел может таким образом служить нам мерой того, насколько сильно тело нагрето, т.-е. как высока температура тела. Так, напр., известно, что в термометре Цельсия конец ртутного столбика при температуре плавления льда показывает 0° , а при температуре кипения воды 100° , следовательно, за один градус температуры принимается $0,01$ того теплового расширения, которое испытывает находящаяся в термометре ртуть при нагревании от температуры тающего льда до температуры кипящей воды. Заметим кстати, что за меру температуры можно принимать не только тепловое расширение, но и вообще все явления, которые происходят при нагревании тел. Сюда относятся, напр., увеличение давления газа, увеличение электрического сопротивления металлических проволок, изменение электродвижущей силы термо-элементов, яркость свечения нагретых тел и т. д.

ЛИНЕЙНОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

При нагревании твердого тела все его размеры увеличиваются. Так, напр., при нагревании твердой пластиинки увеличивается как длина ее, так и ширина и толщина. При этом, если данное тело не является кристаллом (о чем речь будет ниже), то оно расширяется по всем направлениям равномерно, т.-е. его длина, ширина, толщина, одним словом все его размеры увеличиваются в одинаковом отношении.

Пусть у нас имеется тело, длина которого при 0° равна l_0 . При нагревании тела на 1° длина его будет больше и будет равна l . Отношение $\frac{l}{l_0}$ будет, таким образом, больше единицы и

будет одинаково для длины тела и для его размеров во всяких других направлениях. Так как $\frac{l}{l_0} > 1$, то можно написать, что

$$\frac{l}{l_0} = 1 + \beta,$$

т.е. отношение $\frac{l}{l_0}$ при нагревании на 1° увеличилось на некоторую величину β , как мы увидим потом, очень малую. При нагревании на 2° отношение $\frac{l}{l_0}$ окончательной длины l к первоначальной l_0 увеличится уже не на β а на 2β , при нагревании же на t° это увеличение будет равно βt , так что длина тела должна в этом случае увеличиться в отношении

$$\frac{l}{l_0} = 1 + \beta t,$$

откуда длина тела при t° выражается через длину при 0° следующими образом:

$$l = l_0 (1 + \beta t) \quad (1).$$

Величина β носит название коэффициента линейного расширения того вещества, из которого состоит данное тело. Его можно определить из формулы (1) таким образом:

$$\beta = \frac{\frac{l}{l_0} - 1}{t} = \frac{\frac{l - l_0}{l_0}}{t}.$$

Величина $\frac{l - l_0}{l_0}$ есть разница окончательной длины тела и первоначальной его длины, другими словами, это есть удлинение тела. Величина $\frac{l - l_0}{l_0}$ есть относительное удлинение, т.е. отношение удлинения к первоначальной длине тела, или это есть дробь, показывающая, на какую долю всей первоначальной длины тело удлинилось. Можно также сказать, что если длина тела содержала первоначально l_0 единиц длины (напр., l_0 сантиметров), и $l - l_0$ есть удлинение всего тела, то $\frac{l - l_0}{l_0}$ есть удлинение в l_0 раз меньшее, т.е. удлинение каждой единицы длины. Величина β получается, как мы видим, делением относительного удлинения на t , т.е. на число градусов; отсюда следует, что коэффициент линейного расширения есть относительное удлинение, или вообще относительное увеличение размера тела в любом направлении, соответствующее нагреванию на 1° .

В выражение для β первоначальная и окончательная длина тела входят в виде отношения $\frac{l}{l_0}$; тело, более длинное по сравнению с другими телами до нагревания, будет во столько же раз длинней других тел и после нагревания, если все эти тела нагреть до той же температуры; следовательно, отношение $\frac{l}{l_0}$ должно быть одинаково для всех тел, сделанных из одного и того же вещества. Поэтому коэффициент линейного расширения не зависит от размеров того или другого тела, а зависит только от того вещества, из которого тело состоит.

Следующая таблица дает нам примеры некоторых коэффициентов расширения твердых тел:

	β
Железо (40°)	0,00001210
Медь »	0,00001678
Кадмий »	0,00003069
Стекло обыкн. (50)	0,00000882

В этой таблице при названии веществ указаны также температура, при которой производилось измерение, так как опыт показывает, что величина β меняется, хотя и в слабой степени, в зависимости от температуры.

Если мы обозначим бесконечно малое повышение температуры тела через dt , а соответствующее ему бесконечно малое изменение длины тела — через dl , тогда относительное удлинение будет равняться $\frac{dl}{l_0}$, а коэффициент расширения

$$\beta = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt}$$

откуда

$$dl = l_0 \beta dt$$

и

$$l = l_0 \int \beta dt.$$

В небольших пределах температуры коэффициент β можно считать за постоянное число. Тогда возможно взять предыдущий интеграл:

$$l = l_0 \beta t + C,$$

где C — произвольная постоянная. При температуре $t = 0^\circ$ длина тела l должна равняться l_0 . Поэтому, если мы подставим в последнем равенстве l_0 вместо l и 0 вместо t , получаем

$$l_0 = C,$$

откуда

$$l = l_0 \beta t + l_0.$$

Отсюда получается известное уже нам равенство (!).

ОБЪЕМНОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Так как при нагревании тела все размеры его увеличиваются, то должен увеличиться и его объем. Пусть объем тела при 0° равен v_0 , а при нагревании на 1° он стал равен v . Тогда совершенно так же, как это было с увеличением длины, можно написать:

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \alpha,$$

а при нагревании на t°

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \alpha t,$$

откуда объем тела при температуре t равен

$$v = v_0 (1 + \alpha t) \quad (2),$$

выражение, совершенно аналогичное (1). Здесь α носит название коэффициента объемного расширения вещества. Смысл его определяется подобно тому, как это было сделано для β :

$$\alpha = \frac{\frac{v}{v_0} - 1}{t} = \frac{v - v_0}{v_0 t}.$$

Следовательно, коэффициент объемного расширения равен относительному увеличению объема $\frac{v - v_0}{v_0}$, соответствующему нагреванию на 1° . Это относительное увеличение объема показывает, какую долю первоначального объема составляет увеличение объема тела. Так же, как β не зависит от длины тела, α не зависит от его объема, потому что в выражение его входит только отношение $\frac{v}{v_0}$, одинаковое для всех тел из данного вещества при данной температуре.

Аналогично величине β можно для α написать

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt},$$

откуда, считая α постоянным, можно после интегрирования получить формулу (2).

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ РАСШИРЕНИЯ

Увеличение объема тела при нагревании происходит потому, что все размеры тела увеличиваются. Поэтому ясно, что коэффициент объемного расширения должен зависеть от коэффициента линейного расширения того же вещества; чем больше один из них, тем больше должен быть и другой.

Чтобы более точно найти зависимость между коэффициентами α и β , вообразим куб из данного вещества, при чем каждое ребро этого куба $= 1$ (напр., 1 сантиметру). Тогда, если мы за длину куба примем его ребро, то в формуле (1) мы должны положить $l_0 = 1$. Если мы нагреем этот куб на 1° , то в той же формуле и t мы должны положить равным 1, и тогда из формулы (1) получается величина ребра куба после нагревания на 1° :

$$l = 1 + \beta.$$

Но если ребро куба при 0° есть l_0 , то объем его

$$v_0 = l_0^3,$$

а при $l_0 = 1$ и v_0 также равен 1. Следовательно, при нагревании куба на 1° , его объем v по формуле (2) будет

$$v = 1 + \alpha.$$

Но объем куба после нагревания v связан с длиной его ребра после нагревания l :

$$v = l^3.$$

Следовательно, если мы воспользуемся только что написанными выражениями для l и v , будем иметь соотношение

$$1 + \alpha = (1 + \beta)^3.$$

Раскроем скобки, пользуясь известной формулой для куба суммы:

$$1 + \alpha = 1 + 3\beta + 3\beta^2 + \beta^3,$$

откуда

$$\alpha = 3\beta + 3\beta^2 + \beta^3.$$

Приведенная выше таблица показывает, что для твердых тел величина β есть крайне малая дробь. Поэтому β^2 и β^3 будут дробями еще меньшими, они будут малы даже по сравнению с β . Если мы возьмем из таблицы даже самую большую величину коэффициента расширения, а именно для кадмия

$$\beta = 0,00003069,$$

то β^2 окажется равным приблизительно 0,000000009. Следовательно, с той точностью, с какой нам известны коэффициенты расширения, мы можем вполне пренебречь β^2 по сравнению с β , а тем более можем пренебречь β^3 . Тогда последнее выражение получает очень простой вид:

$$\alpha = 3\beta, \quad \alpha = 3\beta$$

т.-е. коэффициент объемного расширения вещества равен утройственному коэффициенту линейного расширения.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Представим себе, что жидкость заключена в некотором сосуде (рис. 1), сделанном из такого вещества, которое чрезвычайно мало расширяется от нагревания, так что мы можем считать, что при нагревании сосуда будет расширяться только содержащаяся в нем жидкость, сам же сосуд совершенно не расширяется. Если температура жидкости поднимется, жидкость

расширится, и уровень ее, который занимал первоначально положение M , поднимется до N . Если уровень M ограничивает собой объем v_0 , который жидкость занимает при 0° , а уровень N соответствует объему v при t , к жидкости можно приложить формулу (2):

$$v = v_0 (1 + \alpha t),$$

где α есть коэффициент объемного расширения жидкости.

Увеличение объема расширяющейся жидкости заключается, очевидно, между двумя положениями ее уровня M и N . Было бы, однако, ошибочно думать, что повышение уровня MN представляет собой линейное расширение жидкости. Это было бы верно, если бы жидкость могла равномерно расширяться по всем направлениям; но так как расширение жидкости стеснено сосудом, то избыток объема жидкости при расширении сосредоточивается весь в пространстве между M и N . Поэтому ясно, что повышение уровня MN всегда больше, чем линейное расширение жидкости, и тем больше, чем уже горлышко сосуда, и чем больше объем жидкости.

На самом деле, однако, всякий сосуд от нагревания также расширяется, но расширение твердого тела всегда меньше, чем расширение жидкости, и поэтому расширение последней все-таки встречает препятствие со стороны твердых стенок сосуда, так что почти весь избыток объема жидкости идет на поднятие ее уровня. Для примера приведем здесь небольшую таблицу коэффициентов объемного расширения жидкостей:

Ртуть ($0^\circ - 100^\circ$)	0,00018018
Анилин (0°)	0,0008171
Уксусный альдегид (0°)	0,0015464

Приведенные здесь числа хотя и представляют собой очень малые дроби, однако, все они значительно больше, чем приведенные в предыдущей таблице коэффициенты расширения

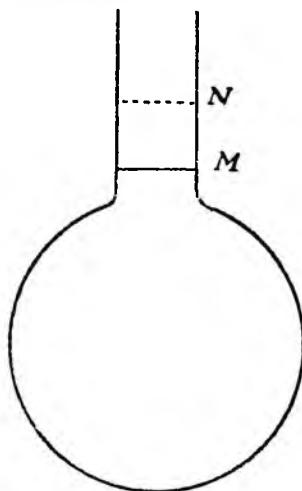


Рис. 1.

твердых тел (при сравнении необходимо, разумеется, коэффициент β множить на 3, чтобы сравнивать коэффициенты объемного расширения жидкостей с коэффициентами объемного же расширения твердых тел). Так же, как и в случае твердых тел, коэффициент α жидкостей зависит от температуры. Так, в приведенной таблице величина α для анилина дана при 0° , для других же температур ее можно вычислить по формуле, построенной по опытным данным:

$$\alpha = 0,0008171 + 0,000009191 t + 0,0000000062784 t^2.$$

О способе измерения коэффициентов расширения жидкостей будет сказано ниже.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВЕЩЕСТВА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Так как масса тела не зависит от температуры, а объем при повышении температуры увеличивается, то плотность вещества тела должна при нагревании уменьшаться. Действительно, если масса тела есть m , а объем его есть v , то плотность d выражается такой формулой:

$$d = \frac{m}{v},$$

так как плотность есть масса, заключающаяся в единице объема, или масса, деленная на объем. Отсюда следует, что в каком отношении увеличивается объем, в таком же отношении уменьшается плотность. Так как объем связан с температурой формулой (2), то отсюда выражение для плотности приобретает следующий вид:

$$d = \frac{m}{v_0(1 + \alpha t)}.$$

Но $\frac{m}{v_0}$ есть не что иное, как плотность данного вещества при 0° , так как это есть масса тела, деленная на его объем при 0° . Этую величину можно обозначить через d_0 , и тогда плотность d при температуре t выражается следующим образом через плотность d_0 того же вещества при 0° :

$$d = \frac{d_0}{1 + \alpha t} \quad (3).$$

Если нагревать снизу сосуд с жидкостью, то нижний слой жидкости нагревается раньше других слоев. При этом жидкость, образующая нижний слой, расширяется, и плотность ее делается тем меньше, чем выше температура. Так как плотность жидкости, находящейся у дна сосуда, делается при этом меньше плотности окружающей жидкости, то нагретая жидкость, как менее плотная, всплывает в остальной более холодной

жидкости, и если нагревание продолжается непрерывно, то со дна сосуда поднимается кверху непрерывный поток нагретой жидкости. Этот поток можно сделать ясно видимым, если к нижнему слою жидкости предварительно примешать какое-нибудь красящее вещество. Жидкость, образующая поток, по мере своего движения вверх охлаждается; от этого плотность ее снова увеличивается, пока не достигнет такой величины, что охладившаяся жидкость остановится в своем движении, а затем будет уже тонуть в окружающей ее жидкости, успевшей уже нагреться. Таким образом, рядом с теплым восходящим потоком будет наблюдаваться холодный нисходящий поток, при чем эти потоки все время перемешивают жидкость. При этом нагретая жидкость, поднимаясь со дна сосуда, отдает свою теплоту остальной жидкости, так что теплота все время переходит от нижних слоев на всю остальную жидкость. Это явление носит название тепловой конвекции, или передачи теплоты через конвекцию. Такое явление теплового перемешивания существует также и в газах, так как в газах, как и в жидкостях, могут существовать потоки. Как известно, тепловая конвекция играет большую роль в явлениях, происходящих в земной атмосфере, а также находит применение в деле отопления и вентиляции зданий.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСШИРЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Так как мы имеем дело с жидкостями, находящимися в сосудах, где, как было сказано, мы наблюдаем не линейное, а исключительно объемное расширение жидкости, то под коэффициентом расширения жидкостей всегда разумеется коэффициент объемного расширения.

Измерить непосредственно коэффициент расширения жидкости, находящейся в сосуде, можно было бы только в том случае, если бы сам сосуд от нагревания не расширялся. Только в этом случае повышение уровня MN на рис. 2 соответствовало бы истинному расширению жидкости. Так как на самом деле сосуд расширяется, то уровень жидкости поднимается уже на меньшую высоту. Если бы коэффициент расширения сосуда равнялся коэффициенту расширения жидкости, мы совсем не заметили бы передвижения уровня жидкости относительно сосуда, и, если бы мы перед нагреванием отметили положение уровня меткою на сосуде, уровень жидкости не сдвинулся бы с этой метки. В действительности, как мы видели, твердое вещество сосуда расширяется не так сильно, как жидкость, и то расширение, которое мы наблюдаем на опыте, есть на самом деле разность расширений жидкости и сосуда. Интересно отметить тот факт, что часто в начале нагревания уровень жидкости в сосуде не повышается, а понижается. Это происходит потому, что сосуд успевает нагреться и расшириться раньше, чем успеет в достаточной степени прогреться жидкость.

Таким образом, если мы желаем измерить коэффициент α жидкости из наблюдения увеличения объема жидкости в сосуде, нам необходимо знать коэффициент расширения вещества сосуда. Можно, однако, обойти это затруднение, если воспользоваться измерением коэффициента расширения по способу Дюлонга и Пти. Этот способ основан на том, что на опыте наблюдается не увеличение объема жидкости при нагревании, а уменьшение ее плотности. Пусть при некоторой температуре t_1 плотность жидкости есть d_1 , а при температуре t_2 ее плотность будет d_2 . Тогда из формулы (3) мы имеем:

$$d_1 = \frac{d_0}{1 + \alpha t_1}, \quad d_2 = \frac{d_0}{1 + \alpha t_2}.$$

Если разделим эти равенства одно на другое, получаем

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2}.$$

Отсюда можно определить α , если известны температуры t_1 и t_2 , и если известно отношение плотностей жидкости $\frac{d_2}{d_1}$, соответствующих этим температурам. В описываемом способе Дюлонга и Пти отношение $\frac{d_2}{d_1}$ измеряется при помощи сообщающихся сосудов. Известно, что если два сообщающиеся сосуда содержат в себе жидкости различной плотности, то высота уровней жидкостей в этих сосудах обратно пропорциональна плотности. Чем меньше плотность жидкости, тем выше должен быть столб этой жидкости, чтобы уравновесить собой давление более плотной жидкости в другом сосуде (рис. 3). Высота уровней жидкостей h_1 и h_2 считается от того уровня MN , по которому соприкасаются между собой обе жидкости. Если h_1 есть высота уровня жидкости, плотность которой d_1 , а h_2 относится к жидкости с плотностью d_2 , то условие равновесия есть, как известно,

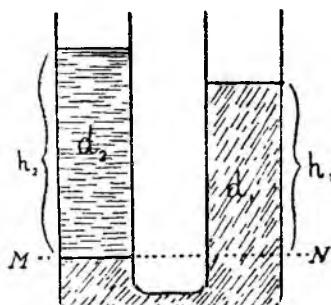


Рис. 2.

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{h_1}{h_2}.$$

Пусть в обоих сосудах налита одна и та же жидкость, но различная ее плотность в обоих сосудах происходит от того, что правый сосуд поддерживается при температуре t_1 , а левый—при t_2 . Тогда, измерив высоты уровня h_1 и h_2 , мы можем

определить коэффициент расширения жидкости α , пользуясь уравнением, полученным из двух последних формул:

$$\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2} = \frac{h_1}{h_2}.$$

Из этого уравнения мы можем определить α , при чем коэффициент расширения сосудов нам знать не нужно. Хотя сосуды и расширяются от нагревания, но известно, что равновесие жидкостей в сообщающихся сосудах не зависит от ширины сосуда, а только от высоты уровня.

Измерив коэффициент расширения какой-нибудь жидкости (напр., ртути) по способу Дюлонга и Пти, мы можем затем наблюдать кажущееся ее расширение в обыкновенном сосуде (рис. 1). Отсюда можно судить о том, насколько расширяется сосуд, и, узнав, таким образом, коэффициент его расширения, в дальнейшем пользоваться этим сосудом для измерения коэффициентов расширения других жидкостей.

ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСШИРЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Выше мы указывали, что коэффициенты расширения твердых тел и жидкостей не являются вполне постоянными числами, а зависят до некоторой степени от температуры. В формуле (2):

$$v = v_0 (1 + \alpha t);$$

зависимость между v и t можно изобразить графически, если вдоль горизонтальной оси Ot (рис. 3) откладывать температуру t , а вдоль вертикальной оси Ov — объем v . Тогда при $t = 0$ объем изобразится ординатой $OA = v_0$, а увеличение объема при нагревании изобразится поднимающейся вверх линией AB . Всякой заданной температуре t , изображающейся отрезком (абсциссой) OP , соответствует объем, изображаемый длиной соответствующей ординаты PM .

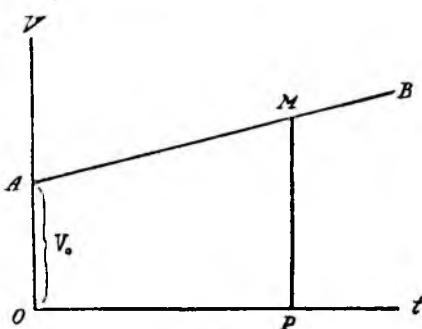


Рис. 3.

Если в формуле (2), которую можно написать

$$v = v_0 + v_0 \alpha t,$$

α есть постоянное число, то при повышении температуры на каждый градус к первоначальному объему v_0 прибавляется все одна и та же постоянная величина $v_0 \alpha$. В этом случае линия

AB поднимается над осью *Ot* равномерно, так что ордината *PM* с каждым градусом получает одинаковое приращение своей высоты. Отсюда ясно, что в случае постоянства коэффициента расширения α линия *AB*, изображающая зависимость объема от температуры, есть прямая линия. Чем больше α , тем круче поднимается эта прямая вверх.

На самом деле, однако, коэффициент α всегда немного зависит от температуры. Так, например, мы видели, что опытное измерение величины α для анилина привело к формуле

$$\alpha = 0,0008171 + 0,000009191 t + 0,00000000062784 t^2,$$

и вообще каждый коэффициент расширения всегда можно изобразить в виде суммы членов с возрастающими степенями t :

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 t + \alpha_3 t^2 + \dots;$$

произведя измерения α при различных температурах t , можно определить из опыта все коэффициенты $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ и т. д., и чем точнее производятся измерения, тем большее число членов приходится вводить в выражение для α . Из приведенного примера анилина видно, однако, что чем выше степень t в данном члене, тем коэффициент при степени t в этом члене меньше; таким образом, если мы возьмем три члена

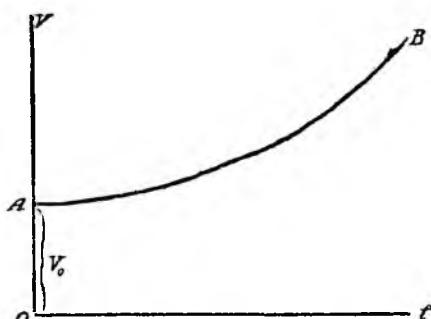


Рис. 4.

и отбросим все остальные, то и в том случае мы можем вычислить α с очень большой точностью. При этом условии зависимость между температурой и объемом изображаемая формулой (2), приобретает несколько более сложный вид:

$$v = v_0 (1 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \alpha_3 t^3).$$

Если мы пожелаем теперь изобразить эту зависимость графически, мы не получим уже прямой линии, как на рис. 3; линия, изображающая v , в зависимости от t будет подниматься вверх с каждым градусом все более быстро, так что она представит из себя кривую линию *AB* на рис. 4, обращенную своею выпуклостью к оси *Ot*. Этот загиб кривой кверху обусловлен прибавлением к первоначальному объему v_0 , кроме прежнего члена $v_0 \alpha_1 t$, еще новых членов $v_0 \alpha_2 t^2$ и $v_0 \alpha_3 t^3$ (эти члены) получаются, если раскроем скобки в последнем равенстве.

Поэтому ясно, что чем меньше коэффициенты α_2 и α_3 , тем менее заметно искривлена линия AB , а так как коэффициенты α_2 и α_3 всегда очень малы, то линию AB мы можем на значительном протяжении принимать за прямую, другими словами, в более или менее широких пределах температуры считать коэффициент расширения α постоянным.

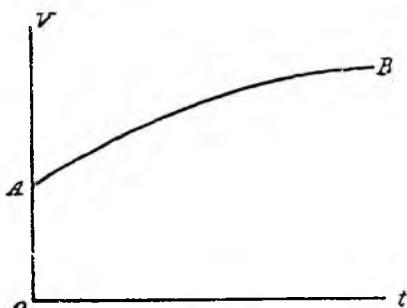


Рис. 5.

До сих пор мы предполагали, что все коэффициенты α_1 , α_2 , α_3 положительны. Есть, однако вещества, у которых коэффициент α_2 отрицателен; таковы, напр., из жидкостей

уксусноамиловый эфир и хлораль, а из твердых тел — гипосульфит натрия. Для таких тел кривая AB (рис. 5) отклоняется от прямой линии не вверх, а вниз, т.-е. обращена к оси Ot вогнутой стороной (рис. 6).

Случай, когда отрицателен коэффициент α_1 , до сих пор известен только один, а именно это есть случай воды. При низких температурах, пока члены $\alpha_2 t^2$ и $\alpha_3 t^3$ малы, влияние отрицательного члена $\alpha_1 t$, преобладает над другими, и поэтому при низких температурах 0° — 4° объем воды при нагревании не увеличивается, а уменьшается. При температурах выше 4° положительный член $\alpha_2 t^2$ преобладает над отрицательными членами $\alpha_1 t$ и $\alpha_3 t^3$, так что объем воды начинает увеличиваться и увеличивается далее непрерывно. Кривая объема AB для воды имеет минимум, соответствующий приблизительно 4° . При этой температуре вода имеет наибольшую плотность.

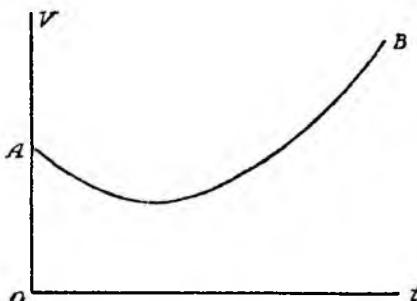


Рис. 6.

II. ТЕПЛОТА И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

ПРИРОДА ТЕПЛОТЫ

Когда мы нагреваем какое-нибудь тело, мы замечаем в этом теле различные изменения: тело увеличивается в размере, на ощупь оно становится более теплым; прикасающийся к нему термометр показывает повышение температуры. Общую причину всех этих явлений мы называем теплотой, и, чтобы сообщить телу более высокую температуру, чтобы нагреть его, необходимо ввести в тело некоторое количество теплоты. Чем более высокой температуры мы желаем достигнуть, тем большее количество теплоты мы должны ввести в тело.

Для того, чтобы объяснить, что такое теплота по самой своей сущности, и какие изменения происходят во внутреннем строении тела вследствие нагревания, необходимо составить себе определенное представление о строении вещества вообще. Мы представляем себе, что всякое однородное вещество, как вода, воздух или стекло, обладает только каждойющейся однородностью. На самом деле всякое вещество состоит из отдельных мелких частиц—молекул, разделенных пустыми промежутками. Каждая молекула данного вещества, в свою очередь, образована из некоторого определенного числа более мелких частиц—атомов, т.-е. частиц тех химических элементов, из которых состоит данное вещество. К такому взгляду на строение вещества приводят нас химические явления.

Молекулы каждого вещества так малы, что каждую молекулу в отдельности нельзя видеть даже в микроскоп. Ниже будет, однако, указано, каким путем можно судить довольно точно о величине молекулы. Ниже будут также приведены различные опытные факты, которые нам ясно показывают, что молекулы действительно существуют; но и сейчас уже можно указать на некоторые явления, из которых можно заключить о существовании молекул, или о том, что вещество не сплошь заполняет то пространство, которое занято тем или другим телом. Одно из наиболее характерных явлений, сюда относящихся, есть растворение тел: так называемой «непроницаемости», о которой говорилось в старой физике, на самом деле не существует; тела обладают способностью распространяться одно внутри другого, образуя однородную смесь. Растворяя, напр., сахар в воде, мы получаем раствор, в котором вещество

сахара совершенно равномерно заполняет пространство, занятное водой. Это явление вполне объясняется тем, что молекулы сахара распределяются в тех пустых промежутках, которые существуют между молекулами воды. Существование этих пустых промежутков особенно ясно видно в тех случаях, когда при смешении двух веществ объем смеси получается меньше, чем сумма объемов смешивающихся веществ, как, например, в случае этилового спирта и воды; такое явление можно понять только тогда, если представить себе, что молекулы спирта помещаются между молекулами воды. Далее сжимаемость тел легко объясняется тем, что, сжимая какое-нибудь тело, мы заставляем его молекулы приближаться друг к другу, следовательно, уменьшение объема тела сводится к уменьшению промежутков между молекулами. Явления теплового расширения и сжатия при охлаждении также вполне понятны, как изменения величины между-молекулярных расстояний.

Для объяснения тепловых явлений приходится предположить, как это будет видно из дальнейшего, что молекулы всякого тела находятся в постоянном движении. Это движение имеет особенно простую форму в случае газа. Молекулы газа движутся по всевозможным направлениям, при чем каждая из них летит по инерции прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не столкнется с другой летящей молекулой. Вследствие удара двух молекул, каждая из них меняет направление своего движения и свою скорость и летит в новом направлении с новой скоростью, пока не произойдет новое столкновение. Скорость движения различных молекул газа различна; при огромном числе молекул, среди них есть и быстро и медленно летящие молекулы; кроме того, каждая молекула изменяет скорость своего полета после каждого столкновения. Но в однородно нагретом газе всегда можно говорить о некоторой средней скорости движения молекул, и эта средняя скорость, как будет видно из дальнейшего, зависит от температуры: чем выше температура, тем в среднем быстрее летают молекулы газа. Этим свободным полетом газовых молекул и объясняется то основное свойство газообразного состояния вещества, что всякий газ всегда сам собой стремится расширяться, стремится занять как можно больший объем. Если в сосуде, содержащем газ, имеется отверстие, газ через это отверстие непременно улетает. Это неограниченное стремление газа расширяться и объясняется тем, что молекулы газа постоянно движутся по всевозможным направлениям и стремятся разлететься во все стороны друг от друга. Если же газ заключен в закрытом со всех сторон сосуде, движение молекул встречает препятствие со стороны стенок сосуда. Движущиеся молекулы ударяются в стенки сосуда и отскакивают обратно. Эти удары многих молекул, непрерывно ссыплющиеся на стенку, и производят то, что мы называем давлением газа.

Жидкости отличаются от газов тем, что они не стремятся расширяться и занять как можно больший объем; наоборот, жидкость, предоставляемая самой себе, стремится стянуться в каплю. Это явление, на котором мы также ниже остановимся подробнее, указывает на то, что молекулы жидкости не свободны, как у газа, а притягивают друг друга. Поэтому движение молекул жидкости является более стесненным по сравнению с газовыми молекулами, и хотя оно проходит с теми же скоростями, но каждая молекула в жидкости уже не движется прямолинейно, по инерции, так как путь ее постоянно искривляется притяжением соседних молекул.

Особенно сильно должно быть стеснено движение молекул в твердых телах. Основное свойство твердого тела состоит в том, что твердое тело стремится сохранить свою форму, противодействует изменению формы. Чтобы объяснить это свойство твердого тела, необходимо предположить, что каждая его молекула (или атом, как мы увидим ниже) сохраняет совершенно определенное положение. Всякое заметное смещение молекулы вызвало бы сейчас же изменение формы тела. Однако, есть факты, которые заставляют нас принять, что и в твердых телах молекулы (или атомы) движутся, только движения каждой молекулы представляют собой незначительные колебания около некоторого ее среднего положения, которое является для нее положением равновесия.

Все изложенное выше представляет собой основу того, что называется кинетической теорией вещества. Согласно этой теории, для которой мы ниже много раз будем иметь практическое подтверждение, молекулы всякого тела постоянно движутся, при чем средняя скорость их движения тем больше, чем выше температура. Процесс нагревания тела есть, таким образом, не что иное, как увеличение скорости движения его молекул.

Отсюда становится ясно, в чем состоит сущность теплоты: теплота есть движение молекул вещества; и, чем больше в теле теплоты, чем сильнее оно нагрето,—это значит,—тем быстрее движутся молекулы тела.

ТЕПЛОТА, КАК ФОРМА ЭНЕРГИИ

Из механики известно, что на каждое тело можно смотреть с той точки зрения, какую работу оно может совершить. Эта способность к совершению работы называется, как известно, энергией. Поднятый груз, закрученная пружина, запруженная вода хотя и неподвижны, но обладают энергией благодаря тому, что могут сами собой прийти в движение, если грузу дать возможность падать, воде—вытекать, пружине—раскручиваться. Энергия такого тела, хотя бы в данный момент и

неподвижного, но могущего прийти в движение благодаря своему положению или состоянию, называется, как известно, потенциальной энергией. Если груз веса p поднят на высоту h над некоторым уровнем, то, падая, на этот уровень, он теряет свою энергию; но в это время сила тяжести совершает работу, равную произведению силы на пройденный путь, т.-е. ph . Эта работа получена ~~засчет~~ потенциальной энергии поднятого груза, так как, если бы груз не был поднят на высоту h , при падении его мы не получили бы работу ph . Таким образом, потенциальную энергию можно измерить той работой, которая получается при затрате этой энергии. Вообще всякую энергию тела или некоторой системы тел измеряют работой, которую данное тело или данная система могут совершить при данных условиях. Наоборот, чтобы сообщить грузу потенциальную энергию, необходимо его поднять на высоту h , т.-е. затратить ту же работу ph , которой выражается его потенциальная энергия. Отсюда ясно, что энергию всякого тела можно выражать или той работой, которую дает тело, теряя свою энергию, или той работой, которую необходимо затратить, чтобы сообщить телу энергию. Во всяком случае, всякая энергия выражается эквивалентной ей работой и измеряется в единицах работы (в эргах, килограмм-метрах, джаулях).

Из механики известно, далее, что энергией обладает всякое движущееся тело ~~благодаря своему движению~~. Брошенное кверху тело поднимается на некоторую ~~работу~~ против силы тяжести; это поднятие имеет причину в том, что в момент бросания телу сообщают движение, сообщают ему скорость, направленную вверх. Если бы тело не привести в движение, оно не могло бы само собой подняться на высоту. Следовательно, способность к поднятию, способность к совершению работы присутствует в нем благодаря его движению, это есть энергия движения, или то, что называется кинетической энергией. Если движущееся тело обладает массой m и движется со скоростью u , то, как известно из механики, та работа, которую тело может совершить благодаря своему движению, или его кинетической энергии E , выражается такой формулой:

$$E = \frac{1}{2} mu^2 \quad (4).$$

Далее, известно, что энергия способна переходить с одного тела на другое, когда, напр., движущееся тело ударяет неподвижное и приводит его в движение. Энергия может превращаться из одной формы в другую, что мы видим, например, когда потенциальная энергия поднятого тела превращается в кинетическую энергию во время падения. Количество исчезнувшей энергии во всяком процессе равно количеству появившейся на другом теле или в другой форме. В этом и заключается известный закон сохранения энергии, который

утверждает, что энергия не уничтожается и не создается вновь, но может только превращаться в различные формы.

Энергия существует в природе в различных видах. Тела наэлектризованные обладают энергией благодаря своей способности приводить в движение притягиваемые и отталкиваемые тела. При химических реакциях также проявляется энергия, особенно наглядно обнаруживающаяся при взрывах. Энергия обладает также всякое нагретое тело. Это видно, например, из того, что если мы внесем какое угодно нагретое тело в неподвижную жидкость или газ, то последние, нагреваясь, будут давать уже описанное выше явление конвекции и, следовательно, придут в движение, т.-е. приобретут от нагретого тела кинетическую энергию. Таким образом, нагретое тело действительно обладает энергией, другими словами, теплота есть форма энергии. Если мы нагреваем воду в закупоренном сосуде, мы сообщаем воде тепловую энергию. Вода в результате этого закипает, и образующийся пар своим давлением с силой выбрасывает пробку: тепловая энергия превратилась в энергию движения пробки. То же самое происходит и во всех паровых машинах; в них теплота идет на образование пара, который своим давлением приводит машину в движение, при чем энергия этого движения берется из той теплоты, которая вводится в машину.

Гораздо чаще наблюдается обратное явление: переход энергии движения в теплоту. Когда движущееся тело ударяется в твердое препятствие, движение останавливается. Но энергия движения не может исчезнуть, по закону сохранения энергии взамен ее должна появиться какая-нибудь другая энергия. И, действительно, двигающееся тело при ударе нагревается.

Всякое движение в природе всегда сопровождается трением; трение замедляет движение, уменьшает вследствие этого кинетическую энергию движущегося тела, так как последняя зависит от скорости движения (см. формулу 4). Но при всяком трении всегда развивается теплота, тепловая энергия появляется вместо исчезнувшей энергии движения.

Представим себе быстро вращающееся колесо. Если его затормозить, энергия его движения исчезает, но взамен ее и колесо и тормаз нагреваются. Такой переход движения в теплоту приобретает особый смысл, если мы вспомним, что теплота заключается в движении молекул тела. Колесо в целом остановилось, но зато оно нагрелось, т.-е. это значит, что молекулы колеса стали двигаться быстрее. Движение колеса, как целого, заменилось движением его отдельных молекул. Таким образом, переход энергии движения в теплоту есть переход движения в движение; разница заключается в том, что движение тела в обычном смысле мы воспринимаем непосредственно, как движение, а движение молекул мы не видим, но ощущаем, как теплоту.

Когда падающий груз двигался прямолинейно вниз, его молекулы, участвуя в данном движении, совершали одинаковые прямолинейные пути, движения всех молекул происходили совершенно определенным образом. В момент удара движение тела, как целого, прекратилось, и молекулы его вместо прежнего упорядоченного движения стали производить непорядоченные тепловые движения по различным направлениям с различными скоростями. Во вращающемся колесе все его молекулы описывали круги с центром на оси вращения и при этом двигались с определенными скоростями. После торможения и в этом случае упорядоченное движение молекул переходит в неупорядоченное, нестройное движение тех же самых молекул, воспринимаемое нами в форме теплоты. Вообще, всякий переход движения в теплоту есть по существу переход упорядоченного движения молекул в неупорядоченное, есть не что иное, как нарушение упорядоченности движения. Обратно, превращение теплоты в движение есть восстановление порядка в движении молекул.

Если теплота есть форма энергии — с одной стороны, а с другой стороны — сущность теплоты заключается в беспорядочном движении молекул, то отсюда ясно, что тепловая энергия есть энергия движущихся молекул, это есть сумма кинетических энергий всех молекул данного тела. В простейшем случае одноатомного газа, каждая молекула, которая состоит из одного атома (напр., аргон, ртутный пар), тепловая энергия есть просто сумма энергий поступательного движения всех молекул, т.-е. сумма выражений $\frac{1}{2} m v^2$, где m — масса одной молекулы, v — скорость ее поступательного движения. В молекулах многоатомных приходится принимать во внимание также вращение молекулы во время ее движения; это вращательное движение также содержит в себе долю кинетической энергии. Во всяком случае, каково бы ни было движение молекул тела, общая энергия этого движения и есть та теплота, которая в данном теле содержится.

КОЛИЧЕСТВО ТЕПЛОТЫ

Когда мы нагреваем какое-нибудь тело, мы вводим в него некоторое количество теплоты. Это количество теплоты представляет ту энергию, которую мы сообщаем молекулам тела. Молекулы начинают двигаться быстрее, что сказывается в повышении температуры тела. Чем более высокую температуру мы желаем получить, тем более быстро мы должны заставить двигаться молекулы, следовательно, тем больше теплоты мы должны ввести в данное тело.

Количество теплоты, необходимое для того, чтобы повысить температуру тела на определенное число градусов, зависит, однако, не только от того, насколько повышается температура,

но зависит также от массы самого тела. Представим себе, что мы желаем нагреть воду до кипения, т.-е. повысить ее температуру от комнатной, приблизительно 20° , до 100° . Если мы нагреваем небольшое количество воды в пробирке, то для того, чтобы она закипела, достаточно небольшого количества теплоты, и вода закипит быстро. В большом чане вода закипит далеко не так скоро, потому что требуется гораздо больше теплоты, чтобы достичнуть той же температуры,—во столько раз большее количество теплоты, во сколько раз большая масса воды нагревается. Это должно быть ясно из того, что, когда мы нагреваем какое-нибудь тело, мы должны нагреть каждый грамм вещества этого тела, должны сообщить энергию движения молекулам в каждом грамме. Отсюда следует, что для нагревания тела до данной температуры, т.-е. для того, чтобы довести движения его молекул до данной величины скорости, требуется сообщить телу количество тепловой энергии, пропорциональное числу граммов этого тела, т.-е. количество теплоты, пропорциональное массе тела. С другой стороны, количество теплоты, уже содержащейся в данном теле, тем больше, чем выше температура тела, и тем больше, чем больше его масса, так как каждый его грамм содержит в себе определенное количество теплоты.

Для измерения количества теплоты необходимо установить единицу измерения. За единицу количества теплоты принимается обычно то ее количество, которое требуется, чтобы 1 грамм воды нагреть на 1° Цельсия. Эта единица называется калорией (от латинского слова calor—теплота). Обратно, при охлаждении на 1° одного грамма воды, последний теряет 1 калорию теплоты. Величина калории не является, однако, вполне постоянной, так как количество теплоты, необходимое для нагревания 1 грамма воды на 1 градус, зависит в небольшой степени от температуры воды. Обычно за одну калорию принимается то количество теплоты, которое требуется для нагревания 1 грамма воды с $14,5^{\circ}$ до $15,5^{\circ}$. Иногда определяют калорию как 0,01 количества теплоты, потребного для нагревания 1 ~~градуса~~ воды от 0° до 100° .

Установленная таким образом единица количества теплоты называется часто малой калорией или грамм-калорией (gr.-cal.), в отличие от большой калории, которая представляет собой то количество теплоты, которое нагревает на 1° один килограмм воды. Понятно, что большая калория равна 1000 малых.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Чтобы нагреть на 1° один грамм воды, требуется 1 калория. Для нагревания большего количества воды требуется и большее количество теплоты, во столько раз большее, во сколько раз больше взята масса. То количество теплоты, которое

требуется для нагревания на 1° данного тела, называется теплоемкостью этого тела. Нетрудно видеть, что теплоемкость данного количества воды равна стольким калориям, скольким граммам равняется взятая масса воды, так как на нагревание каждого грамма на 1° затрачивается по 1 калории. Таким образом, теплоемкость воды численно равна ее массе; теплоемкость m граммов воды равна m калориям.

Если мы будем брать равные массы различных веществ, то оказывается, что теплоемкость их будет различна. Возьмем две гирьки одинаковой массы, медную и свинцовую; нагрев их предварительно до одинаковой температуры (напр., в сосуде с кипящей водой), опустим гирьки в два стакана с равным количеством воды; тогда вода в обоих стаканах нагреется, но неодинаково; в стакане с медной гирькой термометр покажет большее повышение температуры, чем в том стакане, куда опущена свинцовая гирька. Это происходит потому, что у гирек, несмотря на одинаковую массу, различная теплоемкость, и, следовательно, при нагревании на то же число градусов, гирьки поглотили не равные количества теплоты. Теплоемкость медной гирьки больше, чем свинцовой, и поэтому медная гирька приняла в себя при нагревании большее количество теплоты. При опускании гирек в стакан, медная гирька, как содержащая в себе больше теплоты, сильнее нагрела воду в своем стакане, чем свинцовая гирька.

Для сравнения между собой теплоемкостей различных веществ необходимо брать равные массы этих веществ так, чтобы разница в их теплоемкости проистекала не от различной массы, а от различного вещества. Обыкновенно сравнивают между собой теплоемкости 1 грамма того или другого вещества. Эта величина называется удельной теплоемкостью или удельной теплотой данного вещества. Таким образом, удельная теплоемкость есть то количество теплоты, которое требуется, чтобы 1 грамм данного вещества нагреть на 1° . Удельная теплоемкость выражается в калориях. Поэтому ясно, что удельная теплоемкость воды равна 1, так как для нагревания 1 грамма воды на 1° затрачивается 1 калория. Удельные теплоемкости некоторых других веществ приведены в следующей таблице:

Медь	0,094
Свинец	0,031
As ₂ S ₂	0,011
Бутиловый спирт чистый . . .	0,689
» » 7,6% раствор.	1,086

Из таблицы видно, что вода отличается от других тел большой величиной своей удельной теплоемкости: у большинства тел удельная теплоемкость меньше 1, т.-е. меньше, чем у воды. Этим объясняется действие воды, как охлаждающего средства.

Водный раствор спиртов представляет исключение. Величины, приведенные в таблице, относятся к комнатной температуре. При повышении температуры удельная теплоемкость возрастает, как видно из следующей таблицы (c —уд. теплоемкость):

		c
Литий металлический	0°	0,795
» »	190°	1,375
Графит	—244°	0,005
»	—186°	0,027
»	—78° — + 18°	0,134
»	+ 139°	0,254
»	+ 642°	0,445

При более высоких температурах, литий, как видно из таблицы, приобретает удельную теплоемкость, превышающую даже удельную теплоемкость воды. При низких температурах теплоемкость тел весьма мала. Нернст вывел из теоретических соображений, что у всех веществ не в газообразном состоянии теплоемкость должна равняться 0 при температуре -273° (абсолютный 0, о котором речь будет ниже). Теплоемкость газов будет нами рассмотрена в связи с другими свойствами газообразного состояния.

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Для опытного измерения удельной теплоемкости тел существуют различные способы. Здесь мы рассмотрим только один из них, а именно способ, основанный на применении калориметра Реню. Такой калориметр представляет собой металлический (большей частью латунный) стакан, в который наливается вода и помещается термометр. Пусть в калориметре имеется M граммов воды при температуре t_1 . Помещаем в калориметр то тело, удельную теплоемкость которого мы желаем узнать. Пусть масса этого тела есть m , и тело предварительно нагрето до температуры t_2 , при чем пусть $t_2 > t_1$. Тогда при соприкосновении с водой испытуемое тело будет охлаждаться, а вода будет нагреваться до тех пор, пока и тело и вода не примут одну и ту же окончательную температуру t , промежуточную между t_1 и t_2 . Повышение температуры воды будет, таким образом, $t - t_1$; так как удельная теплоемкость воды равна 1, то каждый грамм воды приобретет при этом $t - t_1$ калорий, а вся масса M воды получит $M(t - t_1)$ калорий. С другой стороны, испытуемое тело охлаждается на $t_2 - t$ градусов, и если удельная теплоемкость его равна c , то каждый грамм, теряя при охлаждении на каждый градус c калорий, всего должен потерять $c(t_2 - t)$ калорий, а все тело $-m c(t_2 - t)$

калорий. Если вся теплота, потерянная телом, пошла на нагревание воды, мы можем написать равенство:

$$mc(t_2 - t) = M(t - t_1),$$

которое и представляет собой уравнение с единственным неизвестным c .

На самом деле, однако, не вся теплота, теряется телом, идет на нагревание воды, так как часть этой теплоты затрачивается на нагревание самого калориметра. Последний делается обычно из латуни, потому что латунь хорошо проводит теплоту, и таким образом весь калориметр скоро приобретает ту же окончательную температуру t , которую имеют и вода и испытуемое тело. Тогда повышение температуры калориметра равняется, как и у воды, $t - t_1$ градусам, и, чтобы узнать, какое количество теплоты калориметр приобрел, нужно $t - t_1$ помножить на общую теплоемкость всего калориметра C . Теперь мы можем написать, что теплота, отданная испытуемым телом, идет на нагревание воды и на нагревание калориметра:

$$mc(t_2 - t) = M(t - t_1) + C(t - t_1) \quad (5).$$

Чтобы определить интересующую нас величину c из этого уравнения, мы должны предварительно узнать, чему равняется теплоемкость калориметра C . Эту величину легко вычислить, помножив удельную теплоемкость того материала, из которого сделан калориметр (для латуни 0,094), на массу калориметра. При более точных измерениях, следует, однако, под буквой C разуметь теплоемкость не одного только калориметра, но и всех тел, которые находятся в соприкосновении с водой и также нагреваются на счет той теплоты, которую отдает охлаждающееся испытуемое тело. К таким телам следует отнести прежде всего находящийся в калориметре термометр, а затем также мешалку, которую часто употребляют для помешивания воды в калориметре, чтобы вода принимала вся одну и ту же температуру. Под буквой C следует поэтому подразумевать сумму теплоемкостей калориметра, термометра и мешалки, что сильно усложняет вычисления.

Для непосредственного определения величины C можно поступить следующим образом. Из уравнения (5) можно определить C , если величина c нам будет известна. Поэтому, прежде чем производить опыт с испытуемым телом, мы помещаем в калориметр тело, для которого величина c уже известна; проще всего, если в качестве такого тела мы возьмем воду, для которой $c = 1$, и, следовательно, наливая в калориметр сверх имевшейся в нем воды новую порцию воды, предварительно нагретой, мы получим уравнение (5), в котором все величины будут нам известны за исключением C . Определив таким способом C , мы производим второй опыт уже с испытуемым телом

неизвестной нам теплоемкости; этот опыт приводит нас опять к уравнению (5), в котором величина C нам уже известна из предварительного опыта. Мы получаем, таким образом, уравнение, в котором единственным неизвестным является интересующая нас удельная теплоемкость.

Часть той теплоты, которую отдает испытуемое тело при своем охлаждении, может идти, однако, не только на нагревание воды, калориметра и других приборов, но может также отдаваться и окружающим калориметр телам. Так как эту часть теплоты учесть очень трудно, то необходимо сделать ее как можно меньше. Для этой цели калориметр C (рис. 7) во время опыта помещают внутри охранного металлического стакана S . Слой воздуха, заключающийся между стенками обоих стаканов, представляет собой оболочку, плохо проводящую теплоту, и так как воздушный слой заключен между неподвижными стенками, то этим задерживается движение нагретого воздуха около калориметра, и становится невозможным приток холодного воздуха к калориметру извне. Чтобы между калориметром и охранным стаканом не было передачи теплоты вследствие непосредственного соприкосновения, калориметр стоит на подставках B из вещества, плохо проводящего теплоту.

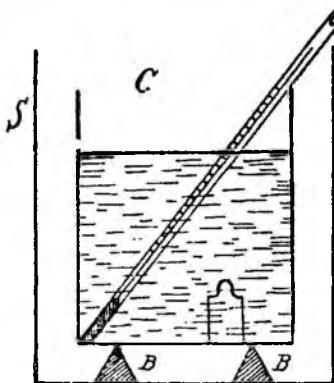


Рис. 7.

МЕХАНИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ ТЕПЛОТЫ

Всякое нагретое тело, как мы видели, содержит в себе энергию в виде теплоты; энергия же всякого рода может быть превращена в работу, т.-е. использована для получения работы. Поэтому возникает вопрос, какую величину работы может нам дать 1 калория тепловой энергии? Эта величина называется **механическим эквивалентом теплоты**.

Если бы мы взяли какую-нибудь тепловую машину, заметили бы, сколько калорий пошло на ее нагревание, а затем измерили бы, какую работу машина совершила, то, разделив полученную работу на число затраченных калорий, мы могли бы узнать, какая работа совершается одной калорией, т.-е. **механический эквивалент теплоты**. Но ниже мы увидим, что в тепловых машинах, как и во всех процессах, переводящих теплоту в работу, не вся затраченная теплота превращается действительно в работу; часть теплоты остается неиспользованной.

Наоборот, затрачивая работу, мы можем получить теплоту, как мы это видели на примере падающего тела, где сила тяжести совершает работу падения тела, и в результате этого падения при ударе о неподвижное препятствие тело нагревается. Количество работы, затраченной для получения 1 калории теплоты, равно тому количеству работы, которое получается при затрате 1 калории: этого требует закон сохранения энергии. Отсюда ясно, что механический эквивалент теплоты мы можем определить, как ту работу, которую нужно затратить для получения 1 калории теплоты. На практике измерение механического эквивалента путем перевода работы в теплоту более удобно, чем при обратном процессе, потому что работу можно перевести в теплоту полностью, между тем как теплоту перевести полностью в работу нельзя, так как мы уже упоминали, что при таких процессах часть энергии всегда остается в форме теплоты.

Для измерения механического эквивалента теплоты существует довольно много способов. Здесь мы опишем один из них, способ Джакуля, в несколько упрощенном виде. Прибор для из-

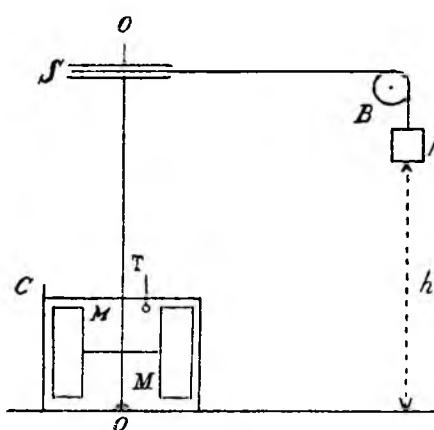


Рис. 8.

мерения представлен на рис. 7. На ось OO надет неподвижно шкив S ; на шкив намотана нитка, перекинутая через блок B , а к концу нитки привязан груз p . Когда груз падает, нитка сматывается со шкива S , и ось OO приходит во вращение. Чтобы тормозить движение оси и получить сильное трение, к оси в нижней ее части прикреплены крылья MM , которые врачаются вместе с осью. Крылья движутся в сосуде C , наполненном жидкостью, при чем, чтобы

трение крыльев о жидкость было как можно больше, вращение жидкости в сосуде затруднено целым рядом перегородок внутри сосуда; перегородки снабжены отверстиями, сквозь которые крылья могут проходить.

Работа в этом приборе производится силой тяжести, вызывающей падение груза p . Движение груза встречает сопротивление в виде трения крыльев M о жидкость. В результате трения происходит нагревание крыльев и жидкости, при чем полученное таким образом количество теплоты берется из работы падения груза: работа превращается в теплоту. Чтобы узнать затраченную работу, нужно вес груза p помножить на

путь h , пройденный грузом во время падения. Чтобы узнать полученную теплоту, сосуд C служит калориметром, в который вставлен термометр T . Если после падения груза температура поднялась на t градусов, количество полученной теплоты равно Ct , где C есть теплоемкость жидкости, сосуда, крыльев, вообще всех тех тел, которые нагреваются. Чтобы узнать механический эквивалент теплоты, т.-е. работу, дающую 1 калорию, необходимо работу rh разделить на Ct .

Для более точного расчета необходимо ввести еще некоторые поправки. Во-вторых, хотя падение груза r и тормозится трением крыльев M , однако, все-таки в конце своего пути груз приобретает некоторую скорость, т.-е. часть работы падения превращается в кинетическую энергию. Если масса груза есть m , а скорость в конце пути равна v , приобретенная кинетическая энергия равна $1/2 mv^2$; эту величину нужно вычесть из работы падения, прежде чем разделить последнюю на Ct . Во-вторых, трение происходит не только внутри калориметра, но и в других частях прибора, напр., в блоке B . Работу этого трения также следует вычесть из работы падения.

В результате более точных измерений была найдена следующая величина для механического эквивалента теплоты:

$$1 \text{ малая калория} = 4,1842 \cdot 10^7 \text{ эргов.}$$

В технических единицах эта величина выражается следующим образом:

$$1 \text{ большая калория} = 426,5 \text{ килограмм-метров.}$$

В последнем числе вес килограмма принят для широты Москвы.

Таким образом, если 1 килограмм воды упадет с высоты 426,5 метров и ударится о нетеплопроводную подставку, он приобретет 1 большую калорию, и, следовательно, температура его поднимется на 1° .

II. ПЕРЕДАЧА ТЕПЛОТЫ

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Если мы будем нагревать конец металлической проволоки, то нагреваться будет не один только конец, но и вся проволока; теплота потечет от более нагретого конца к более холодному, и температура всех частей проволоки будет повышаться. Это есть явление теплопроводности, которое состоит в том, что если в различных частях тела, твердого, жидкого или газообразного, имеется неодинаковая температура, то всегда происходит течение теплоты от частей тела с более высокой температурой к частям с более низкой температурой. Передача теплоты путем теплопроводности происходит не только внутри тела, но также и от одного тела к другому, если эти тела друг друга касаются. На этом основано как нагревание различных тел путем соприкосновения с источниками теплоты, так и изменение температуры тел термометром.

С точки зрения кинетической теории, явление теплопроводности совершенно понятно. Если в двух частях какого-нибудь тела имеются разные температуры, то это значит, что скорость движения молекул в этих частях неодинакова: рядом с молекулами быстро движущимися имеются медленно движущиеся молекулы. Такое состояние не может удержаться сколько-нибудь долго, и быстрые молекулы расталкивают медленных, заставляя их двигаться быстрее; с другой стороны, быстрые молекулы на эти толчки затрачивают часть своей кинетической энергии и поэтому сами должны двигаться медленнее: таким образом, теплота уходит с более теплой части тела и переходит на более холодную, так как теплота есть не что иное, как кинетическая энергия молекул. Переход теплоты прекратится, когда средняя кинетическая энергия молекул будет одинакова во всех частях тела или в соприкасающихся телах, т.-е. когда будет одинакова температура. Так как молекулярное движение беспорядочно, то среди отдельных молекул всегда будут находиться и более быстро и более медленно двигающиеся и обладающие вследствие того различными величинами кинетической энергии. В случае теплового равновесия тел, т.-е. в случае отсутствия перехода теплоты, должно быть поэтому равенство не всех вообще, а именно средних кинетических энергий в различных частях тела или в различных соприкасающихся телах.

СТАЦИОНАРНЫЙ ПОТОК ТЕПЛОТЫ

Представим себе однородное тело в виде пластинки, ограниченной параллельными плоскостями, часть которых изображена на рис. 10. Левая сторона пластинки поддерживается при температуре t_1 , а правая—при температуре t_2 , при чем $t_1 > t_2$. Мы можем вообразить для ясности, что пластинка AB является стенкой, разграничающей два сосуда с водой, первый—температуры t_1 , второй— t_2 . Тогда теплота будет переходить сквозь стенку от температуры t_1 к t_2 , т.е. на нашем чертеже слева направо. Левая сторона пластинки AB , от которой теплота уходит, должна при этом охлаждаться, правая сторона должна нагреваться вследствие притока к ней теплоты. Будем, однако, поддерживать температуру с обеих сторон пластинки на постоянной высоте; для этого нужно все время нагревать воду слева от стенки, т.-е. возобновлять в ней уходящую сквозь стенку теплоту, а воду с правой стороны нужно все время охлаждать, т.-е. отнимать от нее ту теплоту, которая приходит сквозь стенку. Этим путем можно добиться того, что температура влево от стенки всегда будет равна t_1 , а справа t_2 .

В описанном случае сквозь пластинку AB будет двигаться непрерывный поток теплоты, никогда не останавливающийся. Этот поток вызван разностью температур t_1 и t_2 , а так как эти температуры поддерживаются неизменными, то и поток теплоты не меняет своих свойств с течением времени, т.-е. во всякий момент времени теплота течет в любой точке пластинки совершенно так же быстро и все в том же направлении, как и в какой угодно другой момент раньше или позже. Такой поток теплоты, не меняющийся со временем, называется стационарным или установившимся потоком и похож до некоторой степени на поток воды по трубке из одного сосуда в другой, если в сосудах поддерживается постоянная разность давлений; скорость течения воды в такой трубке не меняется со временем. Если температура по обе стороны пластинки не поддерживается постоянно, то разность температур будет постепенно уменьшаться вследствие перехода теплоты слева направо; вследствие этого тепловой поток с каждым моментом будет слабее и не будет уже, следовательно, стационарным.

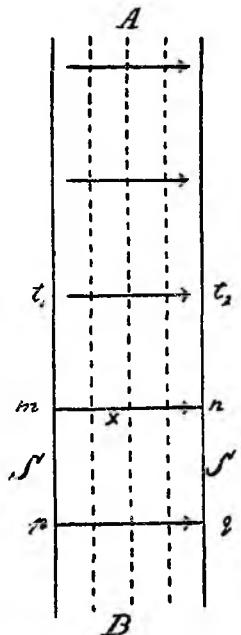


Рис. 9.

поверхностей. И в этом примере, как и всегда, линии теплового потока нормальны к изотермическим поверхностям.

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГРАДИЕНТ

Вернемся к случаю плоско-параллельной пластинки, представленному на рис. 10. Выделим на левой поверхности пластинки некоторую площадь S и рассчитаем, какое количество теплоты протекает сквозь эту площадь в данное время. Если по контуру площади S мы проведем линии теплового потока, ограничивающие контур со всех сторон, то внутри пластинки эти линии вырежут цилиндрическую трубку $trprq$, внутри которой и течет вся теплота, вошедшая в пластинку сквозь площадь S , так как теплота течет по ~~прямым~~ линиям, параллельным образующим цилиндра tr и rq , и ~~нигде~~ не пересекает боковой поверхности. Изотермические плоскости пересекают эту трубку в поперечном направлении, и сквозь каждое поперечное сечение трубы проходит все то же количество теплоты, которое вошло сквозь поверхность S . Это же количество теплоты вытекает из трубы сквозь сечение правой поверхности пластинки S' , при чем, так как трубка цилиндрическая, то $S' = S$.

Таким образом, требуется рассчитать то количество теплоты H , которое в данное время проходит сквозь любое сечение выбранной нами цилиндрической трубы. Ясно, прежде всего, что величина H должна быть пропорциональна площади сечения трубы S , так как теплота одинаково течет сквозь каждый квадратный сантиметр поверхности пластинки. Кроме того, так как течение теплоты стационарно, т.-е. в каждый момент времени происходит одинаково, то количество протекшей теплоты H должно быть пропорционально времени z . Далее, теплота течет тем быстрее, чем больше разность температур, приходящаяся на каждый сантиметр линии теплового потока, так как течение теплоты вызывается именно этой разностью температур. Чем больше эта разность на каждый сантиметр пути движения теплоты, тем резче происходит падение температуры на том пути, тем сильнее, следовательно, должно происходить течение теплоты. Если полная разность температур по обе стороны пластинки есть $t_1 - t_2$, а толщина пластинки есть x , то изменение температуры с каждым сантиметром мы получим, если полную разность температур разделим на число сантиметров, т.-е. на x . Величина

$$g = \frac{t_1 - t_2}{x} \quad (6)$$

и есть падение температуры на один сантиметр (вообще, на единицу длины), и эта величина называется температурным градиентом.

Последний закон можно формулировать так: количество теплоты, протекающее в стационарном потоке в данное время сквозь данную площадь, пропорционально температурному градиенту.

В рассмотренном случае плоско-параллельной пластинки величина g постоянна, т.-е. на каждый сантиметр температура падает на одинаковое число градусов. В других случаях, как, напр., в том, который представлен на рис. 11, градиент непостоянен, а зависит от положения точки внутри тела. Градиент, выражаемый отношением

$$g = \frac{t_1 - t_2}{x},$$

будет уже в этом случае некоторым средним градиентом на отрезке линии теплового потока x . Для того, чтобы определить истинное значение градиента в данной точке линии теплового потока, нужно взять бесконечно малый отрезок dx этой линии вблизи выбранной точки и разделить на него разность температур dt в начале и в конце данного отрезка. При бесконечно малом уменьшении отрезка предел отношения обратится в производную

$$g = \frac{dt}{dx} \quad (6'),$$

которая и есть истинная величина градиента.

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Мы видели, что количество теплоты H , протекающее во время z сквозь площадь S в стационарном потоке, пропорционально S , z и g , другими словами, пропорционально произведению gSz . Поэтому можно написать, что H равно этому произведению, умноженному на некоторое постоянное число:

$$H = qgSz \quad (7).$$

Здесь постоянное число q носит название коэффициента теплопроводности. Этот коэффициент различен для различных веществ; чем он больше, тем большее количество теплоты H течет сквозь тело при данных g , S и z , тем лучше вещество данного тела проводит теплоту.

Чтобы узнать скорость течения теплоты, т.-е. какое количество теплоты протекает через любое сечение трубы $tprq$ (рис. 10) в единицу времени (1 секунду), разделим H на z , при чем вместо g напишем его выражение из формулы (6):

$$\frac{H}{z} = q \frac{t_1 - t_2}{x} S.$$

Это выражение можно написать иначе:

$$\frac{H}{z} = \frac{1}{q} \frac{t_1 - t_2}{S}.$$

В таком виде закон стационарного течения теплоты внешне похож на закон Ома для электрического тока: скорость течения теплоты $\frac{H}{z}$ аналогична силе тока, разность температур—разности потенциалов, величина

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{x}{S}$$

—сопротивлению; самая величина q аналогична удельной электропроводности, а $\frac{1}{q}$ — удельному сопротивлению.

Для примера приведем значения q для некоторых тел при 0° . Здесь величина q определяется по формуле (7), где H выражается в малых калориях, g — в градусах Цельсия на сантиметр, S — в квадратных сантиметрах, z — секундах.

	q
Серебро	1,0960
Медь	0,7190
Железо	0,1665
Эбонит	0,000089
Фланель	0,000036
Вода	0,00120
Эфир	0,000303
Воздух	0,0000568
Гелий	0,0003386
Водород	0,000327
Углекислый газ	0,0000307

Приведенные числа показывают, между прочим, что исключительно большой теплопроводностью обладают металлы, т.-е. тела, хорошо проводящие электричество. Это обстоятельство можно объяснить тем, что движение электричества в металлах происходит благодаря движению между атомами металла мельчайших наэлектризованных частиц — электронов. Тепловое движение атомов, повидимому, также передается от одного другому благодаря взаимным толчкам между атомами и электронами, а передача теплового движения и есть не что иное, как теплопроводность.

КОНВЕКЦИЯ ТЕПЛОТЫ

Если нагревать снизу жидкость или газ, то мы видели, что вследствие теплового расширения образуются восходящие потоки нагретой жидкости или газа, которые передают теплоту выше расположенным, более холодным слоям. Это описанное выше явление тепловой конвекции обусловливает передачу теплоты от более нагретых частей жидкости или газа к более холодным, т.-е. действует в том же направлении, как и теплопроводность. Если же нагревать жидкость или газ сверху, то

конвекции не происходит, так как нагретые слои остаются на верху и никуда не стремятся двигаться. Таким образом, передача теплоты в жидкостях и газах по направлению снизу вверх происходит гораздо скорее, чем сверху вниз, так как в первом случае теплота передается через конвекцию и теплопроводность сразу, во втором же случае — исключительно через теплопроводность. Поэтому ясно, что для наблюдения и измерения теплопроводности жидкостей и газов их необходимо нагревать непременно сверху.

ЛУЧЕИСПУСКАНИЕ ТЕПЛОТЫ

Теплота, получаемая на земле от солнца, переходит через безвоздушное пространство; так как это пространство почти совершенно не содержит какого-либо вещества, то в нем нет ни теплопроводности, ни конвекции. Передача теплоты от солнца к земле происходит путем излучения и поглощения света. Солнце, как накаленное тело, излучает световые волны; эти световые волны, достигая земли, поглощаются земными телами и поэтому нагревают их. Возьмем дуговую лампу и соберем ее свет при помощи линзы на кусок бумаги. Если бумага белая, она будет ярко блестеть в лучах света, т.-е. будет отражать падающие на нее световые волны; поэтому белая бумага нагреется очень мало. Если же возьмем черную бумагу, то она отражает мало света, значительную же часть световой энергии поглощает. Эта поглощенная световая энергия превращается в теплоту, и бумага нагревается настолько, что загорается. Таким образом, тепловая энергия от накаленных углей дуговой лампы передается бумаге путем лучеиспускания. Это не есть непосредственная передача теплоты, такую мы имеем в случае теплопроводности. Здесь передача теплоты связана с превращением ее в другую форму энергии, а именно в энергию световую: в накаленном теле происходит превращение теплоты в свет, далее световые волны несут свою энергию тому телу, которое эту энергию поглощает, а внутри этого тела происходит обратное превращение света в теплоту. Таким образом, в случае теплового лучеиспускания движется не теплота, а свет, теплота же затрачивается в излучающем теле и вновь образуется в теле поглощающем.

При температурах более низких, чем температура красного каления, нагретые тела не излучают видимого света. Однако, тепловое лучеиспускание происходит и в этом случае, так как, если тело не излучает видимого света, оно излучает невидимый инфракрасный свет, обладающий большей длиной волны по сравнению с самыми длинными из волн видимого света, т.-е. красными, наибольшая длина которых около 0,76 микрона.

Инфракрасные лучи называются поэтому часто «тепловыми лучами», но это название неправильно, так как по существу инфракрасные лучи имеют одинаковую природу с лучами света:

они представляют собой такие же электромагнитные волны, только большей длины; способность же переносить теплоту свойственна в равной мере и лучам видимого света, и инфракрасным, и ультрафиолетовым; что же касается более сильного теплового действия инфракрасных лучей, то оно обусловлено только тем, что при температурах не слишком высоких тела излучают инфракрасные волны с большим количеством энергии по сравнению с волнами более короткими. Еще менее правильно по отношению к инфракрасным лучам название «лучистая теплота»: в самих лучах нет никакой теплоты, так как сами они представляют собой волны света, хотя и не воспринимаемые нашим глазом; теплота же возникает в том теле, которое поглощает световые волны.

Чем выше температура тела, тем больше излучаемая им энергия световых волн всевозможной длины. Но волны различной длины излучаются телом не с одинаковой энергией, и при всякой температуре есть такая длина волны, которая излучается с наибольшей энергией. При температурах ниже температуры красного каления энергия видимых волн так мала, что эти волны не действуют на наш глаз, наибольшая же энергия падает на инфракрасные волны. По мере нагревания становятся видимыми при температуре красного каления красные волны, затем оранжевые, желтые и так далее, пока при температуре белого каления не будет излучаться весь видимый спектр. При этом, чем выше температура, тем наибольшая энергия излучения приходится на более короткие волны. В солнечном спектре наибольшей энергией обладают желто-зеленые лучи с длиной волны около 0,546 микрона, что приблизительно соответствует Фраунгоферовой линии *C*. Что же касается земных источников света, обладающих вообще не такой высокой температурой, как солнце, то у них длина волны с наибольшей энергией не достигает видимого спектра, и сильнее всего излучаются всегда инфракрасные волны, тем более короткие, чем выше температура. Отсюда понятно, что сильное тепловое действие инфракрасных лучей обусловлено не какой-либо особенностью их природы, а исключительно тем, что при температурах, с которыми мы имеем дело на земле, нагретые тела излучают всего сильней длинные световые волны, т.-е. волны инфракрасные.

Если мы имеем два тела различной температуры, то переход теплоты путемлучеиспускания всегда происходит в том же направлении, как и путем теплопроводности.

Как видно из сказанного, вопрос о передаче теплоты путемлучеиспускания относится к области оптики; он представляет собой очень обширную область применения учения об энергии к оптическим явлениям. Более близко этот вопрос мы рассматривать не будем, так как связь его с молекулярной физикой выходит за пределы настоящей книги.

IV. СВОЙСТВА ГАЗОВ

ДАВЛЕНИЕ ГАЗА

Основное свойство всякого газа заключается в стремлении его к неограниченному расширению. Если газ заключен в закрытом со всех сторон сосуде, он всегда занимает весь объем сосуда, распределяясь в нем везде с одинаковой плотностью. При этом, стремясь расширяться, газ производит давление на стенки сосуда. Выше было указано, что стремление газа расширяться объясняется движением газовых молекул, которые, летая от одного взаимного столкновения до другого по прямым линиям, стремятся разлететься в разные стороны. Если в сосуде, содержащем газ, имеется отверстие, то молекулы будут вылетать из этого отверстия, и, следовательно, газ должен уходить из сосуда. Удары движущихся молекул в стенки сосуда стремятся раздвинуть эти стенки и, как было сказано выше, обнаруживают себя, как давление газа на стенки. Так как молекулы очень малы, и в газе их огромное количество, то каждый удар отдельной молекулы мы не замечаем, но все множество этих ударов, беспрестанно сыплющихся на стенку сосуда, сливается для нас в непрерывно действующее давление.

Чем выше температура газа, тем быстрее движутся его молекулы. Поэтому при более высокой температуре удары молекул в стенку сосуда следуют один за другим чаще, и самые удары получаются сильнее. Отсюда ясно, что давление газа на стенки сосуда должно увеличиваться с повышением температуры, как это в действительности и происходит.

Представим себе сосуд в виде цилиндра (рис. 11), внутри которого может двигатьсяся поршень S . Под поршнем находится газ, производящий давление на все стенки сосуда и, в частности, на поршень. Это давление стремится поднять поршень, и, чтобы помешать движению поршня, на него поставлен груз f . Равновесие будет достигнуто тогда, когда, газ будет давить снизу на поршень с такой же силой f , с какой груз давит на поршень сверху, если под f разуметь общий вес груза и поршня. Давление рассчитывается всегда на единицу поверхности, так что если поверхность поршня есть S , а газ давит на него с силой f , то давление газа p выражается так:

$$p = \frac{f}{S} \quad (8).$$

В случае равновесия газа эта величина есть то внешнее давление, под которым газ находится, а также и то давление, которое газ производит на поршень. По известному закону Паскаля, газ производит это давление не только на поршень, но такое же давление производит он и на все стенки сосуда. Это легко объясняется тем, что молекулы газа движутся по всем направлениям с одинаковыми средними скоростями, и на каждую единицу поверхности любой стенки приходится в среднем одинаковое число ударов молекул одинаковой силы.

Если масса газа в сосуде сколько-нибудь значительна, то должно наблюдаться отклонение от закона Паскаля: давление газа на дно сосуда и вообще в нижней части сосуда несколько больше, чем наверху, потому что к обычному давлению газа прибавляется еще давление вызванное весом самого газа. Однако, в обычных условиях опыта в сосуде, вследствие малой плотности газов, их масса настолько мала, что вес самого газа заметного давления не производит. В земной атмосфере, где мы имеем слой воздуха огромной высоты, изменение давления газа с высотой является уже значительным.

ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТТА

Если мы желаем сжать газ в сосуде (рис. 11), т.-е. уменьшить объем газа, мы должны с большою силой давить на поршень, т.-е. увеличить внешнее давление на газ. При этом газ сожмется, и от этого давление газа на стенки сосуда увеличится, и таким образом давление, которое газ производит на поршень, опять будет равно увеличившемуся внешнему давлению. Наоборот, если мы ослабим внешнее давление на газ, то, стремясь расшириться, он увеличит свой объем, т.-е. в данном случае поднимет поршень. От этого давление газа на стенки сосуда и в частности на поршень уменьшится настолько, что снова будет в равновесии с внешним давлением.

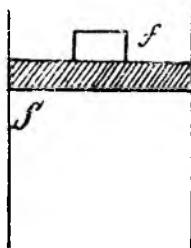


Рис. 11.

Таким образом, чем меньше объем данной массы газа, тем большее давление газа; чем больше объем, тем меньше давление. С точки зрения кинетической теории это понятно само собой. В самом деле, уменьшая объем газа, мы увеличиваем его плотность. В каждой единице объема, в каждом кубическом сантиметре газа оказывается в этом случае большее количество молекул, молекулы располагаются теснее, и потому при своем движении они чаще ударяют одна другую и чаще ударяются в стенку сосуда. Если же удары в стенку происходят чаще, то это значит, что давление газа увеличилось. Наоборот, при увеличении объема, плотность газа уменьшается, молекулы летают на больших

расстояниях одна от другой, и поэтому удары молекул становятся более редкими.

Количественная зависимость между давлением газа и объемом определяется в первом приближении законом Бойля-Мариотта: при постоянной температуре давление данной массы газа обратно пропорционально объему. Другими словами, произведение давления газа на объем при постоянной температуре представляет собой постоянную величину. Если газ занимает объем v , а давление его есть p , то закон Бойля-Мариотта можно написать так:

$$pv = Q \quad (9),$$

где Q —постоянное число при данной температуре для данной массы газа.

Для приблизительной проверки закона Бойля-Мариотта может служить прибор, изображенный на рис. 12. Две стеклянные трубки A и B сообщаются между собой каучуковой трубкой C и содержат ртуть. Трубка A сверху запаяна, и над поверхностью ртути в ней находится газ. Трубка B открыта в атмосферный воздух. Поднимая и опуская трубку B , мы можем заставлять подниматься и опускаться уровень ртути в обеих трубках. Изменение уровня ртути в трубке A заставляет газ в ней сжиматься и расширяться, и величину объема газа можно отсчитывать по скале S в тех или иных единицах, хотя бы условных (напр., в сантиметрах длины трубки A). Для измерения давления газа трубка B служит манометром: в обоих сообщающихся сосудах давление должно быть одинаково на уровне ртути в левом сосуде, отмеченном нижней пунктирной линией. Давление газа на этом уровне в сосуде A уравновешивается давлением ртутного столба h в сосуде B , к которому следует приложить еще атмосферное давление, так как трубка B открыта в атмосферный воздух. Таким образом, чтобы измерить давление газа в трубке A , нужно к высоте ртутного столба h приложить высоту ртутного столба, уравновешивающего атмосферное давление, т.-е. высоту барометрического столба. Высота h отсчитывается по той же скале S . Уровень ртути в трубке B может быть и выше и ниже уровня в A , и таким образом давление газа в A можно делать и большие и меньше атмосферного. Измеряя таким образом объем и давление газа в трубке A при различных положениях

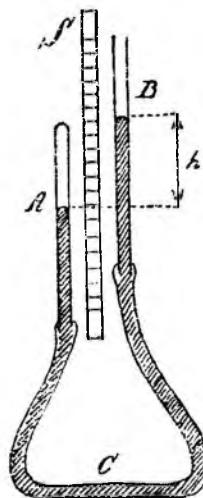


Рис. 12.

трубки B в каких угодно единицах, мы можем проверить справедливость закона Бойля-Мариотта.

ИЗОТЕРМА ГАЗА

Будем откладывать вдоль горизонтальной оси координат (оси абсцисс) отрезки, пропорциональные объему газа, а вдоль вертикальной оси (оси ординат)—отрезки, пропорциональные давлению. Тогда, как показано на рис. 13, каждой величине объема OP , OQ , ... соответствует свое давление PM , QN , ..., при чем, по закону Бойля-Мариотта, во сколько раз больше абсцисса OP , изображающая объем газа, во столько раз должна быть меньше ордината PM , изображающая давление. Таким образом получается понижающаяся кривая линия $AMNB$, которая показывает, как уменьшается давление газа по мере увеличения его объема. Координаты каждой точки этой кривой

изображают объем и давление газа в различных его состояниях. Если измерять, следовательно, давление газа при различных объемах и наносить результаты измерения в виде отрезков OP и PM на диаграмму, можно построить кривую $AMNB$ по точкам.

Закон Бойля-Мариотта относится к тому случаю, когда изменение объема и давления газа происходит при постоянной температуре.

Такое изменение состояния тел называется изотермическим изменением. Поэтому, если мы желаем, чтобы кривая $AMNB$ изображала графически закон Бойля-Мариотта, необходимо, чтобы объем и давление, изображаемые координатами любой точки этой кривой, были измерены при одной и той же температуре. В таком случае кривая $AMNB$ изображает изменение давления газа при изотермическом его расширении. Такая кривая, изображающая изменение состояния какого-либо тела при постоянной температуре носит название изотермы данного тела. Кривая, представленная на рис. 13, есть, таким образом, изотерма объема и давления газа. Если эта кривая действительно изображает закон Бойля-Мариотта, выраженный формулой (9), то по своей

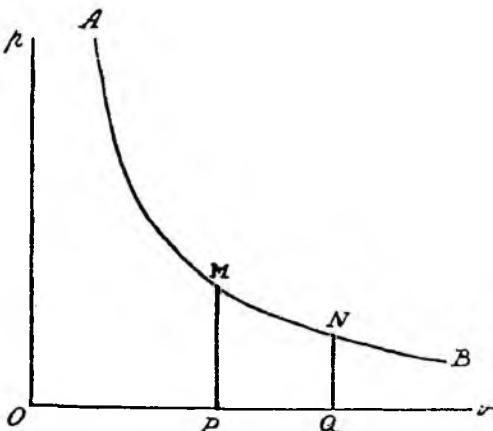


Рис. 13.

форме это есть геометрически вполне определенная кривая, которая называется гиперболою.

Действительно, если рассматривать формулу (9), как уравнение кривой на рис. 14 в координатах v и p , то из аналитической геометрии известно, что это есть уравнение кривой 2-го порядка, а именно равносторонней гиперболы, для которой оси координат являются асимптотами. Гипербола состоит, как известно, из двух ветвей, но на рис. 14 изображена только одна ветвь; другая, которая соответствует v и p отрицательным, расположена в противоположном координатам углу, но она не имеет физического смысла, так как отрицательного объема быть не может, а у газа, как у тела, всегда стремящегося расширяться, не может быть и отрицательного давления.

ЗАКОН ГЭ-ЛЮССАКА

Пусть у нас имеется объем газа v_0 при температуре 0°. Будем нагревать его под постоянным давлением хотя бы в таком сосуде с поршнем, который изображен на рис. 11. Тогда газ будет расширяться, поднимая поршень, и при некоторой температуре t объем его v можно вычислить по формуле (2):

$$v = v_0 (1 + \alpha t),$$

где α — коэффициент расширения газа. Закон Гэ-Люссака заключается в том, что коэффициент расширения газа не зависит от температуры и для всех газов одинаков, а именно равен

$$\alpha = \frac{1}{273} = 0,00366.$$

Закон Гэ-Люссака верен только приблизительно. На самом деле коэффициенты расширения различных газов несколько отличаются друг от друга, как это видно из следующей таблицы, показывающей величины α при атмосферном давлении и в пределах температур от 0° до 100°:

	α
Воздух	0,003671
Водород	0,003661
Сернистый ангидрид	0,003903

Кроме того, коэффициент расширения газов зависит и от температуры и от давления. Однако, если сравнить эти коэффициенты с коэффициентами расширения жидкостей и твердых тел, можно заметить, что газовые коэффициенты отличаются гораздо большим постоянством и колеблются только в сравнительно узких пределах. Кроме того, коэффициенты расширения газов значительно больше, чем жидкостей и твердых тел.

Из сказанного видно, что газы следуют законам Бойля-Мариотта и Гэ-Люссака только приблизительно. Воображаемый газ, следующий этим законам вполне, называется поэтому идеальным газом. Такой идеальный газ представляет

собой простейший случай газа, так как следует наиболее простым законам. Все газы, существующие в действительности, можно, таким образом, рассматривать как более или менее близкое приближение к идеальному газу, который является некоторым предельным случаем, в котором основные свойства газа проявляются в особенно характерном виде. О причинах отклонения газов от идеальных законов будет сказано ниже.

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Пусть идеальный газ расширяется при постоянном давлении p_0 от объема v_0 при 0° до объема v' при t° (см. рис. 11). Тогда можно написать

$$v' = v_0 (1 + \alpha t),$$

где, по закону Гэ-Люссака, $\alpha = \frac{1}{273}$. Теперь, не меняя температуры, изменим давление так, чтобы вместо p_0 давление равнялось p ; тогда и объем газа будет уже не v' , а какой-нибудь другой, который мы обозначим через v . Но, по закону Бойля-Мариотта, при постоянной температуре произведение давления на соответствующий ему объем должно оставаться постоянным; поэтому можно написать

$$pv = p_0 v',$$

а если подставить вместо v' его выражение по закону Гэ-Люссака, получится выражение

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (10).$$

Полученное нами равенство объединяет в себе закон Бойля-Мариотта и закон Гэ-Люссака и потому называется уравнением Бойля-Мариотта и Гэ-Люссака. Действительно, первоначальные значения объема v_0 и давления p_0 нам даются, как постоянные числа; по закону Гэ-Люссака α есть также постоянное число. Отсюда следует, что при постоянном t вся правая часть равенства постоянна; следовательно, в этом случае и левая часть равенства постоянна, т.е. получается закон Бойля-Мариотта.

Представим себе теперь, что газ нагревается под постоянным давлением, когда, напр., на поршне рис. 11 лежит груз постоянного веса. Тогда обе части уравнения (10) можно разделить на постоянное давление $p = p_0$, и в результате получается

$$v = v_0 (1 + \alpha t) \quad (10'),$$

т.е. знакомая уже нам зависимость между температурой и объемом при постоянном давлении. Теперь представим, что мы нагреваем газ, не давая ему расширяться, нагреваем его при

постоянном объеме; для этого мы на рис. 11 должны закрепить поршень неподвижно, не давая ему подниматься, если пренебречь при этом небольшим тепловым расширением самого сосуда. Тогда объем не меняется, следовательно, $v = v_0$, и, разделив на эту величину обе части равенства (10), мы получим

$$p = p_0 (1 + \alpha t) \quad (10'')$$

— выражение, которое показывает, каким образом увеличивается давление газа от нагревания при постоянном объеме.

Для идеальных газов коэффициент α в выражениях (10') и (10'') один и тот же и равен $\frac{1}{273}$. Таким образом, у идеальных газов объем и давление зависят от температуры одинаковым образом. Но оба выражения (10') и (10'') получены нами как следствие из уравнения (10), которое для газов не идеальных не вполне верно. Поэтому для действительно существующих газов коэффициенты α в выражении (10') и (10'') несколько отличаются друг от друга. В предыдущей таблице были приведены коэффициенты расширения газов, т.-е. значение α в формуле (10'). В следующей таблице указаны для тех же газов значения α в формуле (10''), так называемые термические коэффициенты давления:

	α
Воздух	0,003665
Водород	0,003663
Сернистый ангидрид	0,003845

Уравнение (10) связывает между собой давление, объем и температуру газа, т.-е. три величины, которыми определяется состояние газа; если известны две из этих величин, и известны начальные значения p_0 и v_0 , то по уравнению (10) можно вычислить любую третью величину. Такое уравнение между величинами (параметрами), определяющими собой состояние тела, называется уравнением состояния тела. В данном случае формула (10) есть уравнение состояния идеального газа.

ГАЗОВЫЙ ТЕРМОМЕТР

Связь между температурой, давлением и объемом газа удобно наблюдать на газовом термометре. В баллоне G нагревается газ. По опусканию ртути в трубке A , так же, как и на рис. 12, можно судить об увеличении объема газа; увеличение давления измеряется разностью уровней ртути в трубках A и B .

Пусть желательно наблюдать расширение газа при постоянном атмосферном давлении. Тогда перед нагреванием газа сосуд B двигается по вертикальному направлению (на рис. 14

его следует подвинуть вниз), пока уровни ртути в обоих сосудах не будут стоять на одинаковой высоте, следовательно, давление в G будет равно атмосферному. Затем газ в сосуде G нагревается до некоторой определенной температуры (для получения того или другого определения температуры удобно баллон помещать в стакан с водой и термометром). Тогда газ расширяется и прогоняет часть ртути из трубки A в B , как показано на рисунке. Разность уровней в обеих трубках указывает, что теперь давление газа в баллоне больше атмосферного. Поэтому, чтобы вновь привести газ к атмосферному давлению, нужно опустить трубку B до тех пор, пока уровни

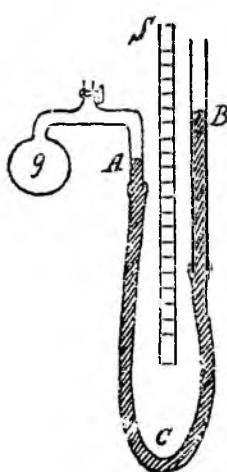
ртути в обеих трубках вновь не сравняются. Понижение ртути в трубке A от первоначального ее положения до нагревания до окончательного дает нам увеличение объема газа при нагревании в единицах, написанных на скале S . Таким образом можно проверить соотношение (10').

Если желательно наблюдать нагревание газа при постоянном объеме, замечаем до нагревания положение уровня ртути в трубке A . При нагревании ртуть в трубке A опускается, в трубке B —поднимается. Чтобы привести газ к прежнему объему, поднимаем трубку B до тех пор, пока уровень ртути в трубке A не поднимется до прежней метки. Тогда разность уровней в трубках A и B покажет давление нагретого газа. Этим способом проверяется формула (10").

Рис. 14.

Измеряя величины объема и давления газа при различных температурах на газовом термометре, можно, пользуясь формулами (10') или (10''), определить α —коэффициент расширения газа или термический коэффициент давления. Наоборот, если коэффициент известен, можно по формуле (10') или (10'') измерить t . В этом случае газовый термометр исполняет свое прямое назначение—измеряет температуру. Преимущество газового термометра перед ртутным заключается прежде всего в том, что коэффициенты расширения газов значительно больше, чем ртути, и отличаются значительным постоянством. Далее, газовый термометр применим к таким высоким и к таким низким температурам, при которых термометры с жидкостями отказываются служить вследствие испарения или затвердевания жидкости.

Формулы (10') и (10''), служащие для измерения температуры, применимы только к идеальному газу, и поэтому наиболее совершенным термометром был бы термометр, наполненный идеальным газом. Поэтому, наполняя термометр каким-нибудь



реальным газом, мы должны знать, в какой мере этот газ уклоняется от идеального.

АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРА

Возьмем уравнение состояния идеального газа (10), при чем вместо α подставим его значение $\frac{1}{273}$:

$$pv = p_0v_0 \left(1 + \frac{1}{273}t\right).$$

Здесь t — температура по термометру Цельсия, отсчитанная от 0° , температуры плавления льда при атмосферном давлении. Можно написать выше приведенное уравнение в таком виде:

$$pv = \frac{p_0v_0}{273} (273 + t).$$

Здесь множителем при скобках стоит постоянная величина, так как произведение p_0v_0 , которое берется при 0° , по закону Бойля-Мариотта должно быть постоянно, и это произведение делится на постоянное число 273. Мы можем весь постоянный множитель перед скобками обозначить одной буквой R :

$$pv = R(273 + t).$$

Сумма, стоящая в скобках, есть температура газа, к которой прибавлено 273° ; другими словами, это есть температура газа, отсчитанная не от 0° Цельсия, а от точки, лежащей на 273° ниже 0° Цельсия, от температуры, которая по скале Цельсия равна -273° : полное число градусов от этого нового нуля до температуры t и составляет $273 + t$. Мы можем обозначить

$$273 + t = T \quad (11),$$

и тогда уравнение состояния газа приобретет такой вид:

$$pv = RT \quad (12).$$

В этой форме уравнение состояния газа носит название уравнения Клапейрона. Постоянное число R называется газовой постоянной.

Температура T равна 0 , когда $t = -273^\circ$. Посмотрим, какими свойствами должен обладать газ при этой температуре. Пусть у нас имеется сосуд, со всех сторон закрытый, а в сосуде находится газ. Когда $T = 0$, то по формуле (12) видно, что и произведение pv обращается в 0 . Но объем v есть объем сосуда, который в 0 превратиться не может; следовательно, в 0 должно превратиться p , т.-е. при температуре $T = 0$, или $t = -273^\circ$, газ не обладает никаким давлением. Но мы знаем, что давление газа обусловлено ударами молекул в стенки

сосуда; следовательно, при $T = 0$, или $t = -273^{\circ}$, молекулы уже не ударяют в стенки сосуда, т.-е. перестают двигаться поступательно, а так как энергия движения молекул есть теплота, то при $T = 0$ газ совсем не содержит в себе теплоты.

Отсюда видно, что газ нельзя охладить ниже температуры $T = 0$, или $t = -273^{\circ}$, потому что при этой температуре у газа отнимается вся его теплота. Поэтому температура $t = -273^{\circ}$, или $T = 0$, называется абсолютным нулем температуры, а температура T данного тела, отсчитываемая от абсолютного 0 и выражаемая формулой (11), называется абсолютной температурой этого тела.

До настоящего времени (1928 г.) абсолютный нуль температуры на опыте не достигнут. Самая низкая температура, достигнутая до настоящего времени в лаборатории Каммерлинг-Оннеса в Голландии, равна $0,8^{\circ}$ выше абсолютного нуля.

ГАЗОВАЯ ПОСТОЯННАЯ

Число R в уравнении Клапейрона (12)

$$pv = RT,$$

или так называемая газовая постоянная, вполне определена для данной массы газа, если известны p , v и T , как это видно из самого уравнения. Если же мы возьмем другую массу того же газа, то при той же температуре T и при том же давлении p объем v газа будет пропорционален взятой массе, следовательно, левая часть равенства должна быть пропорциональна массе. Если это так, то и правая часть равенства должна быть пропорциональна массе газа, а так как температура T от массы не зависит, то пропорциональна массе газа должна быть газовая постоянная R .

В химии имеет место известный закон Авогадро, по которому равные объемы различных газов при одинаковых температурах и давлениях содержат одинаковое число молекул. Следовательно, если мы возьмем такие массы различных газов, которые содержат одинаковое число молекул, то для них величины p , v и T в формуле Клапейрона должны быть одинаковыми, а отсюда и газовые постоянные R этих масс должны быть равны. Таким образом, мы приходим к заключению, что газовая постоянная R имеет постоянное значение для всех газов, если каждый газ берется в количестве, состоящем из одинакового числа молекул. Массы таких равных количеств молекул разных газов, очевидно, относятся между собой, как массы одной молекулы, т.-е. пропорциональны молекулярным весам этих газов. Следовательно, если мы возьмем массы различных газов, пропорциональные их молекулярным весам, то у всех этих газов, будет одинаковая постоянная R .

Для получения масс различных веществ, пропорциональных молекулярным весам, можно взять одну грамм-молекулу каждого вещества, т.-е. столько граммов этого вещества, сколько единиц содержится в его молекулярном весе. В следующей таблице приведены значения R для одной грамм-молекулы различных газов, при чем p выражено в атмосферах, а v —в литрах:

	R
Водород	0,08219
Азот	0,08209
Метан	0,08195

Для грамм-молекулы идеального газа величина R должна равняться в тех же единицах 0,08210. Отсюда для одного грамма газа

$$R = \frac{0,08210}{\mu},$$

где μ —молекулярный вес; для m граммов

$$R = \frac{0,08210 \cdot m}{\mu}.$$

ИЗОТЕРМЫ ГАЗА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Кривая рис. 13 была нами построена на основании уравнения Бойля-Мариотта (9), если величины p , соответствующие данным v , вычислять по этому уравнению. Постоянная Q в уравнении (9) есть, однако, как показывает уравнение (12), не что иное, как RT . Таким образом, если брать газ при различных температурах, т.-е. давать различные значения T , мы можем для каждой температуры строить изотермы газа по уравнению

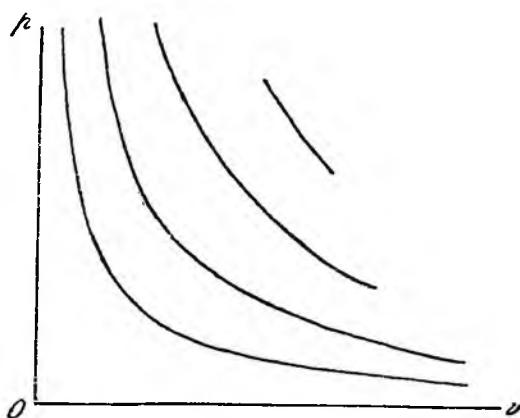


Рис. 15.

Чем больше T , тем при данном v должно быть больше p , следовательно, более высоким температурам соответствуют и более высоко расположенные изотермы (рис. 15).

РАБОТА РАСШИРЕНИЯ ГАЗА

Представим себе газ, заключенный в цилиндре, закрытом сверху подвижным поршнем S (рис. 16); на поршень положен груз. Мы можем заставить газ расширяться; для этого нужно нагревать газ; или можно также, не нагревая газа, снять часть груза с поршня, и тогда газ будет поднимать поршень, увеличиваясь в объеме до тех пор, пока его давление не уменьшится настолько, чтобы уравновесить меньший груз, оставшийся на поршне.

От каких бы причин газ ни расширялся, мы можем вычислить ту работу, которую он совершаet при своем расширении.

Работа эта заключается в том, что газ при расширении преодолевает внешнее давление, под которым он находится; в рассматриваемом случае работа заключается в поднятии поршня с лежащим на нем грузом. Пусть газ при своем расширении поднял поршень на высоту h . Если газ расширялся только от нагревания, и вес груза не менялся, газ находился все время под постоянным давлением; если же газ расширялся от снятия части груза, то мы предположим, что была снята бесконечно малая

часть груза, так что давление можно считать не изменившимся; тогда и поднятие поршня h будет бесконечно мало.

Если вес груза вместе с поршнем равен f , то работа поднятия W , как произведение силы на путь, выражается формулой:

$$W = f \cdot h.$$

Давление газа на поршень определяется по формуле (8); следовательно, если мы выразим силу f через давление p и площадь поршня S , мы получим работу

$$W = p \cdot S \cdot h.$$

Нижняя поверхность поршня до расширения газа находилась на уровне AB , после расширения—на уровне $A'B'$. Таким образом, объем газа вследствие расширения увеличился на ту часть объема сосуда, который заключается между уровнями AB и $A'B'$, а так как сосуд имеет цилиндрическую форму, то это приращение объема, которое мы обозначим, как часто это делается, через Δv , должно равняться произведению площади основания S на высоту h :

$$\Delta v = S \cdot h;$$

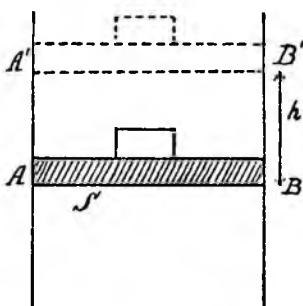


Рис. 16.

отсюда работа расширения газа

$$W = p \cdot \Delta v \quad (13),$$

т.е. работа расширения газа равна давлению, под которым газ находится, помноженному на увеличение объема.

Представим себе, что газ расширяется изотермически; это значит, что сосуд с газом окружен некоторой средой с постоянной температурой, и что расширение газа происходит от постепенного снятия частей груза с поршня. Давление газа будет уменьшаться при расширении, следя изотерме, изображенной на рис. 17. Если мы желаем знать работу при бесконечно малом расширении газа от объема OP до OQ , то мы должны воспользоваться формулой (13), где p изображается ординатой PM , Δv — разностью абсцисс PQ .

Таким образом, работа расширения газа изобразится площадью бесконечно узкого прямоугольника $PMNQ$. После расширения давление газа, вследствие снятия части груза, стало меньше и уже не выражается отрезком $QN = PM$, а изображается ординатой кривой QM' . При дальнейшем увеличении объема газа на величину QR

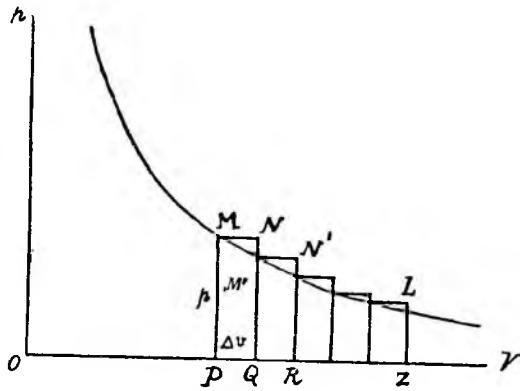


Рис. 17.

работа расширения изобразится, подобно предыдущему, площадью прямоугольника $QMNR$. Если продолжать расширение газа дальше, каждому бесконечно малому увеличению объема будет соответствовать работа, изображаемая площадью прямоугольника, у которого основание изображает увеличение объема, а высота — то давление, которое было в начале этого увеличения. Таким образом, работа расширения газа от объема OP до объема OZ равна сумме площадей всех изображенных на чертеже прямоугольников. Чем меньше мы будем брать разности объемов PQ , QR , ..., тем меньшими порциями мы должны будем снимать части груза с поршня, и поэтому тем меньше будут углы прямоугольников выдаваться над кривой. В пределе, при непрерывном уменьшении давления на поршень, сумма площадей всех прямоугольников сольется с площадью $PMLZ$, ограниченной сверху самой кривой. Таким образом, работа расширения газа выражается площадью, заключенной между отрезком оси абсцисс (PZ), изображающим увеличение объема,

крайними ординатами (PM и LZ), изображающими начальное и конечное давление газа и отрезком кривой (ML), показывающей зависимость давления от объема.

При выводе формулы (13) мы предполагали, что в сосуде под поршнем находится газ. Но, какое бы тело ни находилось под поршнем, если тело находится под давлением p и расширяется на Δv , работа расширения тела все равно будет выражаться формулой (13), так как произведенный нами вывод не требует обязательного предположения, чтобы расширяемое тело было непременно газом. Таким образом, формула (13) изображает работу расширения какого угодно тела, и, следовательно, изображение работы площадью кривой также остается верным для всякого тела. Только в этом случае изотерма на рис. 18 не будет уже иметь вид гиперболы, так как последняя относится к идеальному газу.

Пользуясь символами дифференциального исчисления, мы можем представить формулу (13) как выражение дифференциала работы через дифференциал объема:

$$dW = pdv \quad (13').$$

Если объем тела изменялся от величины v_1 до v_2 , полная работа W этого расширения выразится определенным интегралом

$$W = \int_{v_1}^{v_2} pdv \quad (13'').$$

Чтобы вычислить этот интеграл, необходимо знать p как функцию от v :

$$p = \varphi(v).$$

Это есть уравнение кривой, пример которой представлен на рис. 18, и интеграл (13'') дает величину площади $PM LZ$. В случае изотермического расширения идеального газа, из (12) получается

$$p = \frac{RT}{v},$$

откуда работа изотермического расширения идеального газа

$$W = RT \lg \frac{v_2}{v_1} \quad (13''').$$

ТЕПЛОТА, ЗАТРАЧИВАЕМАЯ НА НАГРЕВАНИЕ ГАЗА

Представим себе, что мы нагреваем газ в сосуде (рис. 16), закрепив поршень так, чтобы газ не мог расширяться. Тогда вся затраченная теплота H идет исключительно на нагревание газа, т.е. на увеличение его энергии, на то, чтобы молекулы газа стали двигаться скорее, и вследствие этого температура газа увеличилась.

Представим себе, что мы нагреваем газ и при этом даем ему расширяться, т.е. поднимать поршень с лежащим на нем грузом. Тогда затраченная тепловая энергия H идет не только

на увеличение энергии газа, т.-е. не только на то, чтобы молекулы газа стали быстрее двигаться, но часть этой теплоты расходуется на работу расширения газа $p \Delta v$. Если мы выразим затраченную теплоту H в калориях и увеличение тепловой энергии газа E — также в калориях, то разность этих двух величин даст число калорий, превращенных в работу $p \Delta v$. Если же работа $p \Delta v$ выражена в механических единицах, напр., в эргах, то, чтобы узнать, сколько калорий требуется для совершения этой работы, необходимо разделить эту работу на число эргов, получающихся из одной калории, т.-е. не механический эквивалент теплоты J . Таким образом, общее затраченное количество теплоты H слагается из той части E , которая идет на увеличение энергии газа, и другой части $\frac{1}{J} p \Delta v$, которая затрачивается на работу расширения:

$$H = E + \frac{1}{J} p \Delta v \quad (14).$$

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Та область физики, которая изучает связь между теплотой и другими видами энергии, называется термодинамикой. Так как взаимное превращение различных видов энергии имеет место во всех явлениях природы, то термодинамика занимается изучением всевозможных явлений во всех областях природы с точки зрения тех превращений энергии, которые в этих явлениях происходят.

Формула (14), написанная нами для случая нагревания газа, есть в сущности не что иное, как выражение закона сохранения энергии: затраченная тепловая энергия H равна появившейся в газе тепловой энергии E , сложенной с той частью энергии, которая израсходована на совершение работы. Эта формула (14) приложима, однако, не только к газам, а и к каким угодно телам. В общем случае под увеличением энергии тела E мы можем разуметь или просто нагревание тела, или энергию, введенную в тело при его плавлении, испарении, при происходящей в нем химической реакции; вообще под буквой E нужно понимать ту энергию, которая введена в тело и остается в нем в том или другом виде, пока при обратном процессе не будет взята обратно, и которая не проявляется в виде внешней работы. Та же часть затраченной теплоты H , которая идет на совершение работы, равна $\frac{1}{J} p \Delta v$, если работа связана, как это было в рассмотренном случае, с увеличением объема тела на Δv . В общем случае работа может происходить и без увеличения объема, как, например, работа переноса электрических зарядов. Поэтому, если мы вместо $p \Delta v$

напишем общее выражение работы W , то формула (14) приобретет более общий вид

$$H = E + \int W \quad (15).$$

В этом виде формула (15) применима к всевозможным явлениям природы, являясь не чем иным, как выражением закона сохранения энергии. Этот закон, выраженный формулой (15) и говорящий, что затраченная на нагревание тела теплота равна сумме увеличения энергии тела и произведенной внешней работы, носит название первого закона термодинамики.

ТЕПЛОЕМКОСТИ ГАЗА

Мы видели, что темплоемкостью тела называется то количество теплоты, которое требуется на нагревание данного тела на 1 градус. В таких легко сжимаемых телах, какими являются газы, легко можно изменять условия опыта таким образом, что теплоемкость одной и той же массы газа будет иметь различную величину.

Представим себе, что в сосуде, изображенном на рис. 16, заключается единица массы (1 грамм) газа; тогда теплоемкость этого газа есть то, что мы выше назвали удельной теплоемкостью. Нагреем газ на 1° , не давая газу расширяться, т.-е. закрепив поршень; тогда количество теплоты, затраченное на нагревание газа, равно его удельной теплоемкости c_v , где указатель v показывает, что нагревание происходило при постоянном объеме v . Нагреем теперь газ в том же сосуде, давая ему расширяться так, чтобы газ поднимал поршень с постоянным на него давлением, и пусть при этом его температура повысится опять на 1° ; тогда количество, необходимое для нагревания теплоты, будет уже больше, чем в первом случае, так как, во-первых, мы должны затратить столько же теплоты c_v , чтобы нагреть на 1° , во-вторых, как мы видели выше, мы должны затратить теплоту еще на расширение газа, т.-е. на работу поднятия поршня. Таким образом, во втором случае мы затрачиваем большее количество теплоты, которое равно удельной теплоемкости газа при условии его расширения; эту удельную теплоемкость мы обозначаем через c_p , где указатель p показывает, что при нагревании газ находился под постоянным давлением p ; если бы газ не мог расширяться и поднимать поршень с давлением p , то давление газа на поршень при нагревании должно было бы возрастать и не было бы постоянным.

У газа могут быть, таким образом, две теплоемкости: теплоемкость при постоянном давлении c_p и теплоемкость при постоянном объеме c_v , при чем

$$c_p > c_v.$$

Та удельная теплоемкость твердых тел и жидкостей, о которой шла речь выше, есть, несомненно, удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p ; действительно, мы измеряем удельную теплоемкость тела в калориметре при постоянном атмосферном давлении. Чтобы измерить удельную теплоемкость c_v твердого тела или жидкости при постоянном объеме, мы должны были бы нагревать тело, не давая ему расширяться, т.-е. сжимать его во время нагревания настолько сильно, чтобы объем тела при нагревании не менялся.

Чтобы найти связь между обеими теплоемкостями газа c_p и c_v , обратимся к первому закону термодинамики, выраженному формулой (14): теплота, затраченная на нагревание тела, частью идет на увеличение его энергии, частью на внешнюю работу. Представим себе, что мы нагреваем 1 грамм газа в цилиндре под поршнем, при чем даем ему расширяться, поднимая поршень с постоянным давлением p . Тогда количество теплоты H в формуле (14), необходимое для нагревания газа на 1° , есть его удельная теплоемкость при постоянном давлении c_p . Часть этой теплоты равна увеличению энергии газа E . Это увеличение энергии заключается в повышении температуры газа, в том, что его молекулы стали быстрее двигаться, другими словами — повышение энергии газа E есть то количество теплоты, которое пошло на нагревание газа без увеличения его объема, без совершения работы поднятия поршня; так как наш газ нагрелся на 1° , то это количество теплоты равняется теплоемкости газа при постоянном объеме c_v . Отсюда формулу (14) можно для данного случая написать так:

$$c_p = c_v + \frac{1}{J} p \Delta v,$$

или

$$c_p - c_v = \frac{1}{J} p \Delta v.$$

Найдем теперь, чему равняется в рассматриваемом случае величина $p \Delta v$. Пусть объем газа до нагревания равнялся v ; после нагревания на 1° пусть он сделался v' ; тогда увеличение объема

$$\Delta v = v' - v.$$

Напишем формулу Клапейрона (12) для температуры газа T до нагревания:

$$pv = RT.$$

После нагревания на 1° температура его станет $T + 1$, объем v' , а давление осталось попрежнему p , так как газ при расширении

поднимет поршень с постоянным грузом. Если напишем уравнение Клапейрона для этих новых условий, то получим

$$pv' = R(T+1).$$

Вычтем из этого уравнения предыдущее:

$$p(v' - v) = R,$$

или

$$p \Delta v = R,$$

Мы видим, таким образом, что газовая постоянная R есть не что иное, как работа расширения газа под постоянным давлением при нагревании на 1° . Если выражать эту величину в атмосферах-литрах, как мы делали это выше, то для одной грамм-молекулы идеального газа R равняется 0,0821. В эргах та же величина равна $8,319 \cdot 10^7$.

Из всего сказанного следует, что

$$c_p - c_v = \frac{1}{J} R \quad (16).$$

Так как здесь теплоемкости c_p и c_v относятся к 1 грамму газа, то и величина R в формуле (16) должна быть отнесена к 1 грамму газа.

Если R выражено в эргах, то $\frac{1}{J} R$ дает нам ту же величину в калориях. Для одной грамм-молекулы идеального газа

$R = 1,985$ малой калории (почти = 2 м. к.).

Для одного грамма это число следует разделить на число граммов в грамм-молекуле, т.-е. на молекулярный вес μ . Тогда формула (16) получает вид:

$$c_p = c_v + \frac{1,985}{u}.$$

Следующая таблица дает нам величины c_p для некоторых газов:

	<i>c_p</i>
Водород	3,408
Азот	0,249
Аргон	0,127
Пар ртути	0,0246

На опыте обычно измеряется величина c_p , а не c_v . Действительно, измерение c_v для газа представляет большие трудности. Для такого измерения нужно помещать в калориметр

газ, заключенный в сосуд постоянного объема; но масса газа всегда мала по сравнению с массой сосуда, а поэтому и теплопроводность исследуемого газа составляет ничтожную долю теплопроводности сосуда; поэтому такое измерение чрезвычайно неточно. Для измерения же c_p нагретый газ обычно заставляют течь через калориметр по изогнутой металлической трубке (змеевику) под постоянным давлением, при чем газ отдает свою теплоту калориметру. Так как при этом можно пропустить через калориметр значительную массу газа, то измерение c_p можно произвести с достаточной точностью.

Если известно c_p , то величину c_v можно вычислить по формуле (16). Можно узнать также c_v , если известно c_p и отношение

$$k = \frac{c_p}{c_v} \quad (17).$$

Это отношение, как мы увидим ниже, можно легко измерить на опыте.

АДИАБАТНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Представим себе, что некоторые тела заключены в оболочку, на пропускающую теплоту. Тогда какие бы процессы ни происходили в этих телах, имеющаяся в них теплота не может уходить от них наружу, и, наоборот, доступ к ним теплоты извне невозможен. Такие процессы, протекающие без обмена теплоты с внешними телами, называются адиабатными процессами.

Представим себе, что цилиндр и поршень, изображенные на рис. 13, сделаны из нетеплопроводного вещества. Тогда, если мы будем снимать часть груза с поршня, находящиеся под поршнем тела будут расширяться, поднимая поршень с остающимся на нем грузом. При этом теплота не может притекать извне к заключенным в цилиндре телам, и такое расширение тел будет адиабатным. Если бы тела расширялись не от снятия груза с поршня, а от нагревания, то такое расширение не было бы адиабатным, так как сопровождалось бы притоком теплоты извне. Приложим 1-й закон термодинамики, выраженный формулой (15), к адиабатному расширению каких-нибудь тел. В этом случае притекшая извне теплота $H = 0$ и формула принимает вид

$$O = E + \frac{1}{J} p \Delta v,$$

или

$$-E = \frac{1}{J} p \Delta v.$$

Эта формула показывает, что работа расширения (напр., поднятия поршня) в адиабатном процессе, выраженная в калориях и равная $\frac{1}{J} p \Delta v$, равняется уменьшению энергии тела — E .

Действительно, если теплота не может к телу притекать, то работу расширения $p \Delta v$ тело может произвести только за счет своей собственной энергии, и поэтому энергия тела должна уменьшиться на величину, эквивалентную произведенной работе тела; наоборот, если внешняя работа затрачивается на сжатие, энергия тела соответственно увеличивается.

Пусть теперь под поршнем в цилиндре находится не какое угодно тело, а 1 грамм идеального газа; пусть газ расширяется адиабатно, поднимая поршень. Приложим к нему последнее равенство. Мы видели, что при нагревании газа на 1° его энергия увеличивается на c_v , так как повышение энергии газа есть увеличение находящегося в нем количества теплоты, если при этом не давать газу расширяться; в противном случае часть теплоты пошла бы не на увеличение энергии газа, а на работу расширения. При повышении температуры газа на величину Δt его энергия увеличится на $c_v \Delta t$. Наоборот, при охлаждении газа на Δt энергия его уменьшится на ту же величину. Таким образом, последнее равенство, относящееся к адиабатному расширению, для идеального газа напишется так:

$$-c_v \Delta t = \frac{1}{J} p \Delta v \quad (18).$$

Совершая работу $p \Delta v$, газ затрачивает часть своей теплоты, равную $c_v \Delta t$; при этом температура его понижается на величину Δt , которую можно определить из формулы (18). Наоборот, при адиабатном сжатии газа на величину Δv газ нагревается, и повышение его температуры Δt определяется по той же формуле (18).

УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА

Если объем газа изменяется изотермически, то давление его, по закону Бойля-Мариотта, изменяется обратно пропорционально объему. В формуле (12)

$$pv = RT$$

произведение pv остается в этом случае постоянным, так как постоянна температура T . Найдем теперь, каким образом будет меняться давление p , если объем газа v изменяется адиабатно. При увеличении объема на dv температура газа понизится на dt , при чем dt и dv связаны между собой уравнением (18):

$$-c_v dt = \frac{1}{J} pdv \quad (18').$$

Продифференцируем теперь уравнение Клапейрона (12), справедливое для каких угодно процессов в идеальном газе, имея в виду, что на основании (11) $dT = dt$:

$$pdv + vdp = Rdt.$$

Теперь исключим dt из последних двух равенств; из последнего равенства получается

$$dt = \frac{pdv + vdp}{R};$$

подставим эту величину в (18'):

$$-\frac{c_v}{R} (pdv + vdp) = -\frac{1}{J} pdv.$$

Помножим обе части этого равенства на R и при этом раскроем скобки в левой части:

$$-c_v pdv - c_v vdp = -\frac{1}{J} R pdv.$$

Но по формуле (16)

$$\frac{1}{J} R = c_p - c_v;$$

отсюда получается

$$-c_v pdv - c_v vdp = c_p pdv - c_v pdv.$$

Если мы перенесем все члены в левую сторону равенства и отбросим равные члены с противоположными знаками, будем иметь

$$-c_v vdp - c_p pdv = 0$$

Разделим это равенство на $-c_v pv$:

$$\frac{dp}{p} + \frac{c_p}{c_v} \frac{dv}{v} = 0.$$

Так как

$$\frac{dp}{p} = d \lg p, \frac{dv}{v} = d \lg v,$$

и, кроме того, по формуле (17), мы обозначаем $\frac{c_p}{c_v} = k$, то

$$d \lg p + k d \lg v = 0,$$

откуда после интегрирования получается

$$\lg p + k \lg v = \lg C;$$

здесь $\lg C$ есть произвольная постоянная интегрирования.

Если в последнем равенстве перейти от логарифмов к тем числам, от которых взяты логарифмы, мы получим уравнение

$$pv^k = C \quad (19).$$

Это уравнение, называемое уравнением Пуассона, и дает нам искомую зависимость между давлением и объемом газа при адиабатном процессе.

ИЗОТЕРМА И АДИАБАТА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Пусть объем и давление газа изображаются координатами точки A на рис. 18 — совершенно так же, как это было на рис. 18. Если объем увеличивается изотермически, т.е. при постоянной температуре, то давление будет падать обратно пропорционально объему, и изменение давления с увеличением объема изобразится уже известной нам изотермой AB , представляющей собой гиперболу.

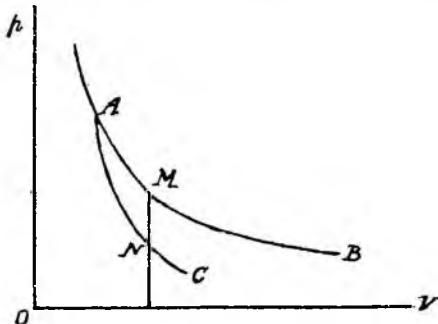


Рис. 18.

Пусть теперь газ расширяется из состояния A адиабатно. Тогда можно доказать (как это сделано выше), что в этом случае

давление газа связано с его объемом не законом Бойля-Мариотта, который верен только при постоянной температуре, а так называемым законом Пуассона

$$pv^k = C \quad (19).$$

Здесь k есть упомянутое выше в формуле (17) отношение теплоемкостей

$$k = \frac{c_p}{c_v},$$

C есть постоянное число, которое можно определить, если известны величины p и v для какого-нибудь одного состояния газа.

Если наносить давление газа p при адиабатном расширении на ту же диаграмму (рис. 18), то из точки A пойдет уже не кривая AB , а новая кривая AC , которая называется адиабатой газа. Каждая точка адиабаты N , расположенная правее точки пересечения с изотермой A , лежит ниже точки изотермы M при том же объеме, так как давление p убывает на изотерме обратно пропорционально v (по закону Бойля-Мариотта), а на адиабате — обратно пропорционально v^k . Так как $c_p > c_v$, то $k > 1$, и поэтому v^k возрастает быстрее, чем v , следовательно, p в адиабатном процессе убывает быстрее, чем в изотермическом. Это обстоятельство понятно также из существа обоих процессов. Если объем увеличился в определенное число раз, то в изотермическом процессе давление должно уменьшиться во столько же раз. Если же объем увеличился до такой же величины адиабатно, то, как мы видели выше, газ

должен охладиться, а уменьшение температуры при том же объеме должно вызвать и уменьшение давления. Таким образом, при изотермическом процессе давление падает только от расширения газа, а при адиабатном процессе—от расширения и охлаждения вместе. Так как точки адиабаты N лежат ниже соответствующих точек изотермы M , то адиабата должна круче понижаться к оси абсцисс Ov , чем изотерма.

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

Мы указывали выше, что удельная теплоемкость газа c_p измеряется непосредственно на опыте, измерение же c_v связано с трудностями. Чтобы определить величину c_v , достаточно знать c_p и отношение теплоемкостей

$$k = \frac{c_p}{c_v}.$$

Для измерения величины k имеется способ, называемый способом Клемана и Дезорма.

Представим себе баллон B , наполненный газом (рис. 19). При помощи насоса P в баллон B накачивается газ до некоторого давления p_1 ; избыток этого давления над атмосферным указывается манометром M . Когда газ принял температуру комнаты, быстро открывается кран R , и газ выходит наружу, пока давление его не станет равным атмосферному давлению p . При этом некоторый объем газа v_1 , доходящий до уровня пунктирной линии, расширяется, занимая весь объем баллона v_2 . Расширяясь, эта часть газа выгоняет наружу весь остальной газ, находившийся первоначально выше уровня пунктирной черты. На это вытеснение газа затрачивается работа против атмосферного давления. Но так как расширение газа происходит очень быстро, то за этот короткий промежуток времени теплота не успевает притечь снаружи сквозь стенки баллона, и расширение газа происходит адиабатно. Поэтому работа вытеснения газа из баллона должна сопровождаться охлаждением газа в баллоне, и, когда газ расширится, и давление

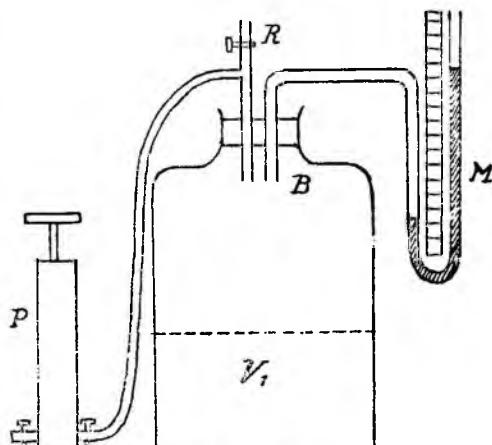


Рис. 19.

в баллоне сделается равным атмосферному, температура газа в баллоне будет ниже комнатной температуры. Тогда мы закрываем кран R и даем газу нагреться снова до комнатной температуры. От нагревания давление газа возрастает до величины p_2 и будет больше атмосферного; избыток давления p_2 над атмосферным $p_2 - p$ опять отсчитывается по манометру M .

Для нахождения величины k рассмотрим три состояния газа, занимавшего объем v_1 , в баллоне.

1-е состояние газа до расширения: объем его v_1 , давление p_1 температура комнатная.

2-е состояние—сейчас же после расширения: объем v_2 , давление атмосферное $= p$, температура ниже комнатной.

3-е состояние, когда температура снова выравнялась: объем v_2 , давление p_2 , температура комнатная.

Переход из первого состояния во второе происходит адиабатно. Следовательно, на основании уравнения (19) произведение давления на объем газа в степени k сохраняет постоянную величину и не должно измениться при этом процессе:

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k.$$

В первом и третьем состояниях газ имеет одну и ту же температуру, поэтому к нему приложим закон Бойля-Мариотта: произведение давления газа на объем в 1-м и 3-м состояниях должны быть равны:

$$p_1 v_1 = p_2 v_2.$$

Если мы возьмем последнее равенство в степени k и разделим его на первое равенство, v_1^k и v_2^k сократятся:

$$\frac{p_1^k}{p_1} = \frac{p_2^k}{p}.$$

Возьмем логарифмы от обеих частей полученного равенства:

$$k \lg p_1 - \lg p_1 = k \lg p_2 - \lg p.$$

В этом уравнении единственным неизвестным является искомая величина k . Решая это уравнение относительно k , получаем

$$k = \frac{\lg p_1 - \lg p}{\lg p_2 - \lg p_1} \quad (20).$$

Таким образом, измеряя на опыте p_1 , p_2 и p , мы можем определить отношение температур k .

Мы видим в опыте Клемана и Дезорма, что процесс бывает адиабатным, когда он происходит настолько быстро, что теплота не успевает притечь к телу из окружающего пространства или уйти от данного тела к окружающим телам. К таким адиабатным процессам относятся сжатие и расширение воздуха

при звуковых колебаниях, так как эти сжатия и расширения совершаются в течение сотых и тысячных долей секунды. Поэтому при вычислении скорости звука из плотности и упругости газа приходится считаться с уравнением (19), и потому в выражение для скорости звука входит величина k . Обратно, измеряя скорость звука в газе данной плотности при данном давлении, можно определить и величину k .

Следующая таблица дает величину k для тех газов, для которых в предыдущей таблице приведены величины c_p :

	k
Водород	1,396
Азот	1,405
Аргон	1,66
Пар ртути	1,666.

Несмотря на очень большую разницу в величине c_p , отношение теплоемкостей первых двух газов очень близки между собой и почти равны $1,4 = \frac{7}{5}$, а у второй пары газов они равны приблизительно $1,66 \dots = \frac{5}{3}$. Как мы увидим ниже, кинетическая теория газов приводит к величине $k = \frac{5}{3}$ для всех одноатомных газов, т.-е. для газов, молекулы которых состоят из одного атома. Для газов двухатомных величина k должна равняться $\frac{7}{5}$. Действительно, водород и азот двухатомны, аргон и пар ртути одноатомны, и их отношение теплоемкостей близки к теоретическим.

ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГАЗА

Исходя из представления о движении газовых молекул, можно вычислить величину давления газа на стенки сосуда.

Расчет этой величины мы произведем здесь упрощенным способом. Вообразим, что газ наполняет собой со- суд в форме куба. Молекулы газа летают со скоро- стями, беспорядочно напра- вленными в разные сторо- ны; но из механики извест- но, что всякое движение со скоростью OV (рис. 20) можно заменить тремя од- новременными движениями со скоростями OV_1 , OV_2 и OV_3 , образующими ребра парал- лелепипеда, диагональю которого служит скорость OV . Это правило есть обобщение известного правила параллелограмма

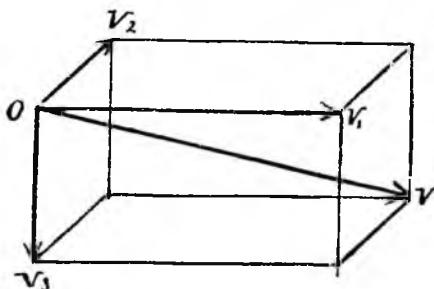


Рис. 20.

скоростей на плоскости. Таким образом, скорость любой молекулы, в какую бы сторону она ни была направлена, мы можем заменить тремя скоростями, при чем выберем параллелепипед скоростей (рис. 20) так, чтобы три составляющие скорости OV_1 , OV_2 и OV_3 были направлены параллельно трем ребрам того кубического ящика, в котором находится газ; это всегда можно сделать, так как на данной диагонали OV можно построить бесконечное множество параллелепипедов. Таким образом, мы можем представить себе, что каждая молекула газа летает по прямым линиям, параллельным ребрам куба.

Чтобы упростить еще более нашу задачу, мы можем вообразить, что скоростями OV_1 , OV_2 и OV_3 обладает не одна и та же молекула, а три разные молекулы: первая имеет скорость OV_1 , вторая — OV_2 , третья — OV_3 . Таким образом, мы можем представить себе, что каждая отдельная молекула движется не по произвольному направлению, а исключительно по одному из трех направлений, которые параллельны трем перпендикулярным друг другу ребрам кубического ящика.

Движение каждой данной молекулы по тому или другому из этих трех направлений одинаково вероятно, и поэтому при очень большом количестве молекул в сосуде мы можем считать, что по каждому из трех перпендикулярных друг другу направлений летает $\frac{1}{3}$ всех имеющихся в сосуде молекул. Если всего в сосуде имеется N молекул, то $\frac{N}{3}$ из них летают параллельно ребру OA (рис. 21), т.-е. вправо и влево, столько же — параллельно OB (вперед и назад) и столько же — параллельно OC (вверх и вниз).

Так как движение молекул беспорядочно, то отдельные молекулы движутся со всевозможными скоростями; но так как число молекул в сколько-нибудь заметном количестве газа чрезвычайно велико, то к их скоростям приложимы законы статистики, основанные на теории вероятности. Максвелл установил закон, который позволяет вычислить, сколько молекул движется с данной скоростью при данной температуре; кроме того, при каждой данной температуре имеется наивероятнейшая скорость, т.-е. та скорость, с которой движется наибольшее количество молекул; эта скорость тем больше, чем выше температура. Для простоты мы можем, однако принять, что все

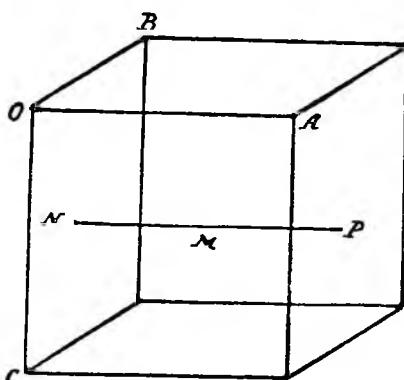


Рис. 21.

имеется N молекул, то $\frac{N}{3}$ из них летают параллельно ребру OA (рис. 21), т.-е. вправо и влево, столько же — параллельно OB (вперед и назад) и столько же — параллельно OC (вверх и вниз).

Так как движение молекул беспорядочно, то отдельные молекулы движутся со всевозможными скоростями; но так как число молекул в сколько-нибудь заметном количестве газа чрезвычайно велико, то к их скоростям приложимы законы статистики, основанные на теории вероятности. Максвелл установил закон, который позволяет вычислить, сколько молекул движется с данной скоростью при данной температуре; кроме того, при каждой данной температуре имеется наивероятнейшая скорость, т.-е. та скорость, с которой движется наибольшее количество молекул; эта скорость тем больше, чем выше температура. Для простоты мы можем, однако принять, что все

молекулы газа обладают одной и той же средней скоростью, которая сохраняет постоянную величину, если температура не меняется; чем выше температура, тем больше и эта средняя скорость, как мы уже указывали выше.

Вообразим одну молекулу M (рис. 21), принадлежащую к той группе молекул, которые летают вправо и влево, и пусть она летит вдоль линии NP и с той средней скоростью, которая соответствует температуре газа. Когда молекула ударится в правую стенку сосуда в точке P , она отскочит назад, и так как движение молекулы до удара происходило по линии NP , перпендикулярной к стенке, то и после удара молекула пойдет по той же линии по направлению PN , т.-е. справа налево; другими словами, мы для простоты предполагаем, что удар молекулы в стенку сосуда происходит по законам упругого удара, как удар мячика в твердую стенку. Мы предполагаем дальше, что наш сосуд совершенно не пропускает теплоты, т.-е. что вся энергия движущихся молекул не передается стенкам сосуда, а остается в самих молекулах. Поэтому, если данная молекула M летела до удара со скоростью u , т.-е. обладала по формуле (4) кинетической энергией $\frac{1}{2} mu^2$, то и после удара молекула должна иметь ту же кинетическую энергию, т.-е. лететь назад с той же скоростью u .

Чтобы рассчитать ту силу f , с которой молекула ударяется о стенку, заметим, что по закону равенства действия и противодействия молекула во время удара испытывает со стороны стенки ту же силу f , с которой она сама ударяет в стенку. При этом сила удара заставляет молекулу изменить скорость своего движения на обратную: до удара молекула двигалась со скоростью u , после удара она движется со скоростью $-u$, так как скорость изменила свой знак при перемене направления движения. Полное изменение скорости молекулы за время удара есть, таким образом,

$$u - (-u) = 2u.$$

Чтобы узнать теперь величину силы f , действующей на молекулу, нужно, как известно из механики, массу молекулы m помножить на ускорение, которое она испытывает при ударе, т.-е. на изменение скорости в единицу времени. Пусть удар продолжался в течение очень короткого времени τ ; так как полное изменение скорости молекулы за это время есть $2u$, то величина ускорения, т.-е. изменения скорости в единицу времени, равна

$$\frac{2u}{\tau},$$

откуда сила

$$f = m \cdot \frac{2u}{\tau} = \frac{2mu}{\tau}.$$

После удара молекула полетит по линии PN к левой стенке, отразится от нее в точке N , после чего полетит опять слева направо и снова ударится в правую стенку в точке P ; и таким образом молекула все время будет летать влево и вправо, ударяясь через равные промежутки времени z в правую стенку в точке P , при чем время z есть то время, в течение которого молекула успевает пролетать от P к N и обратно.

Таким образом, стенка испытывает удары молекулы не во все время z , а только за тот короткий промежуток времени τ , в течение которого происходит удар. Но величина толчка, или импульса, который испытывает стенка со стороны молекулы, будет та же, если мы кратковременную силу f заменим длительной силой F , действующей в течение всего времени z , уменьшив пропорционально величину самой силы; другими словами, мы растянем действие силы f вместо времени удара τ на более долгое время z . Из предыдущего равенства мы получаем

$$f\tau = 2mu.$$

Силу \bar{f} мы выбираем во столько раз меньше силы удара f , во сколько раз промежуток времени удара τ меньше времени между ударами z :

$$\text{откуда } \bar{f} : f = \tau : z.$$

Если мы сравним это выражение с предыдущим равенством, мы получим

$$\bar{f} = \frac{2mu}{z}.$$

Удары молекул в стенки сосуда происходят, следовательно, так, как если бы на точку P стенки действовала непрерывная сила f , определяемая последней формулой.

Чтобы найти время z , вспомним, что в течение этого времени молекула пролетает два раза путь NP , равный ребру куба. Если обозначим длину ребра куба через a , то скорость полета молекулы u можно выразить так:

$$u = \frac{2a}{z},$$

откуда

$$z = \frac{2a}{u}.$$

Если подставим это выражение для z в формулу, выражающую \bar{f} , мы получим

$$\bar{f} = \frac{mu^2}{a}.$$

Такова сила, испытываемая стенкой со стороны одной молекулы. Но в ту же стенку куба ударяются все те молекулы,

которые летают вправо и влево параллельно ребру OA , а число таких молекул, как мы видели выше, равно $\frac{N}{3}$. Остальные две трети молекул летают параллельно OB и OC и, следовательно, в первую стенку куба не ударяют. Таким образом, полная сила F , с которой газ давит на стенку сосуда, получится, если мы силу f одной молекулы помножим на $\frac{1}{3} N$:

$$f = \frac{1}{3} N \frac{mu^2}{a}$$

Мы получили, таким образом, силу, с которой газ давит на всю стенку. Чтобы узнать величину давления газа на единицу площади (см. формулу (8)), нужно силу разделить на площадь стенки, т.-е. на a^2 , и тогда мы получаем давление газа p :

$$p = \frac{1}{3} N \frac{mu^2}{a^3}.$$

Но a^3 есть не что иное, как объем сосуда v ; таким образом получается

$$p = \frac{1}{3} N \frac{mu^2}{v},$$

или

$$pv = \frac{1}{3} Nmu^2 \quad (21).$$

Произведение Nm массы одной молекулы на число всех молекул есть, очевидно, масса всего газа M . Таким образом

$$pv = \frac{1}{3} Mu^2. \quad (22).$$

Так как при постоянной температуре средняя скорость молекул u имеет вполне определенную величину, то это значит, что при постоянной температуре произведение pv постоянно. Таким образом, применив законы механики к газовым молекулам, мы пришли теоретическим путем к закону Бойля-Мариотта.

Формула (22) интересна в том смысле, что все входящие в нее величины, кроме u , можно измерить непосредственно на опыте; следовательно, формула (22) есть уравнение, из которого мы можем узнать неизвестную среднюю скорость полета газовых молекул u . Для удобства разделим обе части равенства на v :

$$p = \frac{1}{3} \frac{M}{v} u^2;$$

но $\frac{M}{v}$ есть плотность газа d ; поэтому

$$p = \frac{1}{3} du^2;$$

откуда скорость выражается так:

$$u = \sqrt{\frac{3p}{d}} \quad (22).$$

Если p выражено в динах на квадратный сантиметр, а d — в граммах на кубический сантиметр, то u выражается в сантиметрах в секунду. При 0° газовые молекулы имеют такие скорости:

Кислород	42500	cm/sec.
Азот	45300	»
Водород	184100	»
Пары иода	15150	»

Скорости эти чрезвычайно велики, они одного порядка со скоростями ружейной пули.

ЭНЕРГИЯ ГАЗА

Напишем равенство (21) в таком виде:

$$pv = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} mu^2.$$

Величина $\frac{1}{2} mu^2$ есть средняя кинетическая энергия одной молекулы; действительно, если принимать, что молекулы движутся исключительно поступательным движением, что они не обладают энергией вращения, то вся энергия движения одной молекулы должна равняться энергии ее поступательного движения $\frac{1}{2} mu^2$; такой случай действительно должен иметь место

в одноатомном газе. Тогда $N \frac{1}{2} mu^2$ представляет собой энергию всех N молекул газа, т.-е. энергию всего газа, или это есть полное содержащееся в газе количество теплоты, выраженное в механических единицах.

Таким образом, формула (21) приводит нас к тому заключению, что произведение pv пропорционально заключающемуся в газе количеству теплоты. Возьмем единицу массы газа. При нагревании ее на 1° без совершения внешней работы затрачивается количество теплоты, равное удельной теплоемкости газа при постоянном объеме c_v . Если же газ нагрет от абсолютного нуля, при котором в нем теплоты не было, до данной абсолютной температуры T , то полное количество теплоты, содержащееся в газе, выраженное в калориях, равно $c_v T$; если же выразить это же количество теплоты в единицах работы,

его следует помножить на механический эквивалент теплоты J . Тогда содержащаяся в газе энергия выразится так:

$$N \frac{1}{2} mu^2 = J c_v T \quad (23);$$

отсюда

$$pv = \frac{2}{3} J c_v T \quad (24).$$

В случае, если молекулы газа состоят из нескольких атомов, величина $\frac{1}{2} mu^2$ не равна всей энергии молекулы, так как молекула не только движется поступательно со скоростью u , но обладает также и вращательным движением, и в многоатомном газе часть энергии молекулы заключается в этом вращательном движении. Кинетическая теория газов позволяет расчитывать, какая доля энергии молекулы приходится на поступательное движение, и какая—на вращательное. Оказывается, что для двухатомного газа энергия поступательного движения $\frac{1}{2} mu^2$ составляет $\frac{3}{5}$ всей кинетической энергии молекулы, остальные же $\frac{2}{5}$ приходятся на долю вращения. В этом случае величина $N \frac{1}{2} mu^2$ уже не равна всей энергии газа $J c_v T$, как это было в случае одноатомных газов, а равна $\frac{3}{5} J c_v T$. Равенство (24) для двухатомных газов принимает вид

$$pv = \frac{2}{5} J c_v T \quad (25).$$

Для многоатомного газа множитель в правой части равняется $\frac{1}{3}$.

Исходя из законов Бойля-Мариотта и Гэ-Люссака мы получили выше уравнение Клапейрона

$$pv = RT,$$

объединяющее в себе оба эти закона. С другой стороны, прилагая законы механики к движущимся молекулам, мы пришли к формуле (24) или (25), смотря по тому, имеем ли мы одноатомный или двухатомный газ. Эти формулы тождественны с формулой Клапейрона, если обозначить входящие в них

постоянные величины буквой R . Тогда для одноатомного газа получается:

$$R = \frac{2}{3} J c_v;$$

для двухатомного—

$$R = \frac{2}{5} J c_v;$$

для многоатомного—

$$R = \frac{1}{3} J c_v.$$

Таким образом, представление о газе, как о совокупности свободно летающих молекул, приводит нас к законам Бойля-Мариотта и Гэ-Люссака; это обстоятельство дает нам основание думать, что наше представление о природе газа соответствует действительности.

ОТНОШЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ГАЗА

Полученные выше выражения для R позволяют нам написать для одноатомного газа:

$$\frac{1}{J} R = \frac{2}{3} c_v;$$

для двухатомного—

$$\frac{1}{J} R = \frac{2}{5} c_v;$$

для многоатомного—

$$\frac{1}{J} R = \frac{1}{3} c_v.$$

Но величина $\frac{1}{J} R$ равна по формуле (16) $c_p - c_v$. Тогда получается для одноатомного газа:

$$c_p - c_v = \frac{2}{3} c_v;$$

для двухатомного—

$$c_p - c_v = \frac{2}{5} c_v;$$

для многоатомного—

$$c_p - c_v = \frac{1}{3} c_v.$$

Каждое из этих трех равенств позволяет определить отношение теплоемкостей $\frac{c_p}{c_v} = \frac{k}{\bar{v}}$. Для одноатомного газа получается

$$k = \frac{5}{3} = 1,666\dots;$$

для двухатомного—

$$k = \frac{7}{5} = 1,4;$$

для многоатомного—

$$k = \frac{4}{3} = 1,333\dots$$

Полученные теоретические числа хорошо согласуются с опытом, как это видно по приведенной выше таблице.

ТЕМПЕРАТУРА ГАЗА И ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Возьмем два различных газа при одной и той же температуре, при чем каждый газ возьмем в количестве 1 грамм-молекулы. Выше мы видели, что газовая постоянная R для грамм-молекулы любого газа имеет одну и ту же величину. Так как оба газа находятся при одной и той же температуре, то и произведения RT для обоих газов одинаковы; следовательно, на основании уравнения Клапейрона (12), для обоих газов должны быть равны произведения rv . Отсюда получается на основании формулы (21), что и величины Nmi^2 должны быть для обоих газов одинаковы. Но если газы взять в количестве 1 грамм-молекулы, т.е. массы их относятся, как молекулярные веса, то число молекул N каждого газа должно быть одинаково; это следует из того, что отношение молекулярных весов двух веществ есть отношение масс их молекул; если же мы имеем не по одной молекуле каждого вещества, а по более или менее значительному количеству, то для сохранения того же отношения масс число молекул каждого вещества должно быть взято одно и то же. Таким образом, число молекул N в грамм-молекуле любого вещества (газообразного, жидкого или твердого) есть число постоянное и называется числом Авогадро. Ниже мы укажем способы измерения этого числа.

Если для грамм-молекул двух газов при одной и той же температуре произведения Nmi^2 одинаковы, и одинаковы числа молекул N , то должны быть одинаковы и величины mi^2 , а, следовательно, и кинетические энергии поступательного движения $\frac{1}{2}mi^2$. Таким образом, если мы имеем два газа, у которых массы молекул равны m_1 и m_2 , а средние скорости их

движения равны u_1 и u_2 , то при одинаковой температуре энергии поступательного движения их молекулы должны быть равны:

$$\frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2 \quad (26).$$

Это равенство оказывается справедливым не только для всех газов при одной и той же температуре, но также и для всех жидкостей, т.-е. средняя энергия поступательного движения молекулы любой жидкости и любого газа при одной и той же температуре должны быть одинаковы. Основание для такого обобщения мы найдем ниже, в главе о растворах.

ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ГАЗАХ

Различные тела, двигаясь внутри газа, испытывают сопротивление своему движению вследствие трения о газ. Особенно ясно заметна эта задержка движения вследствие трения на мелких и легких падающих предметах, как, напр., пылинках, мелких каплях воды, снежинках и т. п. Однако, на самом деле движение этих тел тормозится не вследствие трения самого движущегося тела о газ; к поверхности тела всегда прилипает тонкий слой газа, и когда тело движется внутри газа, то трение происходит между слоем газа, прилипшего к телу, и окружающим газом. Таким образом, мы наблюдаем здесь трение между двумя слоями одного и того же газа, или так называемое внутреннее трение газа, называемое также вязкостью газа.

Представим себе, что плоскость AB , изображенная на рис. 22, разделяет два слоя газа: ниже плоскости находится газ, движущийся с некоторой скоростью параллельно плоскости AB ,

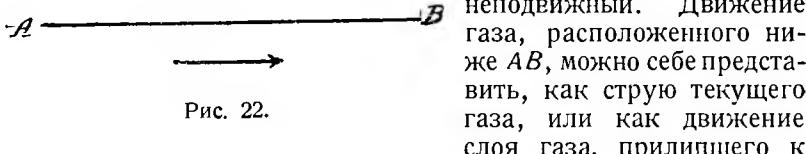


Рис. 22.

движущемуся твердому телу. Вследствие трения о неподвижный газ, расположенный над границей AB , движение газа ниже AB замедляется. С другой стороны, вследствие того же трения слоев, газ, движущийся ниже границы AB , увлекает за собой первоначально неподвижный газ, находящийся выше AB .

Это явление легко объяснить беспорядочным тепловым движением молекул газа. В поток газа ниже AB постоянно попадают движущиеся молекулы из слоя, расположенного выше AB . Молекулы газового потока наталкиваются на вошедшие внутрь потока молекулы из неподвижного слоя, вследствие чего движение потока замедляется. С другой стороны, молекулы, движущиеся

внутри потока, попадают, вследствие общего беспорядочного движения, в верхний слой газа и сообщают молекулам последнего толчки в ту же сторону, в которую они сами двигались, т.-е. преимущественно в сторону движения потока. От этого газ, расположенный выше AB , начинает весь постепенно двигаться в сторону потока.

Таким образом, внутреннее трение газов вполне объясняется существованием теплового движения молекул. Более подробный анализ явления внутреннего трения позволяет вычислить среднюю длину свободного пути молекулы, т.-е. среднюю длину того пути, который молекула пролетает от одного столкновения с другой молекулой до следующего столкновения. Следующая таблица дает величины средней длины пути L для различных газов при 0° и атмосферном давлении:

	L	
Гелий	24.	10^{-6} сантиметра
Водород	17,8	» »
Азот	9,5	» »
Кислород	10,2	» »
Хлор	4,6	» »

Средняя длина пути молекулы чрезвычайно мала в обычных условиях, и измеряется, как видно из таблицы, миллионными долями сантиметра. В сильно разреженных газах молекулы летают на больших расстояниях друг от друга, столкновения между ними происходят редко, и поэтому длина свободного пути становится больше. При тех разрежениях газов, какие мы имеем в рентгеновых трубках, и в катодных лампах, длина свободного пути молекулы может иметь порядок нескольких километров.

ОТСТУПЛЕНИЕ ГАЗОВ ОТ ЗАКОНА БОЙЛЯ-МАРИОТТА

Как было указано выше, газы следуют закону Бойля-Мариотта только приблизительно. Чем больше объем газа, чем газ более разрежен, тем ближе он следует закону Бойля-Мариотта, тем больше он приближается к идеальному газу. В сильно сжатых газах наблюдаются, однако, значительные отступления, заключающиеся в том, что произведение давления на объем не остается постоянным по мере повышения давления.

Закон Бойля-Мариотта мы вывели из законов механики, применяя их к движению молекул газа, и если этот закон не вполне верен, то это указывает на то, что наше представление о движении молекул было не вполне правильно. Действительно, мы принимали, что молекулы газа не занимают никакого объема, что они представляют собой как бы точки, не имеющие размера; такое представление о молекулах, разумеется, неверно,

так как молекулы, как и всякие материальные тела, занимают некоторый объем, и поэтому каждая молекула не может двигаться во всем объеме сосуда, содержащего газ, а только в той части этого объема, который не занят другими молекулами. Возьмем уравнение Клапейрона (12) и определим из него объем газа v :

$$v = \frac{RT}{p};$$

увеличивая p в какое угодно число раз, мы можем, как показывает это равенство, сделать объем газа как угодно малым. Однако, очевидно, что этого не может быть; сдавливая газ, мы можем уменьшить его объем только до тех пор, пока молекулы газа не коснутся друг друга, и дальнейшее сдавливание будет только прижимать молекулы друг к другу, и дальнейшее уменьшение объема происходить уже не будет. Таким образом, объем газа следует представлять себе состоящим из двух частей: объема самих молекул и объема пространства между молекулами. При сжатии газа уменьшается только вторая часть общего объема, молекулы становятся ближе одна к другой, объем же самих молекул остается без изменения. Поэтому вместо первого выражения для объема газа мы должны написать другое:

$$v = \frac{RT}{p} + b.$$

Здесь первый член суммы представляет собой междумолекулярный объем газа; увеличивая давление p , можно эту часть объема сделать как угодно малой; в пределе, при p бесконечно большом, v будет равняться b . Величина b по своему смыслу должна, таким образом, изображать сумму объемов всех молекул газа, и при бесконечном сжатии газа, когда молекулы должны соприкасаться между собой совершенно плотно, объем газа должен равняться сумме объемов всех молекул. На самом деле, однако, в тех газах, с которыми мы имеем дело на опыте, т.-е. в газах не бесконечно сжатых, молекулы находятся в постоянном движении, и поэтому, принимая во внимание это движение, приходится подразумевать под b не просто сумму объемов молекул, а величину в четыре раза большую.

В результате этой поправки уравнение Клапейрона принимает несколько более сложный вид:

$$p(v-b) = RT \quad (12').$$

В этом виде уравнение состояния газа несколько лучше согла-суется с опытом, чем закон Бойля-Мариотта.

ВЗАИМНОЕ ПРИТЯЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При выводе закона Бойля-Мариотта в форме уравнения (22), мы сделали еще одно допущение, а именно, что молекулы газа летают совершенно свободно, и что между ними не действуют никакие силы. Между тем, мы знаем, что между молекулами вещества существует взаимное притяжение. Это видно, например, на каплях жидкости; капля жидкости принимает шарообразную форму; она может висеть, не отрываясь, на конце трубы. Такие явления можно объяснить только тем, что молекулы жидкости притягивают друг друга, и эта сила взаимного притяжения молекул может противодействовать силе тяжести, стремящейся оторвать висящую каплю от остальной жидкости, находящейся в трубке (рис. 23). Такая сила взаимного притяжения молекул тем больше, чем молекулы ближе друг к другу; поэтому в жидкостях, где молекулы расположены гораздо плотнее, чем в газах (вода при 100° приблизительно в 1600 раз плотнее своего пара), молекулярное притяжение чрезвычайно сильно. В газах, вследствие их разреженности, притяжение молекул гораздо слабее, и поэтому в газах, не очень сильно сжатых, это притяжение совсем мало заметно, так что в таких газах мы вправе вовсе не принимать его в расчет в вопросе о движении молекул. Чем сильнее газ сжат, тем ближе друг к другу его молекулы, и поэтому в сильно сжатых газах взаимное притяжение молекул должно сказываться.

Пусть газ находится в цилиндре под поршнем (рис. 11). Поршень вместе с лежащим на нем грузом производит на газ давление p . Это давление стремится сжать газ, т.-е. сблизить между собой его молекулы. Если бы молекулы газа друг друга не притягивали, газ испытывал бы на себе одно только внешнее давление поршня p . Но взаимное притяжение молекул также стремится приблизить молекулы друг к другу, т.-е. действует в том же направлении, как и внешнее давление p . Поэтому результат притяжения молекул оказывается в том, как будто бы внешнее давление на газ стало больше, как будто бы к величине давления на поршень p прибавились некоторое добавочное давление K . Если мы введем эту вторую поправку в закон Бойля-Мариотта, уравнение (12) примет еще более сложный вид

$$(p + K)(v - b) = RT \quad (12'').$$



Рис. 23.

УРАВНЕНИЕ ВАН ДЕР ВААЛЬСА

Величина K , выражающая взаимное притяжение молекул, не является постоянной: она зависит от объема газа. Чем газ сильнее сжат, чем меньше его объем, тем больше должна быть

величина K . Два соседних слоя газа давят друг на друга вследствие взаимного притяжения. Каждая молекула первого слоя притягивается к молекулам второго слоя во столько раз сильнее, во сколько раз больше молекул во втором слое, т.-е. во сколько раз плотнее второй слой. Обратно, каждая молекула второго слоя притягивается к первому слою во столько раз сильнее, во сколько раз плотнее первый слой. Взаимное притяжение двух слоев пропорционально, таким образом, плотности и первого и второго слоя, т.-е. пропорционально произведению плотностей обоих слоев. Так как плотность каждого слоя есть плотность газа, то взаимное притяжение всех слоев газа, обусловливающее добавочное давление K , должно быть пропорционально квадрату плотности газа, или, что то же, обратно пропорционально объему газа. Можно написать, что K равняется постоянному для данного газа числу a , деленному на v^2 . Тогда уравнение состояния газа (12') принимает следующий вид

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (27).$$

Уравнение состояния в этом виде называется в честь его автора уравнением ван дер Ваальса (van der Waals). Оно соответствует действительности в гораздо большей степени, чем уравнение Клапейрона.

Если газ не сильно сжат, его объем v велик. Тогда во втором множителе можно принебречь малой величиной b по сравнению с v . В первом множителе член $\frac{a}{v^2}$ также оказывается малым по сравнению с p , и все уравнение (27) превращается в уравнение Клапейрона:

$$pv = RT,$$

т.-е., следовательно, при больших объемах газа оказывается справедливым закон Бойля-Мариотта. При сильных сжатиях газа, т.-е. при малых объемах v , член $\frac{a}{v^2}$ делается уже значительным, и членом b нельзя уже пренебречь по сравнению с v ; отступления газа от идеальных свойств становятся в этом случае уже заметными.

Как мы увидим ниже, уравнение ван дер Ваальса оказывается применимым не только к газообразному, но также и к жидкому состоянию; последнее обстоятельство имеет место при малых значениях объема v , соответствующим объему вещества в жидком состоянии, при условии, что температура T ниже так называемой критической температуры данного вещества. Более подробно об этом будет сказано ниже.

Следующая таблица дает значения коэффициентов a и b в уравнении ван дер Ваальса для различных веществ:

	a	b
Азот	0,00277	0,001763
Водород	0,00042	0,000881
Вода	0,01149	0,001457
Анилин	0,05282	0,006113
Уксусно-этиловый эфир . . .	0,04076	0,006305

В таких пределах колеблются величины a и b для различных веществ.

Уравнение ван дер Ваальса совпадает с результатом опыта все-таки не вполне точно. Более близкими и действительными являются уравнения состояния более сложного вида, в которых принята во внимание, например, зависимость молекулярного притяжения от температуры и т. д.

ВНУТРЕННЯЯ РАБОТА РАСШИРЕНИЯ ГАЗА

Мы видели, что если газ расширяется адиабатно, совершая работу, он затрачивает на это расширение часть своей энергии и поэтому охлаждается. Работа расширения производится газом, например, при поднятии поршня (рис. 16), или, как в опыте Клемана и Дезорма, когда часть газа в сосуде, расширяясь, вытесняет другую часть газа через отверстие в сосуде в окружающее пространство; в последнем случае работа заключается в преодолении давления того газа, который находится в этом окружающем пространстве,—напр., давление атмосферы, так как это давление препятствует газу выходить из сосуда.

Представим себе теперь, что идеальный газ расширяется, не производя внешней работы. Такой случай может быть, например, если открыть сосуд с газом и дать возможность газу выходить в пустое пространство. В этом случае расширению газа ничто не препятствует, а потому никакой работы при расширении не совершается. Но если не совершается работа, то энергия газа на такое расширение не затрачивается, а поэтому температура газа при расширении без работы должна оставаться постоянной. Отсюда понятно, что энергия идеального газа не зависит от его объема, а зависит только от температуры, как это видно из формулы (23).

Все сказанное верно, однако, только по отношению к идеальным газам, т.-е. к таким газам, между молекулами которых не существует сил притяжения; эти силы притяжения выражаются, как мы видели, членом $\frac{a}{v^2}$ в уравнении ван дер Ваальса (27), указывающем на отступление газа от закона Бойля-Мариотта. Действительно, если между молекулами газа существуют силы протяжения, то, если газ при своем расширении

и не совершаet внешней работы, расширяясь в пустоту, работа все-таки затрачивается разлетающимися газовыми молекулами на преодоление сил взаимного притяжения молекул. Эта работа газа на преодоление своих внутренних сил, или внутренняя работа расширения газа, также должна сопровождаться затратой энергии, разлетающиеся молекулы газа должны замедляться силами взаимного притяжения, и газ должен охлаждаться.

Такое охлаждение газа при адиабатном расширении без внешней работы действительно наблюдалось на опыте Джоулем и Томсоном и носит название *эффекта Джоуля-Томсона*. Этот эффект, т.-е. охлаждение газа, должен быть равен нулю для идеальных газов. Для газов реальных при их расширении всегда наблюдается охлаждение. Единственное исключение представляет собой водород, для которого эффект Джоуля-Томсона отрицателен, т.-е. при адиабатном расширении происходит нагревание. Однако, эта аномалия у водорода наблюдается только при температурах выше -80° . Ниже этой температуры водород ведет себя так же, как и все другие газы.

V. ОПЫТНЫЕ ОСНОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ

ДИФФУЗИЯ ГАЗОВ

Если взять два сосуда с различными газами и сообщить эти сосуды между собой, то каждый газ будет проникать из своего сосуда в сосуд, занятый другим газом, так что в обоих сосудах будет образовываться смесь обоих газов. Оба газа придут в равновесие друг с другом только в том случае, когда в обоих сосудах получится однородная смесь. Такое проникновение одного газа в другой, или самоизвольное смешение двух газов, называется диффузией газов.

Если мы поместим сосуд с более тяжелым газом вниз, а с более легким — сверху, и сообщим сосуды между собой, диффузия все-таки будет происходить. Несмотря на то, что более тяжелый газ стремится вследствие тяжести занять наиболее низкое положение, тем не менее он будет проникать и в верхний сосуд, пока не заполнит обоих сосудов равномерно.

Такие движения газов против силы тяжести вполне объясняются движением молекул газа. Так как молекулы газа все время находятся в движении, то они непременно должны перелетать из одного сосуда в другой, а так как они летают беспорядочно по всевозможным направлениям, то в результате этого молекулы каждого газа должны равномерно распределиться по всему предоставленному им пространству. Диффузия газов указывает, таким образом, на существование молекулярного движения в газах.

ДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ

Явление диффузии можно наблюдать и в жидкостях. Если налить на дно сосуда какой-нибудь раствор, а сверху налить чистого растворителя, то можно заметить, что растворимое вещество с течением времени проникает в чистый растворитель, поднимаясь все время в более высокие его слои. Особенно наглядно можно видеть это явление, если взять водный раствор какой-нибудь цветной соли, например, двухромокислого калия, а сверху налить чистой воды. С течением времени можно наблюдать, как оранжевая окраска поднимается в столбе жидкости все выше и выше вследствие диффузии растворенного двухромокислого калия в воде.

В рассматриваемом явлении диффузия происходит по направлению снизу вверх, т.е. опять наперекор силе тяжести. Чтобы объяснить это явление, приходится предполагать, что молекулы воды, как и молекулы растворенной соли, находятся в постоянном движении, и это движение ведет к перемешиванию между собой обоих видов молекул и образованию однородной смеси.

Грубую модель описываемого явления можно осуществить, если насыпать на дно сосуда слой цветных шариков, а сверху — слой белых шариков. Пока те или другие шарики остаются неподвижными, никакого перемешивания не происходит; но если привести шарики в движение, встряхивая сосуд, шарики перемешаются между собой равномерно, если даже они будут и не совсем одинакового веса.

Если наблюдать диффузию в растворе, то можно заметить, что она происходит вообще довольно медленно; в течение месяца растворенная цветная соль поднимется всего на несколько сантиметров. На первый взгляд представляется непонятным, каким образом совместить это с громадными скоростями движения молекул. Следует, однако, заметить, что молекулы соли движутся не в пустом пространстве, а среди молекул воды, и между обоими видами молекул происходят постоянные столкновения. Некоторые из этих столкновений заставляют молекулы растворенного вещества отскакивать назад в нижние слои, и вообще, двигаясь среди густой массы молекул воды, молекулы растворенного тела могут продвигаться вверх только с большим трудом. Этим и объясняется медленность диффузии в растворах.

БРАУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

В двадцатых годах XIX века английский ботаник Браун (Brown) заметил следующее явление: если смотреть в микроскоп на какой-нибудь жидккий препарат, то можно видеть, что мелкие крупинки, взвешенные в жидкости, находятся в постоянном движении. Каждая крупинка как бы беспорядочно толчется почти на одном месте, описывая зигзагообразные пути. Чем меньше частицы, тем быстрее и заметнее это движение. Это так называемое брауновское движение в течение долгого времени оставалось неразгаданным. Попытки объяснить его конвекционными потоками в жидкости или описанными ниже контактными движениями под действием капиллярных сил оказались неудовлетворительными. Однако, это движение становится само собой понятным, если предположить, что молекулы жидкости сами находятся в постоянном движении. Тогда каждая плавающая в жидкости крупинка испытывает толчки со стороны движущихся молекул жидкости и поэтому сама находится в таком же непрестанном и беспорядочном движении, как и

молекулы. Таким образом, если молекулы жидкости так малы, что в микроскоп мы не можем видеть их движения, то сравнительно крупные, видимые в микроскоп частицы, участвуя в молекулярном движении, делают его видимым нашему глазу.

Каждая крупинка, взвешенная в жидкости и окруженная движущимися молекулами жидкости, сама представляет собой как бы молекулу, только гораздо большей массы по сравнению с настоящими молекулами. Если обозначим массу крупинки через M , среднюю скорость ее движения — через u , массу молекулы жидкости — через m , а ее среднюю скорость — через U , то на основании формулы (26), приложимой как к газам, так и к жидкостям, мы можем написать, что средние кинетические энергии крупинки и молекулы должны быть равны:

$$\frac{1}{2} Mu^2 = \frac{1}{2} mU^2 \quad (28).$$

Эта формула показывает, между прочим, что скорость движения видимой крупинки u гораздо меньше, чем скорость молекулы U , так как масса крупинки M гораздо больше массы молекулы m . Кроме того, из этой же формулы следует, что чем меньше крупинка, т.е. чем меньше ее масса, тем быстрее она должна двигаться, чтобы произведение $\frac{1}{2} Mu^2$ оставалось тем же. Опыт показывает, что в действительности движение происходит именно таким образом.

Применение закона равенства кинетических энергий (28) к брауновскому движению чрезвычайно важно в том отношении, что позволяет определить массу одной молекулы m . Действительно, массу видимой крупинки M можно измерить, определив ее размер и зная плотность того вещества, из которого она состоит. Далее, среднюю скорость ее движения u можно узнать, если измерить смещение крупинки за определенный промежуток времени. Принимая во внимание беспорядочность движения крупинки, Эйнштейн дал формулу, по которой можно вычислить по наблюденному смещению крупинки среднюю скорость ее движения. Таким образом, левая часть уравнения (28)

$\frac{1}{2} Mu^2$ оказывается доступной нашему измерению. В правую часть входит средняя скорость молекул жидкости U . Выше было указано, что скорость газовых молекул вычисляется по формуле (22'). Если известна скорость молекул какого-нибудь одного газа u_1 при данной температуре, то скорость молекул какого угодно другого газа или жидкости при той же температуре u_2 находится по формуле (26), если известно отношение масс молекул данных веществ m_1 и m_2 , или, что то же, отношение их молекулярных весов; последние же дают нам химические формулы. Таким образом, скорость молекул жидкости U

при данной температуре также можно вычислить, и в уравнении (28) остается единственное неизвестное m , которое из этого уравнения и определяется.

Французский исследователь Перрен производил подобного рода опыты с мелкими шариками мастики и гуммигута, взвешенными в воде. По формуле (28) можно определить таким образом массу одной молекулы воды; далее, сравнивая молекулярный вес воды с молекулярными весами других веществ, можно определить массу молекулы какого угодно вещества. Мы видели выше, что в одной грамм-молекуле любого вещества содержится одинаковое число молекул, а именно число Авогадро N . Следовательно, если массу одной грамм-молекулы какого-нибудь вещества, т.-е. число граммов, равное молекулярному весу этого вещества, мы разделим на массу одной молекулы того же вещества, мы узнаем число молекул в грамм-молекуле, т.-е. число Авогадро. По измерениям, произведенным над описанным нами брауновским движением, число это оказалось равным

$$N = 6,88 \cdot 10^{23}.$$

Но, кроме описанного поступательного движения крупинок, последние обладают также и вращательным движением. Рассуждением, аналогичным предыдущему, можно и отсюда определить массу молекулы и число Авогадро. Такого рода опыты дали число

$$N = 6,5 \cdot 10^{23}.$$

Близкое совпадение чисел, полученных совершенно различными путями, указывает на правильность предположения о том, что брауновское движение вызывается движением молекул.

Брауновское движение взвешенных частиц (пылинок) наблюдается не только в жидкостях, но также и в газах.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ АТМОСФЕРЫ

Если бы молекулы воздуха не двигались, то вследствие тяжести все они должны были бы упасть на землю. Если же они не падают, то это указывает на существование движения молекул. Летая беспорядочно по всевозможным направлениям, молекулы воздуха стремятся разлететься во все стороны, и, если бы сила тяжести их не удерживала, земная атмосфера должна была бы улететь с земли. Такое улетание молекул атмосферы, вероятно, и происходит, но в значительной степени задерживается силой тяжести.

В результате совместного действия тяжести и движения молекул воздуха получается известное изменение плотности земной атмосферы с высотой: чем ниже лежит слой воздуха, тем он плотнее, т.-е. тем большее число молекул он в себе

содержит. Распределение плотности, а, следовательно, и давления атмосферы с высотой подчиняется некоторому закону, который выражается так называемой «барометрической формулой», т. е. формулой, на основании которой по барометрическому давлению можно определять высоту данной точки над уровнем моря.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КРУПИНОК В ЭМУЛЬСИИ

Эмульсией называется жидкость, в которой взвешены мелкие крупинки или капельки какого-нибудь другого вещества. Примером эмульсии может служить, например, молоко, в котором капельки, сообщающие молоку белый цвет, состоят из жира. Эмульсии из твердых частиц называются также суспензиями. Если плавающие в жидкости частицы легче самой жидкости, они стремятся всплыть на поверхность; если они тяжелее жидкости, они стремятся осесть на дно. Однако, чем меньше эти крупинки, тем труднее им бывает всплыть или осесть, так как движение молекул жидкости сообщает крупинкам брауновское движение, которое заставляет их беспорядочно двигаться во все стороны.

Как было сказано выше, Перрен наблюдал брауновское движение в эмульсиях из мелких шариков мастики или гуммита (меньше одного микрона диаметром), взвешенных в воде. Если бы не было брауновского движения, эти шарики, более тяжелые, чем вода, должны были бы вследствие тяжести опуститься на дно сосуда. Наоборот, если бы тяжесть не существовала, то брауновское движение заставило бы шарики распределиться равномерно по всей жидкости. В результате совместного действия тяжести и брауновского движения крупинки не опускаются все на дно сосуда, а распределяются известным образом внутри жидкости, так что чем глубже слой жидкости, тем число крупинок в нем больше. Перрен наблюдал в микроскоп слой эмульсии, помещенный между предметным и покровным стеклом микроскопа, и считал, сколько крупинок находится в этом слое на различной высоте. Зависимость числа крупинок от высоты оказалась вполне закономерной, и закон распределения крупинок с высотой оказался тот же, что и закон распределения плотности атмосферы. Причина этого заключается в том, что и молекулы воздуха и крупинки эмульсии опускаются под действием одной и той же силы тяжести, а препятствие полному опусканию в обоих случаях создается молекулярным движением. Разница только в величине молекулы и крупинки, а также в том, что измерение плотности земной атмосферы наблюдается на высоте в несколько сот километров, а изменение числа крупинок в эмульсии—на высоте слоя толщиною в 0,1 миллиметра.

Распределение крупинок эмульсии по высоте связано с брауновским движением и потому дает новую возможность для

определения числа Авогадро. Полученное таким образом число оказалось равным

$$N = 6,83 \cdot 10^{23},$$

т.-е. чрезвычайно близким к числам, полученным из непосредственного наблюдения брауновского движения.

Чем меньше частица, взвешенная в жидкости, тем ее брауновское движение более интенсивно, как это показывает формула (28). С другой стороны, более мелкая частица вследствие трения внутри жидкости медленнее опускается на дно. Поэтому, чем меньше частицы эмульсии, тем большее их количество остается взвешенным в жидкости и не падает на дно сосуда. В растворе, где взвешенными частицами являются уже молекулы (и ионы) растворенного вещества, стремление этих частиц осесть на дно сосуда уже совершенно парализуется молекулярным движением, и в этом случае растворенное вещество распределяется внутри жидкости равномерно, и изменение числа его молекул с высотой совершенно незаметно. Мы можем, таким образом, рассматривать раствор, как предельный случай, к которому эмульсии приближаются по мере измельчения их частиц.

УЛЬТРАМИКРОСКОП

Один из наиболее интересных вопросов молекулярной физики заключается в том, можно ли видеть отдельные молекулы. Если взять микроскоп с достаточно большим увеличением, то, казалось бы, в него можно увидеть молекулы рассматриваемого вещества. Нетрудно видеть, однако, что это невозможно. Если мы рассматриваем в микроскоп какой-нибудь непрозрачный предмет, то мы видим его по той причине, что он задерживает свет, падающий на него от осветительного зеркала микроскопа, и поэтому такой предмет нам представляется темным на светлом поле. Но всякий предмет может задерживать падающий на него свет только до тех пор, пока предмет достаточно велик по сравнению с длиной световых волн, которые для видимого света заключаются, как известно, в пределах от 0,76 до 0,4 микрона. Чем меньше предмет, тем больше оказывается на краях его дифракция света; явление это заключается в том, что световые волны загибаются за края непрозрачного предмета, вследствие чего очертание предмета теряет свою резкость. Если же предмет очень мал по сравнению с длиной световых волн, то световые волны обходят его совершенно, смыкаясь по другую сторону предмета, и распространяются дальше так, как если бы никакого препятствия на их пути не было. Таким образом, непрозрачные предметы, размеры которых малы по сравнению с длинами световых волн, не могут давать тени, так как волны света обходят их совершенно беспрепятственно.

Рассматривая такие предметы в микроскоп, мы не можем их увидеть потому, что самые предметы не задерживают света; поэтому никакое увеличение микроскопа не может помочь нам увидеть предмет, если он мал по сравнению со световыми волнами, вследствие чего строить микроскопы с чрезмерно большим увеличением вообще бессмысленно. Как мы увидим ниже, размер молекул имеет порядок около 0,0001 микрона, т.-е. гораздо меньше световых волн, а потому вопрос о том, чтобы увидеть молекулы в обыкновенный микроскоп, является безнадежным.

Однако, как бы рассматриваемый предмет ни был мал, его увидеть можно, если он сам испускает свет. Светящую лампу мы можем видеть на очень большом расстоянии; если же лампа не светит, мы ее на том же расстоянии видеть не можем, вследствие малости угла зрения. Точно так же мелкие предметы мы не видим по причине малости угла зрения, под которым мы должны были бы их видеть; но, если предмет светится сам, мы можем увидеть его, как бы он ни был мал.

Для того, чтобы можно было видеть светящийся предмет, нет необходимости, чтобы он сам был источником света: достаточно, чтобы он был сильно освещен, и мы рассматривали бы его на темном фоне. В качестве примера можно указать на пылинки, носящиеся в воздухе и ярко освещенные лучами солнца из окна или пучком света из проекционного фонаря. Для того, чтобы пылинки были видны, необходимо, чтобы свет солнца или свет фонаря не попадал к нам в глаза непосредственно; в наши глаза попадает тогда свет, разбрасываемый во все стороны ярко освещенными пылинками, и каждая из них нам кажется тогда яркой звездочкой на темном фоне. Если же мы смотрим на пылинки так, что свет солнца или фонаря непосредственно попадает к нам в глаза, то на его фоне света пылинки мы уже не различаем. Если пылинка так мала, что при обычных условиях мы не могли бы ее разглядеть, но в то же время она достаточно ярко освещена сбоку, т.-е. так, чтобы свет от источника не попадал в наши глаза непосредственно, все равно такую пылинку мы увидим.

Из сказанного следует, что видеть очень мелкие предметы, если они достаточно освещены, можно даже и без помощи микроскопа. Если предмет очень мал по сравнению с длиной волны, мы не можем различить форму предмета, но обнаружить его присутствие мы во всяком случае можем. Необходимость прибегать к микроскопу при рассматривании таких крайне мелких ярко освещенных предметов встречается тогда, когда эти предметы очень тесно расположены между собой, так что расстояния между ними уже неразличимы простым глазом, и свет, разбрасываемый отдельными предметами, кажется нам сливающимся. В этом случае помощь микроскопа заключается не в том, что он увеличивает рассматриваемые

светящиеся предметы, а в том, что он увеличивает расстояния между этими предметами и не дает изображению отдельных предметов сливаться между собой.

Микроскоп, позволяющий рассматривать предметы при боковом освещении на темном фоне, изображен в простейшем виде на рис. 24. Он был изобретен Зигмонди и Зидентопфом и получил название ультрамикроскопа, так как позволяет видеть также мелкие предметы, которые в обыкновенный микроскоп в проходящем свете видеть невозможно. Микроскоп M наводится на препарат P , который, в отличие от обычного микроскопа, снизу не освещается.

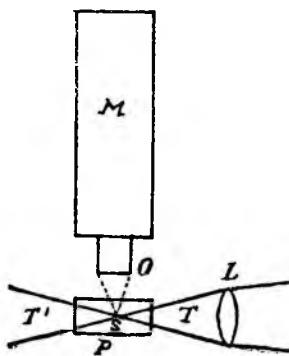


Рис. 24.

При этом конус TST' внутри дыма кажется светящимся. Такой конус света, видимый в мутной среде благодаря присутствию в ней разбрасывающих свет частиц, называется, по имени исследовавшего его физика, конусом Тиндаля или тиндалевским эффектом. Одно присутствие этого конуса света уже указывает на то, что данная среда оптически неоднородна и содержит в себе разбрасывающие свет частицы. Если частицы дыма распределены в камере P достаточно густо, то тиндалевский конус кажется нам сплошным светящимся конусом. Для того, чтобы видеть отдельные частицы, необходимо рассматривать конус в микроскоп M . Пучок света TST' , освещающий препарат, не попадает в объектив микроскопа O ; в объектив попадают только лучи, разбрасываемые освещенными частицами дыма и изображенные на рис. 24 пунктирными линиями. Благодаря этому частицы дыма видны в микроскоп в виде ярких звездочек на темном фоне, при чем звездочки все время обнаруживают брауновское движение.

Для того, чтобы видеть в ультрамикроскоп очень мелкие частицы, вообще не нужно больших увеличений; нужно только, чтобы частицы были достаточно ярко освещены. Большое увеличение требуется только в тех случаях, когда частицы

расположены в препарате слишком густо, так что при меньших увеличениях они сливались бы друг с другом. При редком же расположении частиц их можно наблюдать со слабыми увеличениями.

Другой пример ультрамикроскопического объекта представляется собой рубиновое стекло, окрашенное в красный цвет благодаря примеси металлического золота. Частицы золота в проходящем свете невидимы вследствие их крайней малости, и при наблюдении в обычный микроскоп в проходящем свете такое стекло представляется вполне однородным. При помощи же ультрамикроскопа можно увидеть в рубиновом стекле частицы золота до 0,006 микрона (6 милликиропов) диаметром, что соответствует не больше 100 молекул в каждой частице. Нечто подобное можно наблюдать в коллоидальных растворах, о которых речь будет ниже.

Чем меньше наблюдаемый предмет, тем меньше света он разбрасывает. В современных ультрамикроскопах употребляются особые осветительные аппараты — ультраконденсоры, назначение которых заключается в том, чтобы посыпать на наблюдаемый предмет как можно больше света, но в то же время этот свет не должен попадать непосредственно в объектив микроскопа. Таким образом, задача увидеть возможно мелкие предметы сводится не к возможно большему увеличению микроскопа, а к возможно яркому освещению объекта боковым светом.

ГОЛУБОЙ ЦВЕТ НЕБА

Увидеть в ультрамикроскоп отдельные молекулы до настоящего времени не удалось, отчасти из-за чрезмерной густоты их расположения (в наиболее разреженных газах густота молекул измеряется сотнями тысяч на кубический миллиметр), отчасти из-за малого количества света, разбрасываемого отдельными молекулами. Но, как бы мало света ни разбрасывала одна молекула, это количество света может быть очень значительно, если освещенных молекул имеется достаточно много. Пример такого явления мы можем видеть в голубом цвете неба.

По теории, данной Рэлеем, небесный свод кажется нам свящающимся потому, что молекулы атмосферного воздуха рассеивают во все стороны падающий на них солнечный свет подобно тому, как рассеивают свет пылинки, носящиеся в воздухе. Каждая отдельная молекула гораздо меньше видимой пылинки и поэтому разбрасывает гораздо меньше света; но так как толщина земной атмосферы значительна, и молекул в ней очень много, то свет, рассеиваемый всеми молекулами вместе, оказывается достаточно ярким. При поднятии на высокие горы над головой наблюдателя оказываются все более редкие слои атмосферы; количество молекул, рассеивающих свет, в этих слоях меньше, а потому и небо кажется темнее.

Таким образом, голубой цвет неба есть не что иное, как тиндалевский эффект в молекулах атмосферного воздуха.

Световые волны различной длины задерживаются и рассеиваются молекулами не в одинаковой степени. Чем волна длиннее, тем легче она огибает молекулу и проходит дальше; чем короче волна, тем она легче задерживается молекулой и разбрасывается ею во все стороны. Поэтому волны наиболее короткие — голубые, синие и фиолетовые рассеиваются молекулами воздуха сильнее других, отчего и происходит голубая и синяя окраска неба; фиолетовая окраска не получается потому, что яркость фиолетовых волн в солнечном свете по сравнению с голубыми и синими относительно мала. Чем больше в воздухе более крупных частиц, т.-е. пыли, дыма, водяных капель, тем больше эти частицы рассеивают и более длинные волны. В этих случаях небо не кажется синим, а имеет более бледный оттенок. Большое количество сравнительно крупных водяных капель, образующих облака, рассеивает все цвета более или менее одинаково, и потому облачное небо имеет белый цвет.

Наиболее длинные световые волны — красные и оранжевые — мало рассеиваются молекулами воздуха и проходят сквозь земную атмосферу сравнительно свободно. Поэтому, если мы смотрим прямо на солнце или на луну, особенно при восходе и закате, когда лучи светила пронизывают более толстый слой атмосферы, свет солнца и луны нам кажется оранжево-красным. Этим же объясняется и цвет вечерней и утренней зари.

Молекулы воздуха все время находятся в движении. Вследствие этого распределение молекул в пространстве никогда не бывает строго равномерным, но всегда внутри газа образуются местные кратковременные сгущения и разрежения; в таких участках газа плотность отличается от плотности окружающего воздуха, и поэтому эти сгущения и разрежения можно рассматривать, как неоднородности в газе, подобно пылинкам или частицам эмульсии. Такие неоднородности также должны разбрасывать солнечный свет, и притом тем сильнее, чем больше в них изменена плотность, значительные же изменения плотности могут происходить только в крайне ничтожных объемах воздуха. Поэтому эти сгущения и разрежения воздуха, величина которых была вычислена Смолуховским, действуют на свет, как очень малые частицы, т.-е. разбрасывают преимущественно голубые, синие и фиолетовые лучи. Таким образом, голубой цвет неба может быть объяснен рассеянием света не отдельными молекулами, а теми временными сгущениями и разрежениями, которые вызываются движением молекул. Обе теории приводят к одинаковому результату.

Преимущественное рассеивание коротких волн мелкими частицами можно видеть не только на молекулах, но и на частицах сравнительно более крупных. Легкий дым, освещенный сбоку солнцем, кажется нам на темном фоне голубым, в

проходящем же свете он кажется желтоватым. Если смешать с водой спиртовой раствор какой-нибудь смолы, например, манстик, то последняя, вследствие нерастворимости ее в воде, выделяется в виде тонкой эмульсии. Такая эмульсия при боковом освещении представляется голубоватой, вследствие рассеяния света мелкими частицами смолы; в проходящем свете эмульсия имеет желтоватый цвет.

Чем больше молекул в данном объеме атмосферного воздуха, тем больше света разбрасывают они сами или их сгущения, тем ярче, следовательно, свет небесного свода. Если сравнить в данный момент дня яркость лучей определенного цвета, посыпаемых небесным сводом, и лучей того же цвета, испускаемых непосредственно солнцем, можно из этих данных определить число Авогадро. Найденное таким образом число заключается в пределах

$$5,2 - 6,0 \cdot 10^{28}.$$

Принимая во внимание неточность подобного рода измерений, согласие этого числа с приведенными выше и полученными совершенно другими способами следует считать полным.

ИЗЛУЧЕНИЕ α -ЧАСТИЦ

Радиоактивные вещества излучают, как известно, три рода лучей: α -, β - и γ -лучи. β -лучи, несущие на себе отрицательный электрический заряд, представляют собой поток летящих электронов. γ -лучи являются не чем иным, как лучами Рентгена; эти лучи отличаются от обыкновенного света только значительно меньшей длиной волны. Наконец, α -лучи, заряженные положительно, состоят из летящих частиц, являющихся атомами (ионами) гелия, выбрасываемыми вместе с электронами из ядер атомов радиоактивного вещества; каждый такой атом гелия, или α -частица, несет на себе положительный заряд, равный по величине двойному заряду электрона.

Когда α -лучи падают на экран из сернистого цинка, экран светится. Если поместить перед таким экраном радиоактивный препарат, содержащий ничтожное количество радия, то число ударяющихся в экран α -частиц может быть не очень велико; тогда удар каждой отдельной частицы можно видеть на экране по вспыхнувшей яркой звездочке. Таким образом, если мы и не видим отдельных атомов гелия, то во всяком случае мы можем обнаружить присутствие каждого отдельного атома по вспыхнувшей звездочке на экране. Здесь мы впервые встречаем явление, когда на опыте обнаруживается присутствие отдельных атомов.

Существуют и другие способы наблюдать появление и движение отдельных α -частиц, и не только наблюдать, но также и считать их. Эти способы позволяют нам узнать число молекул

в грамм-молекуле, т.-е. число Авогадро. Полученное таким способом число оказывается равным

$$N = 6,25 \cdot 10^{23},$$

т.-е. опять близко совпадает с числами, полученными другими способами.

РЕАЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛ

Все приведенные выше опытные данные, начиная с диффузии газов и растворов и кончая излучением α -частиц, приводят к заключению, что молекулы действительно существуют. Реальность молекул обнаруживается не только в том, что мы можем заметить присутствие каждой из них в отдельности в случае радиоактивных явлений, но также и в том, что самые разнообразные явления, позволяющие нам сосчитать число молекул в грамм-молекуле, т.-е. число Авогадро, дают для этого числа почти одинаковые значения. Для сравнения приведем здесь таблицу чисел Авогадро, полученных из наблюдения различных явлений, как тех, которые были нами рассмотрены, так и тех, которые рассмотрены не были:

	N
Внутреннее трение в газах и уравнение ван дер Ваальса	$6,2 \cdot 10^{23}$
Брауновское движение поступательное	6,88 "
" " вращательное	6,5 "
Распределение зерен эмульсии по высоте	6,06 "
Диффузия зерен	6,9 "
Синева неба	5,2—6,0 "
Опалесценция при критическом состоянии	6,2—6,5 "
Излучение черного тела	6,4 "
Уловление газовых ионов каплями	6,06 "
Заряд α -частиц	6,25 "
Образование гелия из радия	6,4 "
Уменьшение количества радия	7,1 "
Излучение радиоактивной энергии	6,0 "

Наиболее вероятное значение числа Авогадро, полученное в настоящее время Милликаном, равно

$$N = 6,062 \cdot 10^{23}.$$

Разделяя массу грамм-молекулы данного вещества на это число, мы получаем массу одной молекулы. Если же данное вещество есть элемент, то можно таким образом узнать и массу одного атома. Масса атома водорода оказывается, таким образом, равною

$$1,662 \cdot 10^{24} \text{ грамма.}$$

Среднее расстояние между молекулами также легко вычислить из числа Авогадро. Разделяя последнее на молекулярный вес данного вещества, мы узнаем число молекул в одном грамме этого вещества. Далее, зная плотность вещества, мы можем узнать, сколько молекул заключается в одном кубическом сантиметре; для этого нужно число молекул помножить на плотность, т.-е. на число граммов в кубическом сантиметре. Если извлечь кубический корень из числа молекул в кубическом сантиметре, мы узнаем число молекул, укладывающихся вдоль ребра куба, т.-е. вдоль одного сантиметра, откуда легко узнается среднее расстояние между молекулами. Проделав это вычисление для воды, мы получаем среднее расстояние в ее молекул равным

$$d = 3,1 \cdot 10^8 \text{ сантиметра.}$$

Это число дает нам верхний предел для размеров молекул. Расположив все молекулы, содержащиеся в 1 кубическом сантиметре воды на их действительное расстояние в одну линию, мы получили бы нитку длиною в 10.500.000.000 километров. Свет вдоль такой нитки шел бы около 10 часов, а самую нитку можно было бы протянуть между землей и солнцем приблизительно 70 раз.

Об определении размеров молекул будет сказано ниже.

VI. СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

СЖИМАЕМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Основное качественное различие между жидкостями и газами заключается в том, что газы всегда стремятся увеличить свой объем, тогда как жидкости стремятся сохранить свой объем постоянным. По отношению к сжимаемости состояния вещества резко различаются между собой количественно: газы сжимаются легко, и необходимое для их сжимания давление определяется законом Бойля-Мариотта; жидкости же являются чрезвычайно трудно сжимаемыми, и, чтобы заметно уменьшить объем жидкости, всегда необходимо подвергать ее очень сильному давлению. Причина этого, как мы увидим ниже, заключается в чрезвычайно сильном притяжении между молекулами жидкости, по сравнению с которым внешние силы, сжимающие жидкость, большую частью являются незначительными.

Пусть внешнее давление на жидкость p уменьшило объем ее на величину Δv . Это уменьшение объема приблизительно пропорционально p и пропорционально первоначальному объему жидкости v , так как уменьшение всего объема складывается из уменьшения объема каждого кубического сантиметра, а потому и должно быть пропорционально числу кубических сантиметров жидкости, т.-е. ее объему. Таким образом, можно написать:

$$\Delta v = -\beta v p.$$

Здесь β есть так называемый коэффициент сжимаемости жидкости и есть число, которое можно считать постоянным, в тех пределах, в которых наблюдается пропорциональность между p и Δv . Знак $-$ указывает на то, что при p положительном величина Δv должна быть отрицательной, т.-е. объем жидкости уменьшается.

Если выразить давление в атмосферах, то величина коэффициента сжимаемости

$$\beta = -\frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{1}{p}$$

получает следующие значения:

		3
Вода	1—500 атм.	47, 5 . 10 ⁶
»	2500—3000 »	26, 1 —
Ртуть		2,95 —
Эфир	0°	146 —
	» 100°	489 —
Раствор сахара в воде (уд. вес=1,35)		20,8 —

Возможно подвергнуть жидкость не только положительному, но и отрицательному давлению, т.-е. не сжимать, а растягивать жидкость. Один из способов растяжения жидкости заключается в том, что жидкость заключается в трубку, которая запаивается при высокой температуре так, чтобы весь объем трубы был заполнен жидкостью. При охлаждении трубы жидкость сжимается сильнее, чем стекло трубы, так что при низкой температуре жидкость не должна занимать объема трубы вполне, а должен образоваться внутри трубы пузырек пара. Однако, опыты Бертело показали, что и после охлаждения жидкость может продолжать занимать весь объем трубы, т.-е. находиться в растянутом состоянии вследствие прилипания к стенкам. При сотрясении жидкость отстает от стенок и сокращается до своего нормального объема.

Вязкость жидкостей

Вязкость жидкостей обнаруживается наиболее наглядно при их помешивании. Чем большей вязкостью обладает данная жидкость, тем большее сопротивление мы встречаем при помешивании. Примерами жидкостей с большою вязкостью служат глицерин и раствор сахара (сироп); примерами жидкостей с малой вязкостью—эфир или ксилол. Вязкость жидкости обнаруживается, таким образом, в том трении, которое испытывают движущиеся в жидкости твердые тела. Однако, это трение обычно происходит не между жидкостью и поверхностью тела; к поверхности тела прилипает очень тонкий слой жидкости, который движется вместе с телом, и поэтому трение происходит между этим слоем и окружающей жидкостью и вообще между соприкасающимися слоями одной и той же жидкости. Это обстоятельство видно из того, что трение, которое испытывает движущееся в жидкости тело, зависит от природы жидкости, а не от природы движущегося тела. Поэтому вязкость жидкостей так же, как и газов, называется внутренним трением. Внутреннее трение различных жидкостей можно легко сравнивать, наблюдая скорость падающих тел в той или другой жидкости.

Так же, как и в случае газов, если мы имеем два параллельных слоя жидкости, движущиеся с разными скоростями,

то более быстро движущийся слой ускоряет движение слоя медленно движущегося; последний, наоборот, замедляет движение первого. Сила f , с которой один слой действует на другой, ускоряя его или замедляя, пропорциональна скорости одного слоя относительно другого, если, что то же самое, пропорциональна разности их абсолютных скоростей $u_1 - u_2$; далее, эта сила тем больше, чем ближе друг к другу лежат рассматриваемые два слоя, чем тоньше, следовательно, разделяющая их толщина жидкости x , так что сила оказывается обратно пропорциональной x ; кроме того, очевидно, что эта сила должна быть пропорциональна поверхности слоев S . Таким образом получается:

$$f = \eta \frac{u_1 - u_2}{x} \cdot S \quad (29).$$

Здесь число η зависит от рода жидкости и называется коэффициентом внутреннего трения или коэффициентом вязкости. Величина $\frac{u_1 - u_2}{x}$ показывает изменение скорости жидкости, приходящееся на единицу длины перпендикуляра к движущимся слоям; эта величина носит название градиента скорости.

Для измерения коэффициента внутреннего трения часто пользуются течением жидкости сквозь узкую (капиллярную) трубку. Если жидкость течет сквозь трубку с круглым внутренним сечением радиуса r и длины l под давлением p , то объем жидкости V , вытекающей из трубки во время t , определяется так называемой формулой Пуазейля (Poiseuille):

$$V = \frac{1}{\eta} \frac{\pi r^4}{8l} p t \quad (30).$$

Из этой формулы и находится величина коэффициента вязкости.

Значения этого коэффициента в единицах *c. g. s.* для воды и глицерина даны в следующей таблице:

	η
Вода 40°	0,018
» 20°	0,01
» 70°	0,0042
Глицерин 20°	7,8

Для вывода формулы Пуазейля приложим выражение (29) к жидкости, текущей в круглой трубке. Поперечное сечение такой трубки изображено на рис. 25. Жидкость, непосредственно прилегающая к стенке трубы, неподвижна, в остальной же массе жидкости скорость непрерывно увеличивается от окружности сечения к центру, где скорость имеет наибольшую величину. Из условий симметрии ясно, что скорость должна иметь одинаковое значение в слоях, имеющих вид цилиндров с общей осью, совпадающей

с осью трубы. Таким образом, скорость течения зависит только от расстояния ρ от оси цилиндра, и градиент скорости можно представить, как разность скоростей двух бесконечно близких цилиндрических слоев du , деленную на расстояние слоев $d\rho$; градиент скорости выражается, следовательно, производной $\frac{du}{d\rho}$, где знак — указывает на то, что u уменьшается с возрастанием ρ . Далее, поверхность каждого цилиндрического слоя S равна

$$S = 2\pi\rho l,$$

где ρ — радиус слоя, l — длина его, равная длине трубы. Отсюда формула (29) получает в данном случае такой вид:

$$f = -\eta \frac{du}{d\rho} 2\pi\rho l.$$

Сила f , стремящаяся задержать движение жидкого цилиндра радиуса ρ , в случае равномерного движения должна уравновешивать силу внешнего давления, стремящегося вызвать ускорение этого цилиндра. Так как внешнее давление есть p , а площадь основания движущегося цилиндра равна $\pi\rho^2$, то сила, действующая на цилиндр, равна

$$\pi\rho^2 p.$$

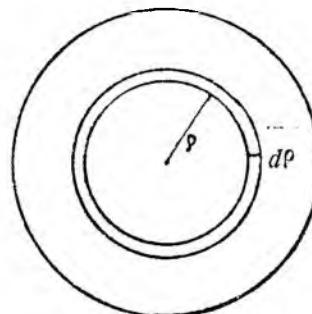
При равновесии обеих сил должно быть равенство

$$-\eta \frac{du}{d\rho} = 2\pi\rho l + \pi\rho^2 p,$$

откуда

$$du = -\frac{p}{2\eta l} \rho d\rho.$$

Рис. 25.



Для получения скорости u на расстоянии от оси ρ , интегрируем последнее равенство:

$$u = -\frac{p}{2\eta l} \int \rho d\rho = -\frac{p}{4\eta l} \rho^2 + C.$$

Произвольная постоянная C определяется из того условия, что у самой стены трубы скорость равна 0 . Если радиус трубы есть r , то при $\rho = r$ $u = 0$:

$$0 = -\frac{p}{4\eta l} r^2 + C.$$

Исключая C из последних двух выражений, получаем

$$u = \frac{p}{4\eta l} \left(r^2 - \rho^2 \right).$$

Чтобы узнать объем dv , протекающей в единицу времени сквозь кольцеобразное сечение трубы радиуса ρ и ширины $d\rho$ (см. рисунок 25), нужно помножить скорость движения жидкости u сквозь это сечение на площадь сечения $2\pi\rho d\rho$:

$$dv = \frac{p}{4\eta l} \left(r^2 - \rho^2 \right) 2\pi\rho d\rho = \frac{\pi p}{4\eta l} \left(r^2 - \rho^2 \right) 2\rho d\rho.$$

Общий объем жидкости v , протекающий в единицу времени сквозь все сечения трубы, получается интегрированием предыдущего равенства в пределах от $\rho = 0$ до $\rho = r$:

$$v = \frac{\pi \rho}{4\eta l} \int_0^r (r^2 - \rho^2) 2\rho d\rho = \frac{1}{\eta} \frac{\pi r^4}{8l} \rho.$$

Во время t через каждое сечение трубы проходит объем

$$V = vt.$$

выражающийся при помощи предыдущего равенства (30)

$$V = \frac{1}{\eta} \frac{\pi r^4}{8l} pt.$$

Этот же объем за время t выливается из трубы.

КАПИЛЛЯРНОЕ ДАВЛЕНИЕ

Способность жидкостей к образованию капель объясняется взаимным притяжением молекул жидкости. Если бы не существовало такого притяжения, всякая капля должна была бы растечься под действием тяжести. О природе тех сил, которые заставляют молекулы жидкости притягиваться между собой,

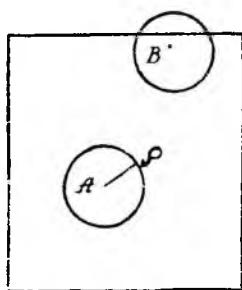


Рис. 26.

можно сделать вероятное предположение, что эти силы—электрического происхождения, так как в каждом атоме вещества присутствуют электрические заряды; это последнее утверждение можно сделать, исходя из явлений прохождения электрического тока через растворы и через газы, а также из явлений радиоактивных. Каковы бы ни были, однако, эти силы притяжения, они действуют в заметной степени только на очень небольших расстояниях; в жидкости, где молекулы расположены часто, эти силы проявляют себя в значительном размере, в газах же, как мы видели выше, эти взаимные притяжения молекул заметны мало.

Представим себе некоторую жидкость и в этой жидкости возьмем одну молекулу A (рис. 26). Притяжение между этой молекулой и другими заметно только на очень небольших расстояниях; пусть на расстоянии ρ от A это притяжение становится уже незаметным; расстояние ρ называется радиусом молекуларного действия. Если таким радиусом описать шар с центром в молекуле A , то внутри этого шара будут заключаться все молекулы, испытывающие притяжение со стороны A . Такой шар носит название сферы молекуларного действия.

Пусть сфера действия молекулы A помещается целиком внутри жидкости. Тогда A испытывает притяжение со стороны всех молекул, заключающихся в сфере; но так как все эти молекулы притягивают A с одинаковой силой по всевозможным направлениям, то в результате их действия взаимно уравновешиваются, и сила притяжения молекул не стремится двигать молекулу A ни в каком направлении. Пусть теперь молекула B расположена настолько близко от поверхности жидкости, что сфера молекулярного действия пересекает поверхность. В этом случае верхняя часть сферы не содержит молекул жидкости, и, следовательно, ниже B находится больше притягивающих молекул, чем выше B , вследствие чего молекула B притягивается вниз сильнее, чем вверх. В результате этого на молекулу B действует сила, направленная, по условиям симметрии, перпендикулярно к поверхности внутрь жидкости.

В таком же положении, как B , находятся все молекулы, сферы действия которых пересекают поверхность жидкости, т.-е. все молекулы, расположенные в поверхностном слое толщиною в радиус молекулярного действия. На все молекулы, находящиеся в этом слое, действует сила, направленная перпендикулярно к поверхности внутрь жидкости. Вследствие этого поверхностный слой, имеющий толщину, равную радиусу молекулярного действия, производит на всю остальную жидкость давление. Это давление носит название молекулярного давления, или по причине, изложенной ниже, капиллярного давления. Если над поверхностью жидкости находится слой другой жидкости, то поверхностные молекулы испытывают силы притяжения и вверх и вниз, и капиллярное давление получается в результате разности действия этих сил. Если же над жидкостью находится ее пар или воздух, то плотность газообразного вещества настолько мала по сравнению с жидкостью, что в верхней выступающей части сферы действия молекулы B поместится незначительное количество газовых молекул, которые не будут в состоянии оказать на B заметное притяжение вверх.

Таким образом, всякая жидкость всегда находится под давлением своего собственного поверхностного слоя. Измерить это давление на опыте не является возможным; ниже будет видно, что на опыте можно измерить только разность этого давления в зависимости от некоторых условий. Однако, вычислить величину капиллярного давления возможно. Действительно, в уравнении ван дер Ваальса (27):

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

величина $\frac{a}{v^2}$ представляет собою, как мы видели, то добавочное давление, которое вызвано взаимным притяжением

молекул, т.-е величину, тождественную с капиллярным давлением. Но уравнение ван дер Ваальса приложимо не только к газам, но и к жидкостям, так что, если под буквою v мы будем разуметь удельный объем жидкости, величина

$$K = \frac{a}{v^2}$$

представит собой капиллярное давление в жидкости. Постоянное число a определяется из уравнения ван дер Ваальса для данного вещества в газообразном состоянии¹⁾; v есть удельный объем вещества в жидком состоянии; зная эти два числа, легко определить K . Подобное вычисление дает для некоторых жидкостей следующие числа:

	K
Эфир	1400 атмосфер
Этиловый спирт	2400 »
Вода	11000 »

Приведенные числа показывают, насколько велико капиллярное давление в жидкостях. Отсюда становится понятно, почему жидкости трудно сжимаются. Жидкости всегда находятся в сжатом состоянии под очень сильным давлением, и поэтому, если мы желаем заметно уменьшить их объем, мы должны прилагать к ним такие давления, которые были бы одного порядка с давлением капиллярным.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Взаимное притяжение молекул вызывает не только давление поверхностного слоя на остальную жидкость, но стремится также уменьшить поверхность жидкости, т.-е. вызывает силу, направленную вдоль поверхности, силу, подобную той, какую мы имеем в натянутой резиновой пленке. Эта сила поверхности натяжения тесно связана с капиллярным давлением. Действительно, каждая молекула, находящаяся на поверхности, испытывает силу, направленную внутрь жидкости, поэтому каждая такая молекула стремится уйти с поверхности и погрузиться в жидкость; но уход каждой молекулы с поверхности уменьшает величину поверхности; поэтому равновесие жидкости достигается при таком расположении молекул, когда на поверхности находится наименьшее возможное число молекул, т.-е. поверхность жидкости имеет наименьшую величину. Это стремление жидкости иметь наименьшую поверхность и создает сходство поверхности жидкости с упругой пленкой,

¹⁾ Ниже будет показан способ вычисления коэффициентов a и b из «критических» данных.

которая, будучи растянута, стремится стянуться и уменьшить свою поверхность.

Из всех тел данного объема наименьшую поверхность имеет шар. Поэтому мелкие капли жидкости всегда стремятся принять форму шара. Чем капля крупнее, тем больше ее масса, а, следовательно, и вес; тем больше действует на нее сила тяжести, которая заставляет каплю растечься и нарушает ее шарообразную форму. Наоборот, в мелких каплях сила тяжести мала по сравнению с поверхностным натяжением, и потому чем меньше капля, тем ближе она приближается к форме шара. В большой массе жидкости, налитой в сосуд, поверхность имеет плоскую форму. Эта плоская поверхность находится в натянутом состоянии, и всякое возмущение этой поверхности выравнивается как силой тяжести, так и силой поверхностного натяжения.

Представим себе упругую, твердую перепонку, натянутую на раму (рис. 27). Если мы разрежем эту перепонку по произвольной линии AB , то силы натяжения, изображенные на рисунке стрелками, раздвинут обе отрезанные друг от друга части перепонки по направлениям перпендикулярным (нормальным) к линии разреза в противоположные стороны. Понятно, что эти силы действуют на каждую точку линии AB и тогда, когда разрез по этой линии еще не произведен, и в этом случае противоположно направленные силы уравновешивают друг друга. Так как линию AB мы выбрали совершенно произвольно, то ясно, что силы натяжения перепонки действуют на любую линию, проведенную на этой перепонке, по направлению нормальному к этой линии; действительно, по какой бы линии мы перепонку ни разрезали, силы натяжения раздвинут перепонку в противоположные стороны перпендикулярно к разрезу.

Представим себе теперь, что рис. 27 изображает поверхность жидкости в сосуде, если смотреть на нее сверху. Так же, как и в случае упругой перепонки, на всякую линию AB , мысленно проведенную на поверхности жидкости, действуют силы поверхностного натяжения в обе стороны по направлениям, нормальным к линии AB . Так как эти силы действуют одинаково на каждую точку AB линии, то чем длиннее эта линия, тем большая сила получается от сложения сил, действующих на отдельные точки; общая сила, которая тянет поверхность жидкости в ту и в другую стороны от AB , должна быть, следовательно, пропорциональна длине линии. Поэтому, если мы желаем судить о величине поверхностного натяжения данной жидкости, мы должны определять силу натяжения,

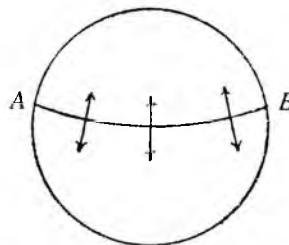


Рис. 27.

отнесенную к определенной длине, т.-е. к единице длины произвольной линии, проведенной на поверхности. Эта сила натяжения поверхности, отнесенная к единице длины, и называется поверхностным натяжением. Величина поверхностного натяжения постоянна для данной чистой жидкости при постоянной температуре.

Следующая таблица дает нам величины поверхностного натяжения σ , выраженные в динах на сантиметр длины:

Вода	18°	73,9
Этиловый спирт . .	20°	22,0
Эфир	20°	16,5
Ртуть	15°	436
Платина жидкая . .	1770°	1000—2000
Водород	—252°	2

Способы измерения поверхностного натяжения будут изложены ниже.

Среди явлений, указывающих на существование поверхностного натяжения жидкостей, заслуживает внимания следующее.

Представим себе поверхность жидкости в сосуде, изображенную на рис. 28. Выделим мысленно на этой поверхности часть ее S' , ограниченную замкнутым контуром. На каждый сантиметр этого контура действует по нормали поверхное натяжение σ'' , направленное наружу, и σ' , направленное внутрь; второе из них стремится уменьшить часть поверхности, ограниченную контуром, первое же σ'' стремится уменьшить часть

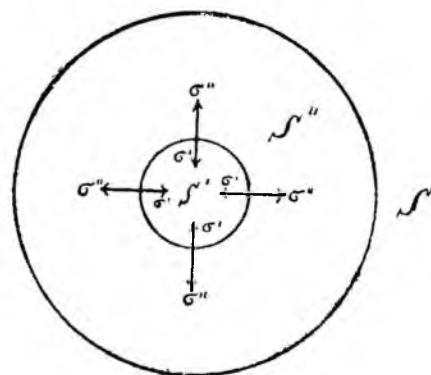


Рис. 28.

поверхности S'' , окружающую со всех сторон S' , и потому стремится растянуть поверхность S' во все стороны. Так как σ'' и σ' представляют собой поверхностное натяжение одной и той же жидкости, то

$$\sigma' = \sigma'';$$

следовательно, обе эти силы, будучи в равновесии между собой, не вызывают на поверхности жидкости никакого движения.

Уменьшим теперь поверхное натяжение σ' . Для этого достаточно на поверхность воды в части ее S' налить ничтожное количество эфира, поверхностное натяжение которого, как видно из предыдущей таблицы, значительно меньше, чем у воды. Растворяясь в воде, эфир сильно уменьшает поверхностное натяжение последней. Если на рис. 28 часть поверхности S

представляет область, где поверхностное натяжение успело понизиться эфиром, а S'' —чистую поверхность воды, то окажется, что

$$\sigma' < \sigma''.$$

Кольцеобразная часть поверхности S'' стянется в результате этого к краям сосуда, а средняя часть S' растягивается и покроет собой всю поверхность жидкости. Это явление можно легко наблюдать, если посыпать предварительно на поверхность воды какой-нибудь порошок, например, споры ликоподия. Если эфир попадает в центр поверхности, порошок стремительно разбегается от центра к краям, следуя за движением поверхности воды. Поверхностное натяжение воды до такой степени чувствительно к малейшей примеси эфира, что достаточно небольшого количества пара эфира, который попал бы на какое-нибудь место поверхности воды, чтобы порошок ликоподия сейчас же разбегался от этого места по всем направлениям.

КРИВИЗНА ЛИНИЙ НА ПЛОСКОСТИ

Для понимания многих явлений, связанных с поверхностным натяжением жидкостей, важно установить понятие кривизны линии на плоскости. Пусть мы имеем две кривых ATB и $A'T'B'$, касающиеся друг друга в точке T (рис. 29). Проведем в этой же точке T общую касательную прямую STU к обеим кривым. Кривизна кривой $A'T'B'$ в точке T больше,

чем кривизна кривой ATB в той же точке; это видно по тому признаку, что точки кривой $A'T'B'$, расположенные вблизи точки T по обе стороны от последней (напр., A' и B'), дальше отстоят от общей касательной прямой, чем соответствующие точки кривой ATB . По указанному признаку мы и судим о том, что кривая $A'T'B'$ более искривлена, чем ATB .

Возьмем несколько кругов различного радиуса (рис. 30), касающихся в одной и той же точке общей касательной. Мы видим, что чем меньше радиус круга, тем круг сильнее искривлен, так как его точки, лежащие вблизи точки касания, дальше отстоят от касательной прямой, чем точки кругов большего радиуса. Чем меньше радиус круга, тем больше его кривизна. Если радиус какого-нибудь круга мы обозначим через R , то за меру кривизны этого круга мы можем принять величину $\frac{1}{R}$, так как эта дробь так же, как и кривизна, имеет тем большую величину, чем меньше радиус круга R .

Круг имеет ту особенность по сравнению с другими кривыми линиями, что кривизна его во всех точках одинакова.

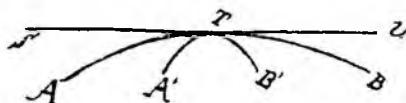


Рис. 29.

Действительно, любой из кругов, начертанных на рис. 30, мы можем поворачивать в плоскости чертежа вокруг его центра, но, несмотря на какие угодно повороты круга, его положение относительно касательной прямой и относительно других кругов не изменится. Кривизна круга, выражаемая дробью $\frac{1}{R}$, есть величина постоянная для данного круга. Иначе будет обстоять дело у других кривых. Возьмем для примера эллипс $ABCD$ (рис. 31). Если сравнивать его кривизну с кривизной круга одного и того же радиуса, начертенного на рис. 31 пунктиром, легко заметить, что кривизна эллипса в точке B меньше, чем круга, и в точке C —больше, чем круга. Таким образом, у кривых вообще кривизна меняется от одной точки к другой, и поэтому о кривизне кривой можно говорить только в том смысле, если иметь в виду кривизну в определенной точке.

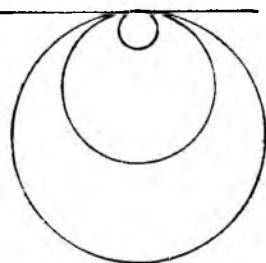


Рис. 30.

В эллипсе кривизна увеличивается непрерывно от точки B к точке C . Кривизна эллипса имеет наибольшую величину в точках A и C и наименьшую—в точках B и D .

Чтобы судить о кривизне кривой в какой-либо ее точке, мы можем выделить на кривой бесконечно малую дугу, на которой лежит данная точка; если эта дуга бесконечно мала, мы можем принять ее за дугу круга, так как на бесконечно малом протяжении кривизну дуги можно считать постоянной. На рис. 32 изображен эллипс $ABCD$. Бесконечно малую дугу около точки B можно принять за дугу круга с центром в O_1 ;

этот круг называется кругом кривизны кривой в точке B ; центр его O_1 называется центром кривизны, а радиус O_1B —радиусом кривизны кривой в точке B . Рассматриваемая точка эллипса имеет круг кривизны наибольшего радиуса, в точке C —круг кривизны наименьший, и центр его расположен в точке O_2 ; в других точках эллипса, например, в E , круги кривизны имеют промежуточные размеры. Радиус кривизны в каждой точке кривой совпадает с нормалью в этой точке, т.-е. с перпендикуляром к касательной в этой точке, проведенным через ту же точку; это следует из того, что радиус круга, проведенный в данную точку окружности, всегда перпендикулярен к касательной, проведенной к этой же точке. Таким образом, кривизну в каждой данной точке кривой мы

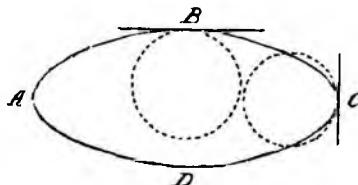


Рис. 31.

можем рассматривать, как кривизну круга, бесконечно малая дуга которого совпадает с бесконечно малой дугой кривой в данной точке. Если радиус этого круга, т.-е. радиус кривизны в рассматриваемой точке, есть R , то кривизна кривой в этой точке равна кривизне круга $\frac{1}{R}$. В отличие от круга кривизна $\frac{1}{R}$ в различных точках одной и той же кривой меняется при переходе от одной точки к другой.

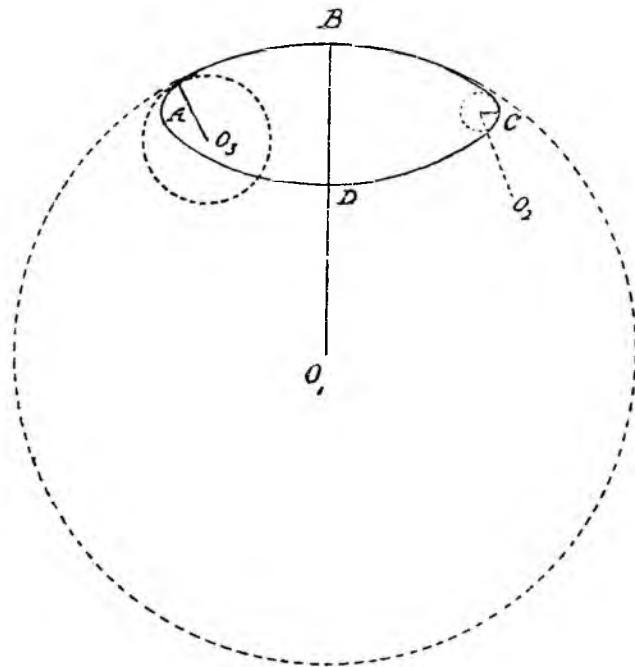


Рис. 32.

Прямую линию мы можем рассматривать, как окружность бесконечно большого радиуса. Поэтому для прямой линии во всех ее точках $R = \infty$, и кривизна ее $\frac{1}{R} = 0$.

Если уравнение кривой в Декартовых координатах имеет вид

$$y = f(x),$$

то радиус кривизны ее вычисляется, как функция x , по формуле:

$$R = \frac{\left[1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]^{3/2}}{\frac{d^2y}{dx^2}}.$$

КРИВИЗНА ПОВЕРХНОСТЕЙ

Сказанное о кривизне кривых на плоскости мы можем применить к определению кривизны поверхностей. Рис. 33 изображает часть некоторой поверхности S , в точке которой M проведена нормаль MN (перпендикуляр, восстановленный в точке M

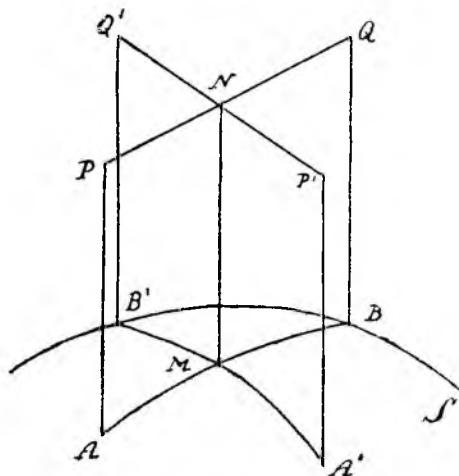


Рис. 33.

мой поверхности в данной точке M . Кривые AMB и $A'M'B'$ являются примерами таких нормальных сечений.

О кривизне поверхности в точке M мы можем судить по кривизне нормальных сечений. Понятно, что чем более искривлена поверхность, тем сильнее искривлены и нормальные сечения. У каждого из этих сечений в точке M имеется свой радиус кривизны R , у различных сечений различный. Очевидно, что нормали всех сечений AMB и $A'M'B'$ и т. д. в точке M совпадают с нормалью к поверхности MN . Поэтому радиусы кривизны всех этих сечений в точке M совпадают с той же нормалью, продолженной в ту сторону, в которую обращена вогнутая сторона поверхности, т.-е. на рис. 33 вниз. На этой же стороне нормали лежат, следовательно, и центры кривизны всех нормальных сечений, при чем каждый лежит на расстоянии от M , равном соответствующему радиусу кривизны. В геометрии доказывается, что, какова бы ни была форма поверхности, среди нормальных сечений, соответствующих данной точке M , всегда имеется одно с наибольшим радиусом кривизны и одно с наименьшим; эти два нормальных сечения называются главными сечениями и всегда лежат в плоскостях PQ и $P'Q'$, перпендикулярных друг другу. Пример этого мы можем видеть

и касательной плоскости, касающейся поверхности в точке M . Будем проводить через нормаль MN всевозможные плоскости. Одна из них — $APQB$ — пересекает поверхность по кривой AMB , другая — $A'P'B'B'$ — по кривой $A'M'Q'$. Каждой из бесконечного множества плоскостей, проходящих через нормаль MN , соответствует линия пересечения плоскости с рассматриваемой поверхностью. Эти линии носят название нормальных сечений рассматриваемой поверхности в данной точке M .

на круглом цилиндре, изображенном на рис. 34. Одно из главных сечений в точке M образуется плоскостью $APQB$, проходящей через нормаль MN . Это главное сечение есть образующая цилиндра AB . Из всех нормальных сечений в точке M AB есть единственная прямая; ее радиус кривизны $= \infty$, и потому AB есть главное сечение с наибольшим радиусом кривизны. Перпендикулярная плоскость $A'P'Q'B'$ пересекает поверхность цилиндра по второму главному сечению; последнее представляет собой круг $A'M'B'$, получающийся при попечном разрезе цилиндра. Очевидно, что его радиус OM есть наименьший из радиусов кривизны всех нормальных сечений, проходящих через точку M .

Рассмотрим еще в качестве примера эллипсоид вращения, т.-е. поверхность, получающуюся от вращения эллипса вокруг одной из его осей. Пусть $ABCD$ на рис. 35 есть такой эллипсоид вращения, в котором осью вращения служит прямая AC .

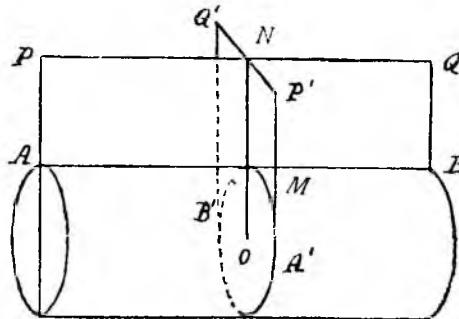


Рис. 34.

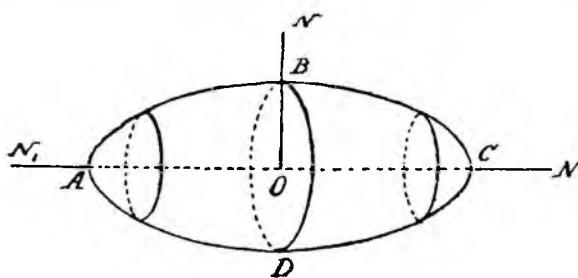


Рис. 35.

Каждое сечение этой поверхности плоскостью, перпендикулярной AC , есть круг; наибольший из этих кругов проходит через точки B и D . Если мы рассмотрим нормальные сечения эллипсоида

в точке B , т.-е. сечения поверхности плоскостями, проходящими через нормаль BN , то сечение с наименьшим радиусом кривизны будет круг BD , плоскость которого перпендикулярна к оси эллипсоида AC . Это будет, следовательно, одно из главных сечений, и радиус кривизны его есть радиус круга OB . Другое главное сечение должно лежать в плоскости, перпендикулярной к плоскости круга BD ; эта плоскость есть плоскость нашего чертежа, проходящая через нормаль BN и ось эллипсоида AC . Понятно, что сечение эллипсоида этой плоскости есть не что иное, как эллипс $ABCD$. Радиус кривизны

этого главного сечения есть радиус кривизны эллипса в точке B , т.-е. радиус O_1B на рис. 32. Это есть наибольший радиус кривизны по сравнению с радиусом кривизны других нормальных сечений в точке B .

Если обозначим через R_1 и R_2 радиусы кривизны каких-нибудь двух нормальных сечений (может быть, и не главных) AB и $A'B'$ (рис. 33) в точке M какой-нибудь поверхности, лежащих в перпендикулярных друг другу плоскостях $APQB$ и $A'P'Q'B'$, то величина

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (31)$$

оказывается одна и та же для любой пары таких перпендикулярных друг другу нормальных сечений, в том числе и для главных сечений. Эта величина называется средней кривизной поверхности в точке M . Чтобы найти, например, среднюю кривизну эллипсоида в точке B (рис. 35), можно подставить в формулу (31) вместо R_1 радиус кривизны O_1B (рис. 32), вместо R_2 —радиус OB на рис. 35. В случае круглого цилиндра (рис. 34) одно главное сечение есть прямолинейная образующая AC , для которой $R_1 = \infty$, следовательно, $\frac{1}{R_1} = 0$; для другого главного сечения $R_2 = OM$, так что средняя кривизна цилиндра в точке M есть

$$C = \frac{1}{OM}.$$

Так как все точки круглого цилиндра ничем не отличаются одна от другой, то средняя кривизна во всех точках цилиндра имеет одно и то же значение. Поэтому круглый цилиндр принадлежит к числу поверхностей постоянной кривизны.

Так как эллипсоид вращения (рис. 35) симметричен относительно своей оси AC , то ясно, что любое нормальное сечение в точках A и C представляет собой эллипс $ABCD$, так как нормали в этих точках AN_1 и CN_2 совпадают с осью AC . Таким образом, для любого нормального сечения в точках A и C радиус кривизны равен радиусу круга O_2C на рис. 32; следовательно, для всех нормальных сечений в этих точках радиус кривизны постоянен, и в формуле (31) следует положить $R_1 = R_2$. В этом случае любую пару перпендикулярных друг другу нормальных сечений можно принять за главные.

В случае шара нормаль в каждой его точке M совпадает с радиусом OM (рис. 36). Все нормальные сечения в любой точке шара представляют собой большие круги. Радиусы

кривизны всех этих кругов равны радиусу шара OM . Таким образом, средняя кривизна шара по формуле (31) во всякой точке равна

$$C = \frac{2}{R},$$

где R — радиус шара. Отсюда ясно, что шар, как и круглый цилиндр, принадлежит к поверхностям постоянной кривизны, так как средняя кривизна шара во всех точках одинакова. К поверхностям постоянной кривизны относится также и плоскость, являющаяся частным случаем шара. Для плоскости все нормальные сечения — прямые линии; следовательно, для любой точки плоскости $R_1 = R_2 = \infty$, и в формуле (31) $C = 0$. Эллипсоид к поверхностям постоянной кривизны не принадлежит.

Пусть данная поверхность ограничивает какую-нибудь часть пространства, например, шар или эллипсоид (эта часть пространства может быть бесконечна в некоторых направлениях, как, например, в случае цилиндра). Тогда у такой поверхности мы можем различать наружную и внутреннюю стороны. В рассмотренных нами примерах наружная сторона всегда была выпукла, т.-е. центры кривизны нормальных сечений лежали всегда с внутренней стороны поверхности.

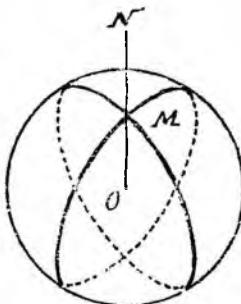


Рис. 36.

Чтобы отметить это обстоятельство, радиусам кривизны нормальных сечений приписывается положительный знак. Если же наружная сторона поверхности вогнута, то знак всех радиусов кривизны нормальных сечений в точках вогнутой поверхности отрицателен, так

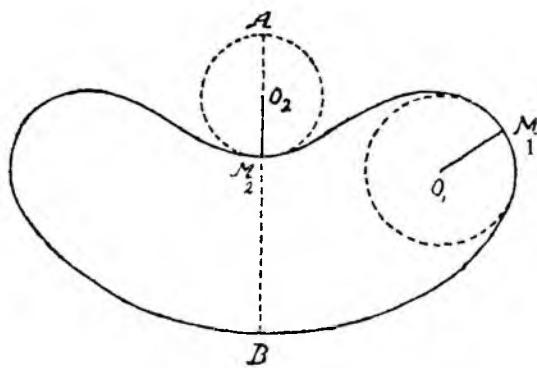


Рис. 37.

как центры кривизны лежат вне поверхности. Рис. 37 дает разрез некоторой поверхности вращения с осью AB . В точке M_1 поверхность выпукла, и центр кривизны нормального сечения в этой точке, лежащего в плоскости чертежа, O_1 лежит с внутренней стороны поверхности, или, как говорят, на внутренней нормали M_1O_1 ; кривизна этого сечения

положительна. То же можно сказать относительно радиусов кривизны всех других нормальных сечений точки M_1 . Наоборот, центр кривизны нормального сечения, лежащего в плоскости чертежа, для точки M_2 на вогнутой части поверхности лежит вне поверхности, на внешней нормали в точке O_2 . Радиус кривизны этого сечения O_2M_2 поэтому отрицателен. Так как данная поверхность есть поверхность вращения около оси AB , то все нормальные сечения в точке M_2 проходят через ось AB и имеют одинаковый вид, а поэтому и радиусы кривизны всех нормальных сечений в этой точке одинаковы и имеют отрицательный знак.

Таким образом, средняя кривизна поверхности

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

в точке M_1 положительна, так как R_1 и R_2 положительны; в точке M_2 средняя кривизна отрицательна, потому что R_1 и R_2 (равные между собой в этой точке) также отрицательны. Могут

быть, однако, случаи, когда радиусы кривизны нормальных сечений имеют противоположные знаки; это бывает в таких точках, в которых поверхность имеет «седлообразную» форму. Случай такой поверхности представлен на рис. 38. Это есть поверхность вращения, суженная у точки M . Одно из главных сечений в этой точке есть круг с центром в O_1 , представляющий собой разрез поверхности. Перпендикулярное к нему главное сечение есть образующая поверхности KML ; его центр кривизны есть O_2 . Радиус кривизны первого сечения R_1 положителен, так как совпадает с внутренней нормалью, и центр кривизны лежит с внутренней стороны поверхности; радиус кривизны R_2 второго сечения отрицателен. Средняя кривизна поверхности в точке M

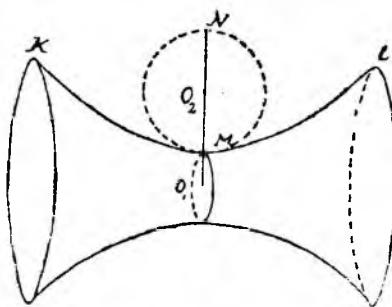


Рис. 38.

верхности. Перпендикулярное к нему главное сечение есть образующая поверхности KML ; его центр кривизны есть O_2 . Радиус кривизны первого сечения R_1 положителен, так как совпадает с внутренней нормалью, и центр кривизны лежит с внутренней стороны поверхности; радиус кривизны R_2 второго сечения отрицателен. Средняя кривизна поверхности в точке M

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

может иметь тот или другой знак в зависимости от того, который из двух радиусов кривизны главных сечений имеет большую абсолютную величину. Если окажется, что $R_1 = -R_2$, то кривизна поверхности в точке M равна 0. Из рисунка 38 видно, что противоположность знаков обоих радиусов кривизны относится не только к точке M , но и ко всем точкам поверхности, изображенной на чертеже.

ЗАВИСИМОСТЬ КАПИЛЛЯРНОГО ДАВЛЕНИЯ ОТ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ

Представим себе каучуковую перепонку, натянутую на кольцо; рис. 39 a изображает поперечный разрез такой перепонки плоскостью чертежа. Пока перепонка сохраняет плоскую форму (a), в ней действуют только силы натяжения, направленные в ее плоскости. Чтобы сообщить перепонке искривленную форму, надавливаем ею на поверхность твердого шара S , как показано на рис. 39 b . Стремясь выпрямиться, перепонка должна оказывать на шар давление по нормали к своей поверхности. Это давление направлено в ту сторону, куда обрашена вогнутая сторона перепонки.

Совершенно такое же явление должно происходить и на поверхности жидкости. Если поверхность имеет искривленную форму, как, например, у шарообразных капель, на такой поверхности должно существовать некоторое давление, так как поверхность жидкости, подобно упругой перепонке, находится в натянутом состоянии. Из рис. 39 видно, что в случае шарообразной капли давление поверхности направлено внутрь капли. Выше мы познакомились с капиллярным давлением K , существующим на поверхности всякой жидкости. Это давление, вызванное взаимным притяжением молекул, существует и в том случае, если поверхность жидкости имеет плоскую форму, и те числа, которые выше были приведены для величины K , вычислены для плоской поверхности жидкости. Если же поверхность искривлена, то к K прибавляется то добавочное давление p , которое вызвано кривизной поверхности, так что полное капиллярное давление P на поверхности жидкости можно представить в виде суммы двух давлений:

$$P = K + p \quad (32).$$

Здесь K — капиллярное давление на плоской поверхности, p — добавочное давление, вызванное искривлением поверхности. Давление K направлено всегда внутрь жидкости. Что же касается давления p , то оно также направлено внутрь жидкости в том случае, если поверхность жидкости выпукла, как это видно из рис. 39 b . Если же поверхность жидкости вогнута, как это бывает, например, в тонких трубках, то давление p , направленное всегда в вогнутую сторону поверхности, имеет

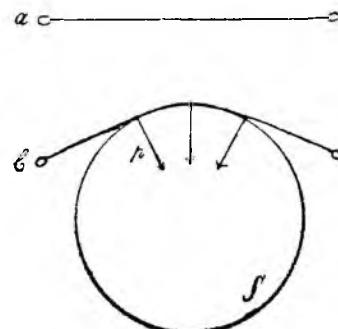


Рис. 39.

в этом случае направление во вне жидкости, и, следовательно, его величина вычитается из величины K .

Для вычисления p возьмем на поверхности жидкости некоторую точку M (рис. 40). MN есть внешняя нормаль к поверхности, P_1P_1 и P_2P_2 — главные сечения. Возьмем далее на поверхности жидкости бесконечно малую прямоугольную площадку $ABCD$, центр которой совпадает с точкой M , а стороны параллельны направлениям главных сечений. На каждую единицу длины площадки $ABCD$, которую вследствие ее малости можно принять за плоскую, действует сила поверхностного натяжения окружающей жидкости σ , стремящаяся растянуть площадку во

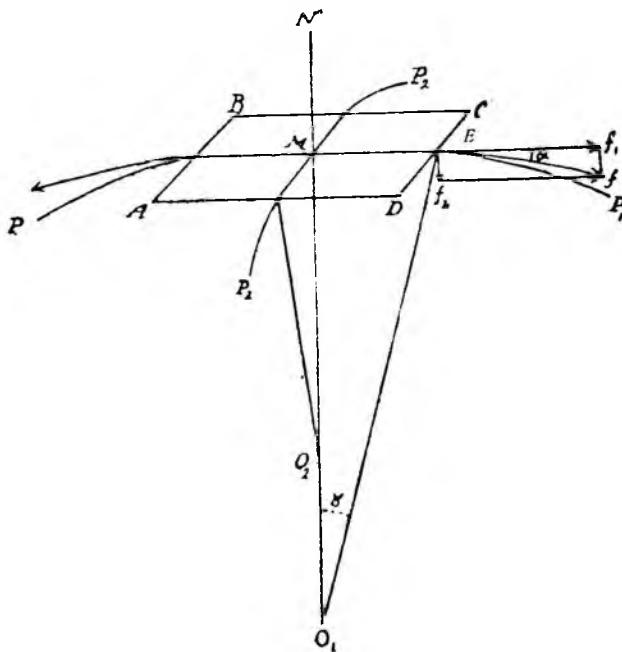


Рис. 40.

все стороны. Равнодействующую всех сил σ , действующих на сторону CD , можно заменить одной силой, приложенной к середине стороны E по направлению, перпендикулярному к последней. Если бы поверхность жидкости была плоской, эта равнодействующая лежала бы в плоскости площадки $ABCD$ и имела бы направление f_1 ; такая сила не может дать никакой слагающей по нормали к $ABCD$ и не может поэтому вызвать никакого давления на поверхность. На самом деле поверхность искривлена, и равнодействующая сил поверхности натяжения на сторону CD в точке E должна иметь направление f по касательной к главному сечению P_1P_1 в точке E . Такая же сила f

действует в противоположную сторону на середину стороны AB . Сила f , приложенная в точке E , может быть разложена на две силы: одна из них f_1 лежит в плоскости площадки $ABCD$ и, как сказано, не может производить давления на поверхность жидкости; другая составляющая сила f_2 направлена параллельно нормали к $ABCD$; эта сила f_2 и есть именно та сила, которая производит давление на поверхность.

Если угол между силой f и ее слагающей f_1 обозначим через α , то из чертежа видно, что

$$f_2 = f \sin \alpha.$$

Далее, сила f есть равнодействующая всех сил поверхностного натяжения σ , действующих на каждую единицу длины стороны CD . Обозначим длину сторон

$$AB = CD = a;$$

тогда получаем

$$f = \sigma \cdot a,$$

и, следовательно,

$$f_2 = \sigma \cdot a \sin \alpha.$$

Проведем в точке E нормаль EO_1 к главному сечению. Она встретится в точке O_1 с нормалью MO_1 к тому же сечению в точке M . Очевидно, что O_1 есть центр кривизны главного сечения P_1P_1 для точки M , а отрезок O_1E , который вследствие малости площадки $ABCD$ можно принять равным O_1M , представляет собой радиус кривизны R_1 того же сечения в точке M . Угол MO_1E равен углу α между силами f и f_1 , так как стороны этих углов перпендикулярны друг другу (сила f_1 , лежащая в плоскости площадки $ABCD$, перпендикулярна к нормали O_1M ; сила f , направленная по касательной к сечению P_1P_1 , перпендикулярна к радиусу O_1E , проведенному в точку касания E). Таким образом, $\sin \alpha$ можно определить из треугольника MO_1E :

$$\sin \alpha = \frac{ME}{O_1E} = \frac{ME}{O_1M} = \frac{ME}{R_1}.$$

Обозначим стороны площадки

$$AD = BC = b;$$

тогда

$$ME = \frac{b}{2},$$

и

$$\sin \alpha = \frac{1}{2} \frac{b}{R_1}.$$

Отсюда сила f_2 получается равной

$$f_2 = \frac{1}{2} \sigma \cdot ab \frac{1}{R_1}.$$

Такая же сила f_2 действует по тому же направлению на середину стороны AB . Равнодействующая этих двух сил равна их сумме, т.е. двойной силе:

$$2f_2 = \sigma \cdot ab \frac{1}{R_1}.$$

Аналогичным образом можно найти силы f'_2 , действующие на стороны площадки AD и BC и направленные вниз параллельно MO . Выражение равнодействующей этих сил $2f'_2$ должно иметь вид, аналогичный $2f_2$. Множитель σ сохраняет в этом новом выражении прежнее значение, так как поверхности натяжение во всех точках поверхности одинаково. Вместо длины стороны a в выражение для $2f'_2$ войдет длина b , а вместо b должно войти a ; отсюда следует, что произведение ab в выражении для $2f'_2$ также сохранится. Единственное отличие обоих выражений для $2f_2$ и $2f'_2$ должно заключаться в том, что в первое из них входит радиус кривизны R_1 главного сечения P_1P_1 , тогда как для второго место R_1 должен занять радиус кривизны перпендикулярного сечения P_2P_2 ; этот радиус R_2 представлен на чертеже отрезком O_2M . Таким образом, равнодействующая нормальных сил, действующих на стороны AD и BC , получает выражение:

$$2f'_2 = \sigma \cdot ab \frac{1}{R_2}.$$

Отсюда равнодействующая F всех нормальных сил, действующих на все четыре стороны площадки, равна

$$F = \sigma \cdot ab \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Эта сила действует на площадку $ABCD$, прижимая ее к ниже лежащим слоям жидкости. Чтобы узнать величину давления на единицу площади p (см. формулу 8), необходимо разделить силу F , действующую на всю площадку, на площадь последней ab . Отсюда получаем:

$$p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (33).$$

Это и есть то давление, которое вызвано кривизной поверхности жидкости, и которое прибавляется к капиллярному давлению K на плоской поверхности. Формула (33) носит название формулы Лапласа.

Величина ρ , как видно из формулы (33), пропорциональна поверхностному натяжению жидкости σ . Это нетрудно понять из сравнения поверхности жидкости с упругой перепонкой, представленной на рис 39б: чем сильнее натянута перепонка, тем сильнее и ее давление на шар S . Кроме того, из сопоставления с формулой (31) видно, что давление ρ пропорционально средней кривизне поверхности C . Если оба радиуса кривизны главных сечений положительны, то центры кривизны O_1 и O_2 (рис. 40) лежат на внутренней нормали MO_1 , и поверхность жидкости выпукла. В этом случае ρ положительно, т.е. направлено по внутренней нормали к поверхности, внутрь жидкости; следовательно, из формулы (32) можно заключить, что капиллярное давление на выпуклой поверхности жидкости больше, чем на плоской. Если оба центра кривизны лежат на внешней нормали MN , поверхность жидкости вогнута. В этом случае оба радиуса кривизны отрицательны, а, следовательно, и давление ρ должно иметь отрицательную величину, так как оно направлено по внешней нормали, т.е. во внешнюю сторону от жидкости. Таким образом, капиллярное давление на вогнутой поверхности меньше, чем на плоской. Случай, когда R_1 и R_2 имеют противоположные знаки, может привести и к положительным и к отрицательным значениям ρ в зависимости от абсолютной величины R_1 и R_2 (такой случай будет нами рассмотрен ниже). Если поверхность жидкости плоская, то

$$R_1 = R_2 = \infty.$$

При этом условии $\rho = 0$, следовательно, капиллярное давление по формуле (32)

$$\rho = K.$$

жидкость, не подверженная действию тяжести

Чтобы освободить жидкость от действия тяжести, можно поместить ее внутри другой жидкости; если эта вторая жидкость имеет плотность, одинаковую с первой, и не смешивается с ней, то, по закону Архимеда, вес первой жидкости, находящейся внутри, уравновесится давлением окружающей ее второй жидкости; вследствие этого первая жидкость не всплывает и не тонет во второй, а под действием поверхностного натяжения принимает форму шара, как тела с наименьшей поверхностью. В этом заключается известный опыт Плато, который помещал оливковое масло в смесь спирта и воды равной плотности с маслом; можно производить этот опыт также и с другими жидкостями, например, с анилином в водном растворе соли.

Жидкость, освобожденная от действия тяжести, находится под действием одних только молекулярных сил. Для ее равновесия необходимо, чтобы капиллярное давление в любой точке ее поверхности P было одно и то же. Член K в формуле (32) зависит вполне от природы соприкасающихся между собой жидкостей и от температуры, следовательно, для данной пары жидкостей и для данной температуры он должен оставаться неизменным; член r зависит от формы поверхности раздела обеих жидкостей и связан с кривизной поверхности формулой Лапласа (33), где σ —поверхностное натяжение на границе обеих жидкостей. Поэтому постоянство капиллярного давления P на поверхности раздела жидкостей требует и постоянства величины r ; но так как поверхностное натяжение на границе двух данных жидкостей при данной температуре есть постоянная величина, то условие равновесия жидкости, освобожденной от действия тяжести, сводится к условию постоянства

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (31),$$

т.-е. средней кривизны во всех точках поверхности раздела обеих жидкостей. Жидкость, помещенная в другую жидкость равной с ней плотности, должна быть ограничена поверхностью, геометрическая форма которой определяется постоянством величины C , или поверхностью постоянной кривизны.

В опыте Плато жидкость, помещенная внутри другой жидкости, равной плотности, принимает форму шара; так как мы видели выше, что шар есть поверхность постоянной кривизны, то поэтому он и может служить одной из форм равновесия жидкости. Шарообразной формой обладают мелкие капли жидкости; чем капля крупнее, тем больше ее вес преобладает над поверхностным натяжением, и поэтому тем больше ее форма отличается от шарообразной. В опыте Плато капля освобождается от действия тяжести, и поэтому в условиях этого опыта может быть получена шарообразная капля какого угодно размера.

Для получения других форм поверхности жидкости можно погрузить внутрь шарообразной капли в опыте Плато два круглых проволочных кольца на проволочных же ручках, как это показано на рис. 41 a . Раздвигая эти кольца так, чтобы оси колец были направлены вдоль одной прямой линии, можно из шара получить круглый цилиндр (рис. 41 b), т.-е. поверхность, которая, как мы видели выше, также является поверхностью постоянной кривизны. Между обоими кольцами жидкость имеет форму цилиндра, но, выступая в обе стороны сквозь кольца, она заканчивается шарообразными поверхностями SS . Постоянство капиллярного давления на всей поверхности жидкости требует, чтобы средняя кривизна во всех точках цилиндра C_1 и обеих шарообразных поверхностей C_2 были

одинаковы. Мы видели выше, что средняя кривизна круглого цилиндра

$$C_1 = \frac{1}{2r},$$

где r — радиус цилиндра; средняя же кривизна шара

$$C_2 = \frac{2}{R},$$

где R — радиус шара. Так как равновесие требует

$$C_1 = C_2,$$

то отсюда получается, что

$$R = 2r,$$

т.-е. радиус шаровых поверхностей, замыкающих цилиндр, должен быть в два раза больше радиуса цилиндра.

Если растягивать кольца дальше, или если оставить их на прежнем расстоянии, но вытягивать постепенно жидкость из цилиндра при помощи пипетки, мы получаем поверхность постоянной кривизны, имеющую посредине сужение, — рис. 41с. Мы видели выше, что кривизна одного из главных сечений такой поверхности отрицательна, и при дальнейшем вытягивании жидкости из капли может случиться, что оба радиуса кривизны главных сечений будут равны и противоположны по знаку. В этом случае, изображенном на рис. 41d, мы получаем поверхность постоянной нулевой кривизны, для которой

$$C = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

во всех точках обращается в 0, и, следовательно, капиллярное

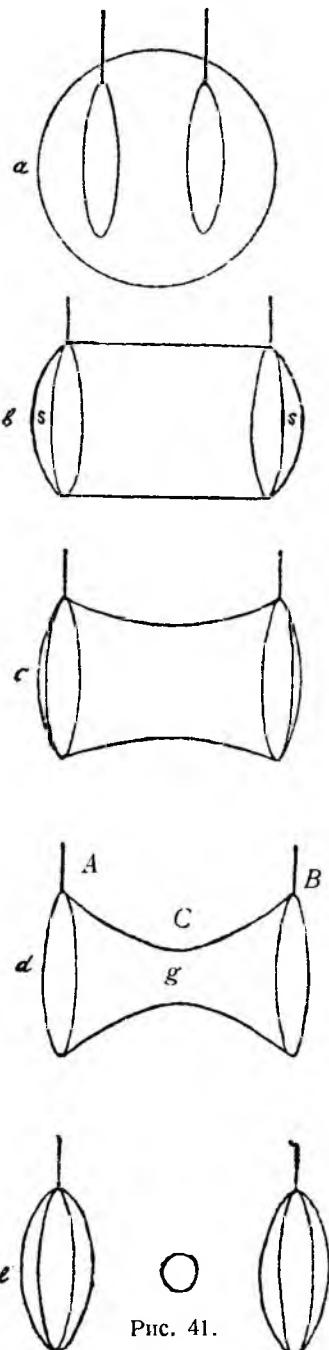


Рис. 41.

давление на поверхности такой капли равно капиллярному давлению на плоском уровне жидкости. Отсюда следует, что для равенства давлений необходимо, чтобы выступы S , имевшие в случаях, представленных на рис. 41 b и c , шарообразную форму, на рис. 41 d превратились в плоскость. Полученная поверхность нулевой кривизны называется катеноидом от латинского слова *catena*, что значит цепь. Можно доказать, что кривая ACB , получаемая в разрезе этой поверхности плоскостью, проходящей через ее ось, есть та самая кривая, форму которой принимает висящая цепочка, концы которой укреплены в точках A и B .

При достаточно далеком расстоянии обоих колец жидкость разрывается на две части, остающиеся на кольцах в виде линз, ограниченных шаровыми поверхностями,—рис. 41 e . Из узкой же части капли g образуется маленькая капелька-спутник, или так называемый «шарик Плато».

ОБРАЗОВАНИЕ ПЕНЫ

Пена образуется на поверхности жидкости тем легче, чем меньше поверхностное натяжение жидкости, и чем больше ее вязкость. На рис. 42 a изображен сосуд с жидкостью, в которой всплывает пузырь воздуха A . На рис. 42 b представлен

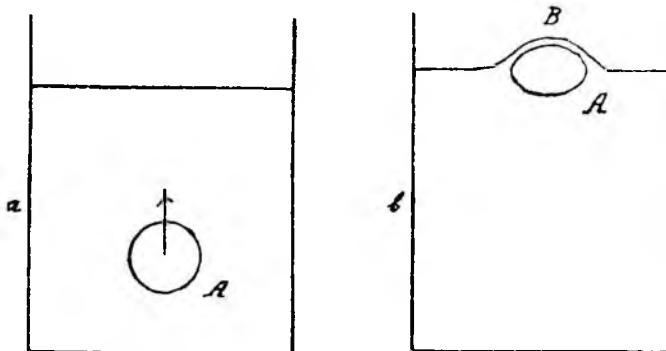


Рис. 42.

тот момент, когда пузырь достиг поверхности жидкости и приподнял над собой тонкий куполообразный свод жидкости B . Из таких пузырей, скопившихся у поверхности жидкости, и образуется пена. Каждый такой пузырь увеличивает поверхность соприкосновения между жидкостью и воздухом, во-первых, потому, что наружная поверхность жидкости выгибается наружу в точке B , во-вторых, к наружной поверхности прибавляется поверхность пузыря, по которой жидкость также соприкасается с воздухом. Поверхностное натяжение стремится

уменьшить поверхность жидкости, т.-е. разорвать жидкую пленку B ; от этого воздух пузыря A должен выйти наружу, после чего поверхность жидкости должна сделаться плоской. Отсюда ясно, что чем меньше поверхностное натяжение жидкости, тем меньше та сила, которая стремится разорвать стенку пузыря B , тем устойчивее должна быть эта жидккая пленка. Устойчивость пленки зависит еще, очевидно, от вязкости жидкости; чем больше вязкость, тем жидкость менее подвижна, тем больше она сопротивляется изменению своей формы.

Чистая вода представляет собой пример жидкости с большим поверхностным натяжением и небольшой вязкостью. Поэтому пузыри на поверхности воды должны лопаться быстро, и пена на чистой воде долго держаться не может. Если же растворить в воде небольшое количество мыла, поверхностное натяжение сильно уменьшается, и вместе с тем увеличивается вязкость. Поэтому стенки пузырей из мыльного раствора оказываются гораздо более устойчивыми, чем из чистой воды, вследствие чего на поверхности мыльного раствора пена может держаться чрезвычайно долго. Подобно мылу действуют и другие вещества, прибавление которых к воде уменьшает ее поверхностное натяжение и увеличивает вязкость. Сюда относятся, например, яичный белок, желатина и другие вещества, сильно способствующие образованию пены.

К вопросу об устойчивости пены мы вернемся ниже в связи с явлением адсорпции в растворах.

ЖИДКИЕ ПЛЕНКИ

Слой жидкости, который служит оболочкой для пузыря пены, имеет вид тонкой пленки. Мы видели, что такая жидккая пленка тем более устойчива, чем меньше поверхностное натяжение жидкости, и чем больше ее вязкость. Поэтому для получения тонких пленок удобнее всего брать мыльный раствор, отвечающий обоим требованиям; для еще большего увеличения вязкости к мыльному раствору прибавляют еще глицерин. Если погрузить в такой мыльный раствор проволочное кольцо и затем вынуть кольцо из раствора, то внутри кольца остается жидккая пленка, натянутая на кольцо, как на раму. Так как у пленки две стороны, т.-е. поверхности соприкосновения с воздухом, и на каждой поверхности существует поверхностное натяжение σ , то пленка оказывается в натянутом состоянии под действием натяжения, равного 2σ . Это натяжение стремится придать пленке наименьшую поверхность, которая в данном случае является плоскостью.

Существование поверхностного натяжения на жидкой пленке легко обнаруживается при помощи известного простого опыта. Если держать кольцо с натянутой на него пленкой горизонтально и положить па пленку нитку, связанную в виде

петли (рис. 43 a), то петля плавает на пленке, сохраняя свою неправильную форму. При помощи нагретой проволоки можно проколоть пленку внутри петли, вследствие чего пленка внутри петли лопается, а кругом петли остается нетронутую (рис. 43 b). Под действием поверхностного натяжения оставшейся пленки, петля растягивается во все стороны. Так как пленка стремится принять наименьшую поверхность, то она стремится увеличить

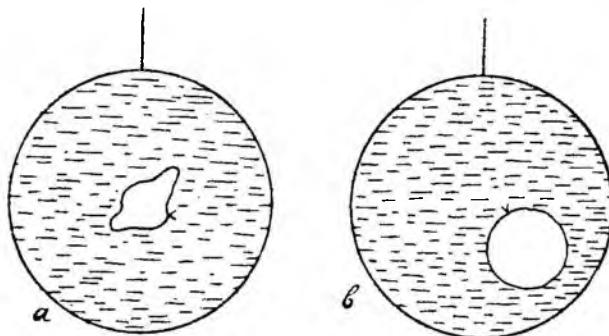


Рис. 43.

площадь отверстия внутри петли; но из всех фигур с данной длиной контура наибольшей площадью обладает круг, и потому петля, ограничивающая собой отверстие в пленке, принимает форму круга. Это понятно также и потому, что сила 2σ , растягивающая петлю, имеет по всем направлениям одинаковую величину.

МЫЛЬНЫЕ ПУЗЫРИ

Если опустить в мыльный раствор не кольцо, а широкий край воронки, то на этом краю образуется жидккая пленка. Так как пленка стремится стянуться и принять наименьшую поверхность, то она не может удержаться на широком краю воронки и движется в сторону ее узкой части (рис. 44 a). Движущаяся пленка гонит перед собой воздух, который выходит из трубки воронки. Если закрыть эту трубку и не давать воздуху выходить из нее, движение пленки останавливается, так как давление запертого в воронке воздуха препятствует пленке продвигаться дальше. Наоборот, если вдувать воздух в трубку воронки, то давление воздуха заставляет пленку двигаться обратно к широкому краю воронки. Дойдя до края воронки, края пленки не могут двигаться дальше, но сама пленка под давлением вдуваемого в воронку воздуха растягивается в пузырь (рис. 44 b).

Так как вес мыльного пузыря очень мал, то действием тяжести на пузырь можно пренебречь по сравнению с поверхностным натяжением σ . Последнее, действуя на обе поверхности

пузыря, наружную и внутреннюю, дает общее натяжение пузыря 2σ , которое стремится уменьшить его поверхность и придать ему форму шара. Пузырь, вследствие своего стремления сжаться, давит на заключающийся в нем воздух. Если прекратить дутье в воронку, то из ее трубки будет выходить струя воздуха, выгоняемого пленкой пузыря; пузырь при этом уменьшается в размере, пока не превратится в пленку, затягивающую широкое отверстие воронки, после чего эта пленка, стремясь уменьшить свою поверхность, движется дальше внутрь воронки, как показано на рис. 44а. Если же, выдув пузырь,

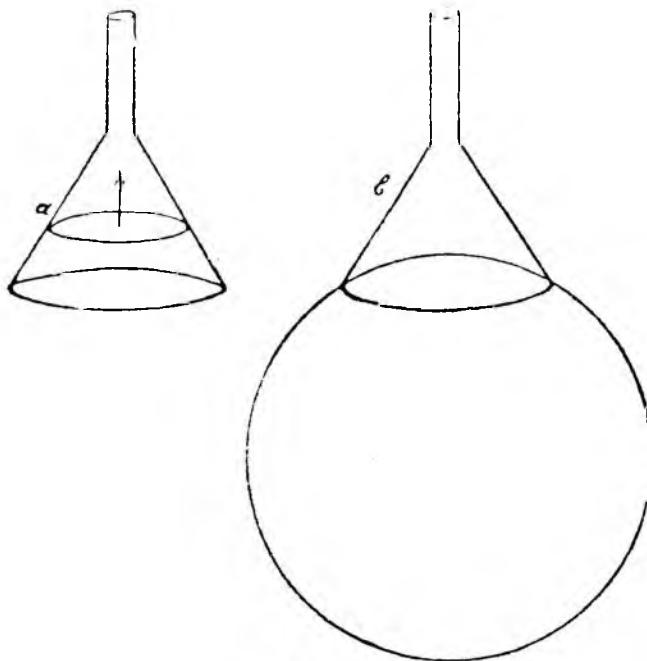


Рис. 44.

закрыть трубку воронки, давление пузыря на заключенный в нем воздух уравновешивается давлением воздуха, и пузырь находится в равновесии.

Величину давления внутри пузыря легко вычислить при помощи формулы Лапласа (33). На наружную поверхность пузыря действует избыток капиллярного давления p_1 по сравнению с плоской пленкой, происходящий от кривизны поверхности пузыря. Так как эта поверхность шарообразна, то по формуле (33)

$$p_1 = \sigma \frac{2}{r},$$

где r — радиус наружной шаровой поверхности. Так как поверхность жидкости снаружи пузыря выпукла, то давление p , должно быть направлено по внутренней нормали к поверхности, т.-е. внутрь пузыря. Так как стенки пузыря всегда очень тонки, то внутреннюю поверхность пузыря можно рассматривать как шар того же радиуса r , что и внешней поверхности, и поэтому давление p_2 на внутренней поверхности равно давлению p_1 на наружной. Так как внутри пузыря жидкость имеет вогнутую поверхность по отношению к заключенному в ней воздуху, то давление p_2 должно быть направлено по внешней нормали к внутренней поверхности жидкости, т.-е. опять внутрь пузыря. Таким образом, оба давления p_1 и p_2 на обеих поверхностях пузыря имеют одинаковое направление к центру пузыря и поэтому складываются в одно общее давление:

$$p = p_1 + p_2 = 2 p_1.$$

На основании предыдущей формулы можно отсюда получить для давления в пузыре следующее выражение:

$$p = \frac{4 \pi}{r}$$

Чем меньше радиус пузыря, тем больше в нем давление. Это можно показать на опыте, представленном на рис. 45.

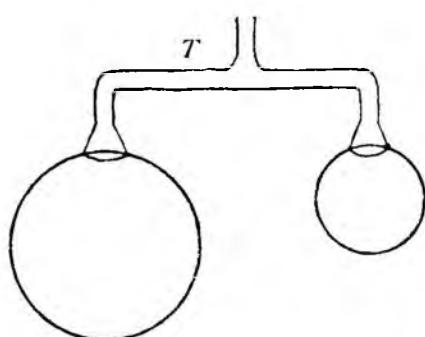


Рис. 45.

Два пузыря неодинакового радиуса выдуваются на двух сообщающихся между собой воронках. Если закрыть трубку T , через которую пузыри выдувались, то воздух в меньшем пузыре, находясь под большим давлением, будет переходить в больший пузырь, где давление меньше. В результате этого меньший пузырь будет еще больше умень-

шаться, а больший — еще больше увеличиваться. Равновесие наступит тогда, когда меньший пузырь стянется в пленку, имеющую одинаковую кривизну с большим пузырем.

Если выдуть на конце воронки или трубки мыльный пузырь, можно затем встряхиванием отделить пузырь от воронки или от трубки, на которой он был выдут. Тогда пленка замыкается в виде полного шара, облагающего со всех сторон заключенный в ней объем воздуха. Такой свободный пузырь можно рассматривать, как каплю жидкости, из которой удалена вся

внутренняя масса жидкости и оставлена одна поверхность. Такая капля, имея очень малый вес, подвержена почти исключительному действию поверхностного натяжения, при чем величина последнего по сравнению с обыкновенной каплей у пузыря является вдвое большей вследствие существования у него внешней и внутренней поверхности. Действие тяжести на пузырь можно уничтожить совершенно, если поместить пузырь не в воздухе а в смеси воздуха с парами эфира или с углекислотой. В такой смеси пузырь не падает и не всплывает, подобно тому, как это имеет место с каплей жидкости в опыте Плато.

Выдув из воронки мыльный пузырь, можно принять его на проволочное кольцо, как это показано на рис. 46. Приближая и удаляя кольцо от воронки, можно получить различные формы пузыря, отличные от шара. Для равновесия всех этих форм пузыря необходимо, чтобы давление на всех участках пузыря было одинаково; на основании формулы Лапласа (33) отсюда следует, что всякая форма поверхности пузыря должна быть поверхностью постоянной кривизны. Если радиус проволочного кольца равен радиусу отверстия воронки, то, удаляя кольцо от воронки, мы получаем те же формы поверхности, какие показаны для жидкой капли на рис. 41 *a—e*.

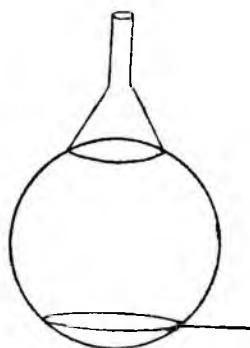


Рис. 46.

РАСТЕКАНИЕ КАПЛИ ПО ЖИДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Пусть мы имеем каплю *AB* некоторой жидкости 1 (рис. 47), лежащую на границе *PQ* другой жидкости 2. Над плоскостью *PQ* располагается более легкая жидкость или газ 3. В каждой точке на окружности капли встречаются три поверхности:

верхняя поверхность капли (1—3), нижняя ее поверхность (1—2) и поверхность раздела между жидкостями 2 и 3 (2—3). Поэтому на каждую единицу длины окружности капли действуют три

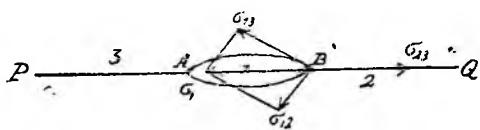


Рис. 47.

силы поверхностного натяжения, каждая из которых направлена по касательной к соответствующей поверхности и притом в плоскости, нормальной к окружности капли (в плоскости чертежа, которая предполагается вертикальной и проходящей через центр капли). Поверхностное натяжение на верхней и на

нижней границах капли σ_{13} и σ_{12} стремится стянуть каплю, т.-е. приблизить ее края к центру. Складываясь по правилу параллелограмма, эти две силы дают равнодействующую σ_1 , направленную внутрь капли и также стремящуюся ее стянуть. Наоборот, поверхностное натяжение σ_{23} , направленное вдоль поверхности 2—3, стремится уменьшить эту последнюю и потому растягивает каплю во все стороны по направлениям от центра. Капля по мере растяжения сплющивается, и поэтому угол между силами σ_{12} и σ_{13} уменьшается, а диагональ σ_1 увеличивается. Если величина силы σ_1 становится равна σ_{23} , наступает равновесие, и капля остается неподвижною на поверхности жидкости. Чтобы такое равновесие имело место, необходимо также, чтобы направление силы σ_1 было горизонтально, т.-е. противоположно σ_{23} ; это последнее обстоятельство зависит от направления сил σ_{12} и σ_{13} , т.-е. от того, которая из поверхностей капли 1—2 или 1—3 имеет большую кривизну. В момент наступления равновесия кривизна этих поверхностей изменяется таким образом, чтобы сила σ_1 была равна и противоположна по направлению силе σ_{23} .

Из сказанного следует, что равновесие капли, плавающей на поверхности жидкости, возможно только в тех случаях, когда соблюдается условие

$$\sigma_{23} < \sigma_{12} + \sigma_{13}.$$

Если же поверхностное натяжение σ_{23} настолько велико по сравнению с другими, что

$$\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13},$$

в этих случаях равнодействующая σ_1 никогда не может уравновесить σ_{23} , и капля растягивается по поверхности 2—3 в виде тонкой пленки.

Если жидкость 2 есть вода, а 3—воздух, то поверхностное натяжение σ_{23} на их границе довольно значительно. Поэтому многие органические жидкости (скипидар, эфир) растекаются по поверхности воды в виде тонких пленок. Растекание винного спирта по воде происходит чрезвычайно бурно. Однако, на многих жидкостях, растекающихся по поверхности воды, как, например, бензол, жирные кислоты, можно наблюдать, что явление растекания происходит только с первыми каплями, помещенными на поверхность чистой воды; последующие капли уже не растекаются, а остаются на поверхности воды в равновесии, как показано на рис. 47. Это явление объясняется тем, что первые капли отчасти растворяются в поверхностном слое воды, вследствие чего уменьшается ее поверхностное натяжение; последнее является уже недостаточным, чтобы растянуть следующие капли.

ПЛАВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ ЖИДКОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГКОЙ

Капля AB , изображенная на рис. 47, может держаться на поверхности жидкости даже и в том случае, если ее удельный вес больше удельного веса этой жидкости. Для этого нужно, чтобы поверхностное натяжение σ_{23} , растягивающее каплю по поверхности жидкости 2, было достаточно велико. Так, например, капля нитробензола, удельный вес которого равен приблизительно 1,2, плавает на поверхности воды. Это явление объясняется тем, что при погружении капли в воду верхняя поверхность капли должна покрываться водой, т.е. поверхность воды должна увеличиваться, а поверхность нитробензола—уменьшаться; но так как поверхностные натяжения воды, направленные наружу от капли, гораздо больше поверхностного натяжения нитробензола, направленного в центр капли, то первая из этих сил и не позволяет воде покрыть каплю, вследствие чего капля не может погрузиться.

Если прибавлять к плавающей на воде капле нитробензола все большее количество той же жидкости, то капля продолжает держаться на поверхности и последовательно принимает ряд форм, показанных на рис. 48. Нижняя часть капли провисает

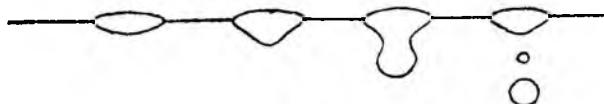


Рис. 48.

вниз, при чем поверхностный слой ее делается похожим как бы на резиновый мешок, внутри которого наливается жидкость. Когда капля сделается достаточно тяжелой, то на ней образуется шейка, которая затем вытягивается и разрывается, так что нижняя часть капли падает в виде самостоятельной капли, а из шейки образуется спутник, или шарик Плато, совершенно так же, как это наблюдается при растягивании жидких цилиндров и мыльных пузырей. Верхняя же часть капли, удерживаемая поверхностным натяжением воды, остается попережнему на поверхности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ

Если жидкость растекается по поверхности другой жидкости, при условии

$$\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13},$$

то растекание прекращается в том случае, когда растекающаяся жидкость представляет собой один слой молекул. При этом

условии дальнейшее растекание жидкости уже невозможно, так как толщина слоя не может далее уменьшаться. Если на поверхности некоторой жидкости находится какой-нибудь легкий предмет, например, бумажка, то растекающаяся по этой поверхности вторая жидкость стремится двигать эту бумажку перед собой. На этом принципе построен прибор Ленгмюра, при помощи которого можно определить ту площадь, которую занимает растекающаяся жидкость на поверхности другой жидкости в тот момент, когда растекание достигло своего наибольшего предела, т.е. когда растекшаяся жидкость представляет собой один слой молекул или так называемый мономолекулярный слой.

Определив предварительно объем растекшейся жидкости по ее весу и плотности и зная площадь, по которой жидкость растекалась, можно вычислить толщину слоя, т.е. длину одной молекулы. С другой стороны, зная массу жидкости и число Авогадро, можно узнать, сколько во всем слое содержится молекул, и, разделив на это число площадь, занимаемую жидкостью, можно определить площадь поперечного сечения одной молекулы. Такие измерения были произведены Ленгмюром для целого ряда органических жидкостей, при чем оказалось, что длина их молекул измеряется стомиллионными долями сантиметра.

РАСТЕКАНИЕ КАПЕЛЬ ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Поверхностным натяжением обладают не одни жидкости, но также и твердые тела. Это следует из того, что твердые тела также состоят из молекул, которые притягивают друг друга, так как, если бы этого притяжения не существовало, твердые

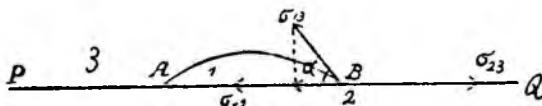


Рис. 49.

тела должны были бы рассыпаться на отдельные молекулы. Результатом же действия молекулярных сил должно быть, как и в случае жидкостей, поверхностное натяжение.

Вследствие стремления твердых тел сохранять свою форму, их поверхностное натяжение нельзя обнаружить непосредственными опытами в роде опыта Плато, однако, это поверхностное натяжение можно обнаружить косвенным путем, если наблюдать растекание капель жидкости по поверхности твердого тела. Пусть на рис. 49, аналогичном рис. 47, капля AB жидкости 1 лежит на границе PQ твердого тела 2 и газа или жидкости 3. Так же, как и на рис. 47, поверхностное натяжение на

границе 2—3 σ_{23} стремится растянуть каплю вдоль этой границы; наоборот, поверхностное натяжение капли на границе 1—2 с твердым телом σ_{12} стремится стянуть каплю к ее центру. Поверхностное натяжение на третьей границе σ_{13} направлено, как и на рис. 47, по касательной к поверхности капли в точке B . Пусть эта касательная образует с поверхностью PQ твердого тела угол α , так называемый *краевой угол*; если этот угол, как показано на рис. 49, является острым, то проекция силы σ_{13} на плоскость PQ , равная $\sigma_{13} \cos \alpha$, совпадает по направлению с σ_{12} , и действие обеих сил складывается. Отсюда следует, что для равновесия капли на твердой поверхности требуется равенство сил:

$$\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \alpha = \sigma_{23} \quad (34).$$

Если угол α тупой, как показано на рис. 50, то в этом случае член $\sigma_{13} \cos \alpha$ является отрицательным.

Если равенство (34) не соблюдено, то возможны два случая: первый из них будет тогда, когда правая часть равенства, т.-е. сила σ_{23} , больше левой части. В этом случае сила σ_{23} растягивает каплю во все стороны по направлению от центра; при этом капля делается все более плоской, и угол α на рис. 49 уменьшается, а $\cos \alpha$ увеличивается, т.-е. увеличивается проекция силы σ_{13} на плоскость PQ . Может случиться, что $\cos \alpha$ увеличится настолько, что левая часть равенства сделается равной σ_{23} ; тогда при таком растянутом положении капли наступит равновесие, при чем капля будет иметь вид, показанный на рис. 49. Если же величина σ_{23} настолько велика по сравнению с остальными членами равенства (34), что даже при $\cos \alpha = 1$ оказывается больше левой части, т.-е. если

$$\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13} \quad (35a),$$

то равновесия капли быть не может, и капля растягивается в жидкую пленку, покрывающую поверхность PQ . Этот случай наблюдается на капле спирта, или воды, растекающейся по стеклу.

Если левая часть равенства (34) оказывается больше σ_{23} , то силы $\sigma_{12} + \sigma_{13} \cos \alpha$ стремятся стянуть каплю к ее центру. При этом угол α на рис. 49 увеличивается, а $\cos \alpha$ уменьшается, пока не будет достигнуто равновесие. При этом может случиться, что $\cos \alpha$ сделается отрицательным, и капля примет форму, изображенную на рис. 50. Поверхностное натяжение σ_{12} может быть настолько велико, что даже при $\cos \alpha = -1$ левая часть равенства (34) окажется больше правой; для этого нужно, чтобы соблюдалось неравенство:

$$\sigma_{12} - \sigma_{12} > \sigma_{23} \quad (35b).$$

В этом случае угол α должен равняться 180° , и, если бы не препятствовала этому сила тяжести, капля должна была

бы стянуться в шар. Чем меньше вес капли, тем больше она должна приближаться в этом случае к шарообразной форме. Этот случай наблюдается на каплях ртути, лежащих на поверхности стекла.

СМАЧИВАНИЕ И НЕСМАЧИВАНИЕ

Если капля жидкости на поверхности твердого тела принимает при равновесии такую форму, при которой краевой угол является острым (рис. 49), в этом случае говорят, что жидкость смачивает твердое тело. Если же краевой угол при равновесии капли тупой (рис. 50), жидкость твердого тела не смачивает. Предельным случаем смачивания является тот,



Рис. 50.

когда краевой угол $\alpha = 0$, т.-е. когда капля растягивается по поверхности в виде тонкой пленки: это есть случай абсолютного смачивания. Абсолютное несмачивание имеет место при $\alpha = 180^\circ$, т.-е. когда капля, изображенная на рис. 50, стягивается в шар, поскольку этому не препятствует сила тяжести.

Чистое стекло абсолютно смачивается водой, спиртом, бензолом и другими жидкостями и абсолютно не смачивается ртутью. Поэтому, если опустить стекло в одну из смачивающих его жидкостей и затем вынуть его, поверхность стекла оказывается покрытой пленкой жидкости. Не вполне чистое стекло смачивается водой не абсолютно.

Из предыдущего следует, что условием абсолютного смачивания является неравенство (35a):

$$\sigma_{23} > \sigma_{12} + \sigma_{13},$$

т.-е. поверхностное натяжение твердого тела должно быть больше суммы натяжений на границах капли 1 с твердым телом 2 и с газом 3. Условие абсолютного несмачивания есть неравенство (35b),

$$\sigma_{23} < \sigma_{12} - \sigma_{13},$$

которое можно написать в таком виде:

$$\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23},$$

т.-е. поверхностное натяжение на границе жидкости и твердого тела должно быть больше суммы натяжений твердого тела и

жидкости по отношению к газу. Это натяжение стремится стянуть каплю в шар и мешает ей растечься по поверхности твердого тела.

Если в дне сосуда с водой имеется узкое отверстие O (рис. 51), при чем дно сосуда и стенки отверстия покрыты парафином, то вода не вытекает из отверстия, а провешивается в отверстии в виде капли. Причина этого явления заключается в том, что парафин не смачивается водой. При вытекании воды из отверстия вода должна была бы двигаться вниз и покрыть внутренние стенки отверстия; но этому мешает поверхностное натяжение σ_{12} на границе воды и парафина, которое на рис. 50 стремится уменьшить поверхность соприкосновения капли с твердым телом и не дает капле растечься, а на рис. 51 стремится уменьшить поверхность соприкосновения между водой и парафинированным сосудом и не позволяет воде течь по стенкам отверстия; поэтому капля воды, проникшая в отверстие, не прикасается к его стенкам. Искривленная поверхность этой капли, вследствие существующего на ней поверхностного натяжения, стремится стянуться и выпрямиться, при чем производит давление вверх по закону Лапласа (33); это давление, обусловленное кривизной поверхности капли, уравновешивает давление воды, стремящейся вытечь из сосуда. Таким образом, истечение воды из отверстия, не смачиваемого водой, встречает препятствие в поверхностной пленке капли, как бы закупоривающей собой отверстие благодаря существованию на ней избытка капиллярного давления.

Если сделать дно сосуда из металлической сетки, покрытой парафином, то вода не будет вытекать сквозь сетку, так как в каждом отверстии сетки образуется закупоривающая это отверстие капля.

Если положить на поверхность воды металлическую пластинку, покрытую парафином, вазелином или каким-нибудь жиром, вообще веществом, которое не смачивается водой, то такая пластинка может плавать на поверхности воды и не тонуть. Для того, чтобы пластинка могла потонуть, ее верхняя поверхность должна покрыться водой, т.-е. должна увеличиться поверхность соприкосновения воды с пластинкой. Этому препятствует, однако, поверхностное натяжение σ_{12} , которое стремится уменьшить эту поверхность, как в случаях, показанных на рис. 50 и 51.

КАПИЛЛЯРНЫЕ ТРУБКИ

Если опустить узкую трубку T в сосуд с жидкостью, которая смачивает вещество трубки (рис. 52), то жидкость, стремясь растечься по внутренней поверхности трубки, поднимается внутри ее в виде более или менее высокого столбика, тем более



Рис. 51.

высокого, чем уже трубка. Стремление жидкости растечься по наружной поверхности трубки выражается в том, что уровень жидкости, окружающей трубку, оказывается у поверхности трубки несколько приподнятым. Это поднятие наблюдается и у стенок широкого сосуда, и у поверхности всякого твердого тела, погруженного в жидкость, если тело смачивается жидкостью.

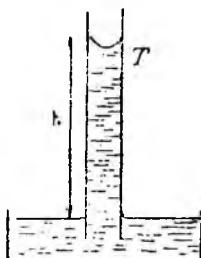


Рис. 52.

Пусть вещество трубки абсолютно смачивается жидкостью, как это всегда бывает для случая стеклянных трубок, опущенных в воду или в различные органические жидкости. В этом случае жидкость, в своем стремлении растечься по стеклу, покрывает тонким слоем всю внутреннюю поверхность трубы. Поверхность этого слоя или пленки, изображенная на рис. 53 пунктиром, замыкается внизу поверхностью уровня жидкости в трубке MM . Таким образом, вся поверхность жидкости внутри трубы имеет вид $AMMB$.

Так как на этой поверхности существует поверхностное натяжение, то поверхность стремится уменьшиться, а это может произойти только путем поднятия уровня MM , вследствие чего боковая поверхность цилиндра $AMMB$ уменьшается. Поднятие уровня продолжается до тех пор, пока сила поверхностного натяжения, стремящегося поднять уровень, не уравновесится весом поднятого внутри трубы столба жидкости.

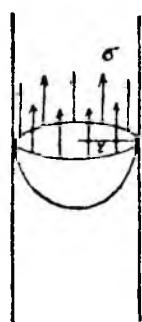


Рис. 54.

Сила поверхностного натяжения f , с которой прилипшая к внутренней поверхности пленки жидкость поднимает уровень жидкости в трубке, приложена по всей окружности уровня (рис. 54). Если поверхностное натяжение данной жидкости, рассчитанное, как всегда, на единицу длины, есть σ , а радиус трубы есть r , то сила f , действующая на всю окружность уровня жидкости $2\pi r$, равна

$$f = 2\pi r\sigma.$$

Эта сила уравновешивает вес столбика жидкости высоты h (рис. 52). Объем этого столбика равен $\pi r^2 h$, а если плотность жидкости равна d , то масса столбика равняется $\pi r^2 h d$, следовательно, вес f' его есть

$$f' = \pi r^2 h d g,$$

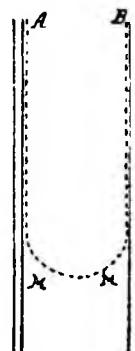


Рис. 53.

где g — ускорение силы тяжести. Для равновесия жидкости необходимо условие

$$f' = f,$$

или

$$\pi r^2 h d g = 2 \pi r \sigma,$$

откуда высота поднятия h жидкости в трубке выражается так:

$$h = \frac{2\sigma}{grd} \quad (36).$$

Эта формула показывает, что высота поднятия обратно пропорциональна радиусу трубы. Чтобы получить на опыте заметное поднятие жидкости h , необходимо брать трубку достаточно узкую. Обычно берутся трубы с радиусами, измеряемыми в десятых долях миллиметра, иногда до 1 — 1,5 миллиметра. Такие трубы вследствие их сходства с волосом (*capillus*), правда, сходства довольно отдаленного, называются капиллярными трубками, а самое свойство жидкостей подниматься в узких трубках называется капиллярностью. Так как это свойство жидкостей связано с поверхностным натяжением, то и все вообще явления, связанные с поверхностным натяжением, называются в широком смысле капиллярными явлениями.

Из формулы (36) можно определить величину поверхностного натяжения жидкости:

$$\sigma = \frac{grdh}{2}.$$

Один из наиболее употребительных на практике способов определения величины σ заключается в вычислении этой величины по приведенной формуле после того, как была измерена высота поднятия жидкости h в капиллярной трубке радиуса r .

Уровень жидкости, поднявшейся в капиллярной трубке (рис. 54), имеет вогнутую форму; такой искривленный уровень жидкости называется мениском. Если, как мы предполагали, жидкость абсолютно смачивает трубку, и внутренняя поверхность трубы покрыта жидкой пленкой, то края мениска должны непрерывно переходить в эту жидкую пленку, как показано пунктиром на рис. 53. В этом случае мениск должен иметь форму полушара с радиусом r , где r есть радиус трубы. Если капиллярное давление на плоском уровне жидкости в широком сосуде (рис. 52) есть K , то на поверхности мениска в трубке капиллярное давление P равно, по формуле (32),

$$P = K + p,$$

где p —добавочное давление, обусловленное кривизной поверхности и определяемое по формуле Лапласа (33). В рассматриваемом случае радиусы кривизны полушарообразного мениска,

$$R_1 = R_2 = -r,$$

где r —радиус трубы; знак—берется потому, что поверхность вогнутая, и поэтому центр кривизны всех нормальных сечений лежит на внешней нормали (см. точку M_2 на рис. 37). Отсюда избыток давления p на поверхности жидкости в трубке отрицателен и равен, по формуле (33),

$$p = -\frac{2\sigma}{r}.$$

Следовательно, давление на поверхности жидкости в трубке меньше, чем давление на плоской поверхности в широком сосуде на величину p . Для равновесия же необходимо, чтобы давление внутри трубы на уровне жидкости в широком сосуде (показанном на рис. 52 пунктиром) было в обоих сосудах одинаково. Поэтому недостаток давления p на поверхности жидкости должен уравновешиваться давлением поднятого столба жидкости, равном gdh . Отсюда получается условие равновесия:

$$gdh = \frac{2\sigma}{r},$$

из которого можно вновь получить формулу (36).

Для наблюдения поднятия жидкостей в капилляр-

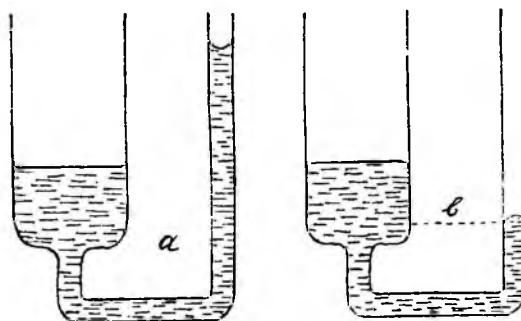


Рис. 55.

ных трубках удобно сообщать трубку с широким сосудом так, как это показано на рис. 55 a . Если налить в такие сообщающиеся сосуды жидкость, не смачивающую вещества сосудов, т.-е. стекла, то можно видеть, что жидкость стоит в капиллярной трубке ниже, чем в широком сосуде (рис. 55 b). Причина этого заключается в том, что не смачивающая жидкость (например, ртуть в стеклянной трубке) стремится уменьшить поверхность своего соприкосновения со стенками трубы, как мы это видели на капле, изображенной на рис. 50. В обоих случаях сила, заставляющая жидкость двигаться, есть ее поверхностное натяжение σ_{12} на границе с твердым телом. Это стремление уменьшить поверхность соприкосновения со стенками сосудов заставляет не смачивающую жидкость опускаться около стенок,

как в узком, так и в широком сосуде; краевой угол (см. рис. 50) должен равняться 180° , и в этом случае мениск в капиллярной трубке должен иметь форму выпуклого полушара с радиусом r , равным радиусу трубы. Избыток капиллярного давления на таком мениске, вычисляемый по формуле Лапласа (33), равен

$$p = \frac{2\sigma}{r},$$

и этот избыток уравновешивается гидростатическим давлением столба жидкости в широком сосуде, высота которого над мениском равна h . Так как это гидростатическое давление равняется gdh , то, приравняв его избытку капиллярного давления p , мы получаем для капиллярного понижения (депрессии) несмачивающей жидкости ту же формулу (36), какую имели и для повышения жидкости смачивающей. Этой формулой можно пользоваться, следовательно, и для измерения поверхностного натяжения несмачивающей жидкости.

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ МЕНИСКА

Возьмем два сообщающихся сосуда, один из которых имеет вид капиллярной трубы, как мы это имели на рис. 55. При этом пусть широкий сосуд будет выше капиллярной трубы. Тогда, увеличивая количество налитой в сосуды жидкости, мы

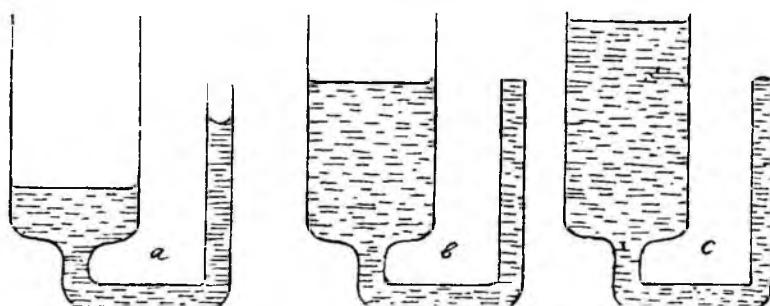


Рис. 56.

можем заставить края мениска в капиллярной трубке дойти до конца трубы, как это показано на рис. 56a). Чем выше уровень в широком сосуде, тем меньше разность высоты жидкости в сосудах, тем меньше, следовательно, избыток давления столба жидкости в капиллярной трубке. Но так как этот избыток уравновешивается недостатком капиллярного давления на вогнутом мениске, то чем выше уровень в широком сосуде, тем мениск на конце капиллярной трубы должен быть меньше искривлен, чтобы уменьшение капиллярного давления по

формуле Лапласа (33) все время было равно уменьшающейся разнице гидростатического давления в трубках.

Когда уровень в широком сосуде будет стоять на высоте конца капиллярной трубы (рис. 56 b), разность гидростатических давлений в обоих сосудах сделается равной нулю, а поэтому и разность капиллярных давлений должна быть равна нулю: как в широком, так и в узком сосудах уровень должен быть плоским.

Если налить в широкий сосуд еще больше жидкости, так, чтобы уровень ее стоял выше конца капиллярной трубы (рис. 56 c), жидкость будет выдавливаться из последней, и мениск примет выпуклую форму. Теперь избыток гидростатического давления в широком сосуде уравновешивается избытком капиллярного давления на выпуклой поверхности мениска.

ОБРАЗОВАНИЕ КАПЛИ НА КОНЦЕ ТРУБКИ

Для измерения поверхностного натяжения жидкостей можно пользоваться не только измерением высоты их уровня в капиллярных трубках, но также и многими другими способами. Один из этих способов основан на образовании капель на

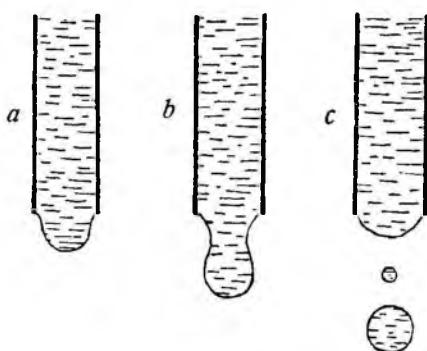


Рис. 57.

конце трубы с жидкостью. Пусть из трубы жидкость вытекает очень медленно. Тогда на конце трубы образуется и постепенно увеличивается капля, изображенная на рис. 57 a . Поверхностное натяжение капли не позволяет жидкости сразу выльться из трубы, так как, вследствие кривизны поверхности капли, на последней получается избыток капиллярного давления, направленный

внутрь жидкости. Так же, как и в случае свободно плавающей капли, изображенной на рис. 48, поверхностный слой жидкости можно сравнить с упругой перепонкой, которая растягивается весом жидкости, постепенно поступающей из трубы внутрь капли. Растягивающаяся поверхность капли получает сужение, или шейку рис. 57 b , так же, как мы имели на рис. 48. Сужение потом разрывается, и нижняя часть жидкости отрывается в виде падающей капли (рис. 57 c), а из сужения образуется спутник или шарик Плато.

В момент отрыва падающей капли вес ее делается равным силе поверхностного натяжения, удерживавшей ранее каплю от падения и действовавшей вдоль окружности шейки

в момент отрываания. Если радиус сечения шейки есть r , то длина окружности ее равна $2\pi r$, и сила f , удерживающая каплю от падения, равна

$$f = 2\pi r \sigma,$$

где σ —поверхностное натяжение жидкости. В момент отрываания f равно весу капли, и поэтому последняя формула дает возможность измерить σ . Для более точного измерения веса капли f часто заставляют падать не одну, а много капель, взвешивают получившуюся из них жидкость и делят ее вес на число капель. Радиус шейки r можно измерить при помощи горизонтального микроскопа. При менее точных измерениях можно считать r приблизительно равным радиусу трубки. Приспособленный для такого измерения σ прибор называется сталагмометром.

Процесс отрываания капли в воздухе происходит чрезвычайно быстро. Если желательно наблюдать все подробности этого процесса, оказывается удобным заставлять капли образовываться не в воздухе, а в другой жидкости, немного меньшего удельного веса. Тогда действие тяжести на каплю будет ослаблено, и за всеми фазами образования и отрываания капли можно следить с большим удобством. Для таких опытов можно, например, образовывать капли анилина в воде или капли воды в керосине.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ ЖИДКОСТЕЙ

На поверхности всякой жидкости существует поверхностное натяжение, благодаря которому поверхность всегда находится как бы в натянутом состоянии. Вследствие этого поверхность жидкости обладает некоторым запасом энергии, который можно сравнить с потенциальной энергией натянутой упругой перепонки. Энергия поверхности жидкости превращается в механическую работу, когда, например, жидкость поднимается в капиллярной трубке, или когда жидкость растягивает каплю другой жидкости по своей поверхности (рис. 47).

Поверхностное натяжение всегда стремится уменьшить поверхность жидкости. Поэтому, если мы увеличиваем поверхность жидкости, мы совершаем работу против силы поверхностного натяжения, и эта работа превращается в энергию увеличивающейся поверхности. Наоборот, когда поверхность жидкости уменьшается под действием поверхностного натяжения, последнее производит работу насчет энергии уменьшающейся поверхности, и эта работа или затрачивается на движение жидкости, или может превратиться в другие виды энергии.

Чтобы вычислить величину энергии, приходящуюся на данную величину поверхности жидкости, мы будем исходить из того положения, что энергия поверхности, как и всякая энергия, равна той работе, которую необходимо затратить, чтобы

сообщить телу эту энергию. В рассматриваемом нами случае работа затрачивается на растягивание поверхности жидкости, так как каждый вновь образовавшийся благодаря этому растяжению новый участок поверхности содержит в себе определенное количество энергии, появившейся на счет работы растяжения.

Произведем вычисление поверхностной энергии на следующем простом примере. Пусть у нас имеется прямоугольная рамка, представленная на рис. 58, три стороны которой образованы одним куском согнутой проволоки $ABCD$, а четвертая сторона MN представляет собой подвижную проволоку, концы которой могут скользить вдоль AB и CD вверх и вниз. На проволочном прямоугольнике $MBCN$ натянута мыльная пленка. Если проволоку MN не удерживать внешними силами, поверхностное натяжение пленки должно стянуть последнюю так, что проволока MN вплотную подойдет к стороне рамки BC . Приложим теперь к проволоке MN силу f по направлению, перпендикулярному MN ; пусть величина этой силы равна силе поверхностного натяжения, стремящегося приблизить проволоку MN к BC , так что сила f может преодолеть поверхностное натяжение и растянуть пленку $MBCN$ на определенную длину $BM = CN$. Пусть на каждую единицу длины проволоки MN действует поверхностное

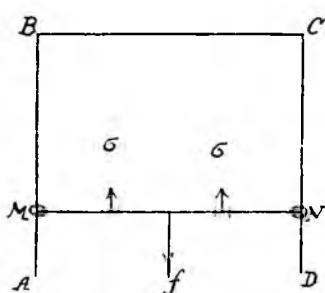


Рис. 58.

натяжение σ , направленное перпендикулярно к проволоке. Тогда на всю длину MN проволоки действует сила $2\sigma MN$; множитель 2 следует написать потому, что у пленки $MBCN$ две поверхности—передняя и задняя, и на каждой из них действует поверхностное натяжение σ . Если сила f , вытягивающая пленку, как раз преодолевает силу поверхностного натяжения, должно существовать равенство:

$$f = 2\sigma MN.$$

При растяжении плецами на длину BM совершается работа W , равная произведению силы f на путь BM :

$$W = 2\sigma MN \cdot BM = \sigma \cdot 2 \cdot MN \cdot BM.$$

Но произведение $MN \cdot BM$ есть площадь прямоугольника $MBCN$, а удвоение произведения $2 MN \cdot BM$ есть сумма обеих поверхностей пленки. Это и есть величина той поверхности жидкости, которую мы получили путем растяжения. Обозначим эту величину поверхности через S . Тогда выражение работы растяжения получает такой вид:

$$W = \sigma S \quad (37).$$

Полученная нами формула дает нам величину работы, необходимой для образования поверхности жидкости S ; следовательно, величина W и есть величина поверхностной энергии, заключающейся в поверхности S . Формула (37) применима не к одному только случаю мыльной пленки, но к произвольной поверхности жидкости; эта формула показывает, что поверхностная энергия жидкости пропорциональна ее поверхности. Величину σ можно рассматривать, как поверхностную энергию единицы поверхности.

Однако, величина W не равна всей энергии поверхности жидкости, т.-е. не равна всей той энергии, которая затрачивается на образование поверхности S . Если мы будем растягивать пленку адиабатно, т.-е. не подводя к ней теплоты извне, то оказывается, что пленка охлаждается, так как увеличение поверхности жидкости требует затраты не только механической работы, но также и теплоты, и если теплота не сообщается пленке извне, то она черпается из самой пленки. Поэтому, если мы желаем растяжение пленки производить изотермически, т.-е. при постоянной температуре, мы должны сообщать ей некоторое количество теплоты. Эта теплота в сумме с механической работой W и равна полной энергии, затраченной на растяжение пленки, т.-е. энергии поверхности жидкости S .

Таким образом, поверхностная энергия жидкости W есть та часть энергии поверхности, которая равна изотермической работе растяжения и представляет собой полную энергию поверхности за вычетом затраченной на растяжение теплоты. Если пленка будет снова уменьшаться до того момента, когда проволока MN подойдет вплотную к BC , энергия поверхности жидкости S превратится полностью в работу, полностью в теплоту, т.-е. пленка нагреется. Полученная работа выражается величиной W по формуле (37), если σ будет оставаться постоянным, т.-е. если температура будет поддерживаться постоянно. Для этого выделяющаяся теплота должна уводиться из пленки.

Та часть энергии всякого тела, которая превращается в работу при изотермическом изменении состояния тела, называется свободной энергией. Следовательно, поверхностная энергия W , определяемая формулой (37), есть свободная энергия поверхности жидкости, т.-е. та часть ее полной энергии, которая превращается в работу при сокращении поверхности на величину S , но не превращается в теплоту.

УСЛОВИЕ РАВНОВЕСИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Для того, чтобы какая-нибудь система тел, имеющая постоянную температуру и занимающая постоянный объем, находилась в устойчивом равновесии, необходимо, чтобы свободная энергия этой системы имела наименьшую величину. Поэтому всякие изменения в такой системе протекают в том

направлении, чтобы ее свободная энергия уменьшалась. Этот закон есть следствие того общего закона природы, который называется вторым законом термодинамики, и который будет нами рассмотрен ниже.

Для примера рассмотрим механическую систему, т.-е. такую систему тел, в которой единственным процессом может быть движение этих тел. Пусть груз веса p поднят над некоторым уровнем на высоту h . Тогда его потенциальная энергия равна, как известно,

$$W = p \cdot h.$$

Эта энергия равна той работе, которую может совершить груз, падая с высоты h . Так как во время падения груза ни сам груз, ни окружающие его тела не нагреваются, то работа, которую груз совершает при изотермическом изменении его состояния, т.-е. W , — есть свободная энергия груза. Таким образом, в чисто механических системах, где происходит движение, но где не выделяется и не поглощается теплота, свободная энергия равна потенциальной энергии системы.

Пусть шар S лежит внутри шарообразной чаши AB , как показано на рис. 59. Будем считать высоту его центра тяжести от некоторого уровня MN . Тогда в положении S шар не мо-

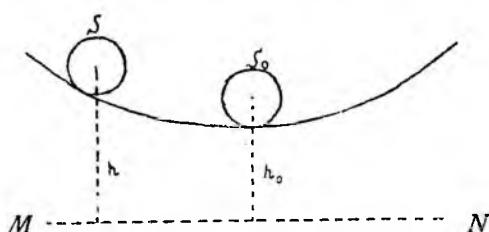


Рис. 59.

жет быть в равновесии, так как под действием тяжести шар должен скатываться к наиболее низкому положению S_0 , и его потенциальная энергия должна превращаться в кинетическую. Равновесие возможно только тогда, когда вся та часть потенциальной

энергии, которая может превратиться в кинетическую, уже будет израсходована, т.-е. когда шар будет занимать самое низкое из всех возможных положений S_0 , при котором его потенциальная энергия имеет наименьшее значение, так как в выражении энергии

$$W = p \cdot h$$

вес шара p постоянен, а высота его h в положении S_0 имеет наименьшую величину h_0 . Подобным же образом всякая механическая система должна быть в устойчивом равновесии, когда ее потенциальная, т.-е. свободная энергия имеет наименьшую величину. Если обобщить это положение для систем какого угодно рода, где, кроме движений, могут происходить и тепловые явления, и явления химические, электрические и т. д.,

мы и получим высказанный нами общий закон, по которому во всякой системе, находящейся при постоянной температуре и занимающей постоянный объем, устойчивое равновесие требует наименьшей величины свободной энергии.

Если мы применим этот закон к равновесию жидкостей под действием поверхностного натяжения, то мы получаем тот результат, что для равновесия жидкости требуется наименьшая величина ее поверхностной энергии W , определяемой формулой (37):

$$W = \sigma S.$$

Если мы имеем жидкость с определенной постоянной величиной поверхностного натяжения σ , то наименьшая величина W может осуществляться только при наименьшем значении S . Отсюда следует, что равновесие всякой однородной жидкости может быть только при наименьшей величине ее поверхности. Иллюстрацию этого закона мы видели на опыте Плато и на других явлениях, где жидкость всегда стремится принять наименьшую поверхность.

Возьмем другой пример, где S будет постоянно, а σ может изменяться. Рассмотрим случай, изображенный на рис. 28, где поверхность чистой воды S'' растягивает поверхность воды S' , у которой поверхностное натяжение уменьшено примесью эфира. Тогда общая поверхность воды в сосуде

$$S = S' + S''$$

остается неизменной, величина же поверхностной энергии выражается суммой

$$W = \sigma' S' + \sigma'' S'',$$

где σ' и σ'' — поверхностные натяжения на участках поверхности S' и S'' , при чем

$$\sigma' < \sigma''.$$

Преобразуем выражение поверхностной энергии:

$$W = \sigma' S' + \sigma'' (S - S') = \sigma' S' + \sigma'' S - \sigma'' S' = \sigma'' S - (\sigma'' - \sigma') S'.$$

Член $\sigma'' S$ представляет собой постоянную величину, так как общая поверхность жидкости S постоянна, а поверхностное натяжение чистой воды σ'' есть также величина постоянная. Далее разность $\sigma'' - \sigma'$ положительна, следовательно, из постоянной величины $\sigma'' S$ вычитается некоторая положительная величина $(\sigma'' - \sigma') S'$. Отсюда следует, что наименьшая величина W будет достигнута при наибольшей величине S' , а это произойдет тогда, когда раствор эфира с поверхностным натяжением σ' , занимающий поверхность S' , покроет всю поверхность S жидкости в сосуде.

АДСОРПЦИЯ РАСТВОРЕНИХ ТЕЛ

Пусть мы имеем чистую жидкость, например, воду, налитую в сосуд. Растворим в воде какое-нибудь вещество, понижающее поверхностное натяжение, например, мыло или белок. Чем больше растворено в воде такого так называемого поверхно-активного вещества, тем меньше поверхностное натяжение воды. Равновесие в таком растворе должно, как мы видели выше, установиться тогда, когда поверхностная энергия

$$W = \sigma S$$

будет равняться наименьшей величине. В рассматриваемом случае поверхность жидкости S постоянна, следовательно, к наименьшей величине должна стремиться величина σ . Отсюда следует, что поверхностно-активное вещество в случае равновесия раствора не должно быть распределено равномерно по всей массе раствора; его концентрация у поверхности должна быть больше, чем внутри жидкости; растворенное вещество должно сгущаться около поверхности, чтобы как можно сильнее понизить поверхностное натяжение σ . Равновесие будет достигнуто тогда, когда количество скопляющихся у поверхности молекул растворенного вещества будет равно количеству молекул, уходящих с поверхности внутрь жидкости вследствие диффузии. Такое увеличение концентрации растворенных тел, понижающих поверхностное натяжение у поверхности жидкости, действительно наблюдается на опыте и носит название адсорпции. Если растворенное вещество увеличивает поверхностное натяжение жидкости, то стремление жидкости к наименьшей поверхностной энергии заставляет это вещество уходить от поверхности внутрь жидкости, чтобы поверхностное натяжение последней повыпалось по возможности мало. Это последнее явление называется отрицательной адсорпцией.

Явлением положительной адсорпции может быть объяснена устойчивость пены и вообще всякого рода жидкых пленок. Как было сказано выше, способностью к образованию пленок и пузырей обладают жидкости с малым поверхностным натяжением. Чтобы пленка была устойчива, необходимо то условие, чтобы жидкость обладала малым поверхностным натяжением не сама по себе, а вследствие растворения в ней поверхностно-активного вещества, каким является, например, раствор мыла в воде. Тогда вследствие адсорпции у обеих поверхностей пленки образуются слои с большей концентрацией мыла, чем внутри пленки. Пусть в каком-нибудь месте пленка начнет разрываться; тогда в этом месте разорвется прежде всего наружный слой, и обнажится более глубокая часть пленки, в которой концентрация мыла меньше, чем на поверхности. В открываемом таким образом углублении пленки, вследствие

меньшей концентрации мыла, будет существовать большее поверхностное натяжение, чем на окружающей неповрежденной поверхности, и поэтому образовавшееся углубление сейчас же должно затянуться.

Адсорпция растворенных тел может происходить не только на свободной поверхности жидкости, но также и на поверхности соприкосновения двух жидкостей или на поверхности жидкости и твердого тела, так как на всех этих поверхностях существует поверхностное натяжение; для адсорпции необходимо только, чтобы растворенное вещество понижало поверхностное натяжение на данной поверхности. Примером может служить адсорпция растворенных тел на поверхности угля. Для того, чтобы адсорпция была как можно больше, необходимо, чтобы поверхность угля была по возможности велика, и поэтому в воду насыпается уголь в мелко-истолченном виде. Этим приемом можно пользоваться, чтобы очищать воду от растворенных в ней примесей. При фильтрации воды сквозь мелко-раздробленное твердое вещество, например, через уголь, вода очищается не только благодаря механическому задерживанию взвешенных в ней частиц, но также и благодаря выделению из нее растворенных веществ путем адсорпции. Явления адсорпции играют большую роль при окраске волокнистых веществ, а также и в различных биологических процессах.

УПРУГОСТЬ ЖИДКИХ ПЛЕНОК

При растяжении резиновой перепонки, чем больше мы растягиваем перепонку, тем больше увеличиваются стягивающие ее упругие силы; и поэтому тем большую внешнюю силу мы должны приложить к перепонке, чем больше мы желаем ее растянуть. Когда сила упругости при растяжении делается равной внешней растягивающей силе, наступает равновесие. При растяжении поверхности жидкости дело обстоит совершенно иначе. В чистой жидкости величина поверхностного натяжения не зависит от величины поверхности, следовательно, не увеличивается при растяжении; поэтому, если растягивающая сила хотя бы на бесконечно малую величину превышает силы поверхностного натяжения, она может растянуть поверхность жидкости как угодно далеко, и равновесие этих двух сил не будет достигнуто.

В случае жидкой пленки, представленном на рис. 58, если бы такую пленку можно было осуществить из чистой жидкости, равновесие возможно только в том случае, если приложенная к подвижной проволоке внешняя сила f в точности уравновешивается силами поверхностного натяжения. Такое равновесие было бы неустойчиво, так как при малейшем неравенстве сил (например, вследствие изменения температуры) равновесие было бы нарушено и не могло бы восстановиться,

так как величины сил, действующих на проволоку, все время остаются неизменными при увеличении или уменьшении поверхности жидкости.

Мы видели, однако, что устойчивые пленки не получаются из чистой жидкости, но только из такой жидкости, которая содержит в растворе поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностное натяжение. Такая пленка под действием внешней силы f будет в устойчивом равновесии. Действительно, увеличение силы f должно вызвать растяжение пленки, т.-е. увеличение ее поверхности. При этом на вновь образующихся участках поверхности будет происходить адсорпция растворенного вещества, т.-е. вещество будет уходить из внутренних слоев пленки на ее поверхность. От этого будет уменьшаться содержание растворенного вещества в жидкости, что в свою очередь должно уменьшить количество адсорбированного вещества на всей поверхности пленки, так как между этим количеством и содержанием вещества внутри жидкости должно существовать равновесие: чем меньше концентрация вещества в массе жидкости, тем меньше его адсорбируется и на поверхности. Таким образом, при растяжении пленки с ее поверхности уходит часть вещества, понижающего поверхностное натяжение, следовательно, поверхностное натяжение пленки должно увеличиваться. Если мы увеличиваем растягивающую силу, то увеличивается поверхность пленки, а, следовательно, и поверхностное натяжение ее возрастает до тех пор, пока не уравновесит внешнюю силу. Отсюда следует, что устойчивое равновесие, невозможное у пленок из чистой жидкости, возможно у пленок из растворов поверхностно-активных веществ.

КОНТАКТНЫЕ ДВИЖЕНИЯ

Поверхностная энергия жидкостей и твердых тел может превращаться в энергию движения; примеры такого рода движения мы видели на растекании капель по жидкой или твердой поверхности. Движения, вызванные поверхностным натяжением, бывают довольно разнообразны и носят название контактных движений.

Среди множества интересных примеров в этой области укажем только на некоторые.

Пусть капля жидкости S (рис. 60а) плавает внутри другой жидкости, как мы видели это в опыте Плато. Пусть

на эту каплю направляется струя третьей жидкости, которая уменьшает поверхностное натяжение на границе капли и окружающей среды. Эта струя представлена на рис. 60а в виде стрелки A . Как только струя достигает капли в точке O ,

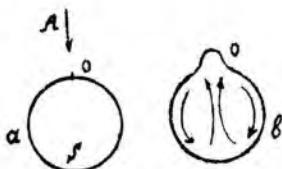


Рис. 60.

поверхностное натяжение в этом месте уменьшается, и остальная часть поверхности капли, обладающая большим поверхностным натяжением, оттягивает жидкость от O по всем направлениям, так что получаются потоки жидкости вдоль поверхности, показанные на рис. 60б стрелками, направленными вниз. Эти потоки, встретившись внизу капли, складываются в один общий поток, направленный вверх, вследствие чего на верху капли в точке O поверхность капли вытягивается наружу, образуя выступ, или псевдоподий. Образование этого выступа объясняется также еще тем, что, вследствие уменьшения поверхностного натяжения около точки O , в этом месте уменьшается и капиллярное давление; поэтому остальная часть поверхности капли, где капиллярное давление больше, выдавливает жидкость изнутри капли по направлению к точке O . Далее, потоки, текущие вдоль поверхности капли от точки O к ее противоположному полюсу, действуют подобно веслам лодки и заставляют каплю передвигаться вверх, т.-е. навстречу потоку поверхностно-активной жидкости A . Подобный опыт можно производить с каплей анилина, плавающей в растворе соли, если направлять на каплю струю водного раствора винного спирта. Можно также уравновесить в растворе соли каплю миндального масла или рыбьего жира, к которой для увеличения удельного веса примешан хлороформ. Если направить на такую каплю раствор соды, то последняя реагирует с содержащимися в веществе капли жирными кислотами; образовавшееся мыло уменьшает поверхностное натяжение капли и вызывает образование псевдоподия и движение капли навстречу потоку жидкости.

Описанное явление интересно в том отношении, что позволяет объяснить хемотропизм у простейших организмов, т.-е. движение организмов под влиянием раздражающих их веществ. К подобного рода явлениям относится и фагоцитоз, наблюдаемый в белых кровяных тельцах животных, когда кровяные тельца движутся навстречу ядовитым веществам, выделяемым бактериями, и затем поедают этих последних.

Если поместить каплю анилина в раствор спирта, спирт путем растворения проникает (диффундирует) внутрь капли, уменьшая поверхностное натяжение анилина. Если бы растворение спирта в анилине происходило со всех сторон капли одинаково быстро, никаких контактных движений не происходило бы. На самом деле растворение, вследствие различных случайных причин, происходит на поверхности капли неравномерно, вследствие чего в капле образуются потоки, подобные описанным выше; эти потоки заставляют каплю двигаться и изменяют ее форму, вследствие чего неравномерность растворения спирта еще более увеличивается. Движение такой капли чрезвычайно напоминает движение амебы и по тем потокам, которые наблюдаются внутри капли, и по образованию

псевдоподий. Контактные движения под действием спирта можно наблюдать не только на анилине, но также на гвяжоле, бензальдегиде, гвоздичном масле и вообще на жидкостях, в которых растворение спирта уменьшает поверхностное натяжение.

Из описанных примеров видно, что контактные движения представляют интерес для физиологии, как некоторый исходный пункт для возможного объяснения движения живых организмов.

ЭЛЕКТРО-КАПИЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Известно, что металлы, помещенные в раствор электролита (кислоты, щелочи, соли), приобретают электрический заряд. Этот заряд уменьшает поверхностное натяжение на границе металла и раствора, так как поверхностное натяжение стремится уменьшить поверхность металла, а электрический заряд стремится поверхность увеличить вследствие взаимного отталкивания между частями одного и того же заряда. Если поместить каплю ртути на часовое стекло (рис. 61), то, с одной

стороны, поверхностное натяжение стремится каплю стянуть в шар, с другой стороны, сила тяжести заставляет каплю растекаться; в результате действия обеих сил получается некоторая форма равновесия капли, показанная на рисунке.



Рис. 61.

Если налить на часовое стекло сверху капли раствора азотной кислоты, капля заряжается, и ее поверхностное натяжение уменьшается, вследствие чего капля немного больше расплывается по стеклу. Если прикоснуться к капле сбоку железной проволокой, как показано на рисунке, образуется гальваническая цепь из железа, ртути и раствора,—в цепи получается электрический ток такого направления, что он разряжает каплю. В результате этого поверхностное натяжение капли увеличивается, вследствие чего капля стягивается к своему центру. При этом край капли отстает от проволоки, ток прекращается, и капля заряжается вновь. От заряда вновь уменьшается ее поверхностное натяжение, капля снова несколько растекается, касается проволоки и опять разряжается. В окончательном результате получается непрерывная пульсация капли.

Если ртутный мениск в капиллярной трубке (рис. 55б) со-прикасается с раствором электролита, то изменение заряда поверхности изменяет поверхностное натяжение мениска. Вследствие связанного с изменением давления

на поверхности по формуле Лапласа (33), мениск испытывает при изменении заряда вертикальное перемещение. На этом явлении основано устройство прибора для измерения электрического потенциала—капиллярного электрометра Липпмана.

Изменение поверхностного натяжения жидкости при соприкосновении с растворами электролитов может происходить под влиянием адсорпции на поверхности ионов, изменяющих поверхностное натяжение.

VII. ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА

ИСПАРЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Если жидкость находится в открытом сосуде, она постепенно испаряется, т.-е. переходит в газообразное состояние. Испарение происходит при всякой температуре, но при данной температуре различные жидкости испаряются не одинаково скоро. Явление испарения объясняется тем, что, хотя средняя скорость движения молекул жидкости постоянна при данной температуре, тем не менее отдельные молекулы движутся со всевозможными скоростями, как большими, так и меньшими, чем средняя скорость. Если данная молекула находится достаточно близко к поверхности и обладает достаточной скоростью, то, подойдя к поверхности, она может преодолеть притяжение соседних молекул и вылететь вон из жидкости. Такая свободно летающая молекула будет уже молекулой пара. Так как достаточно быстро движущиеся молекулы встречаются в жидкости при всех температурах, то и испарение должно происходить при всякой температуре.

Чем выше температура, тем быстрее движутся молекулы жидкости; чем выше температура, тем больше находится в жидкости достаточно быстро движущихся молекул, способных вырваться из притяжения соседних молекул и вылететь из поверхности жидкости. Отсюда следует, что скорость испарения жидкости увеличивается по мере повышения температуры.

СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ

Во время испарения жидкости вылетающие из нее молекулы разрывают те связи, которые удерживали их внутри жидкости, т.-е. совершают работу против удерживавших их сил молекулярного притяжения. На эту работу требуется затрата энергии. Каждая молекула, вылетающая из жидкости, испытывает замедление своего полета со стороны удерживающих ее молекулярных сил и, следовательно, тратит на работу против этих сил часть своей кинетической энергии.

Во время испарения жидкости из нее вылетают более быстро движущиеся молекулы, а более медленно движущиеся остаются. Отсюда получается то, что средняя скорость остающихся

молекул во время испарения жидкости все время уменьшается, т.-е. жидкость охлаждается. Чтобы поддерживать движение молекул с прежней скоростью, необходимо жидкость нагревать, т.-е. сообщать молекулам ее ту кинетическую энергию, которую они должны затрачивать при испарении жидкости. Если то количество тепловой энергии, которое мы вводим в жидкость, как раз уравновешивает потерю кинетической энергии молекул при испарении, температура жидкости остается постоянной. Это количество теплоты затрачивается в данном случае исключительно на работу испарения и называется скрытой теплотой испарения, как так в результате введения в жидкость этой теплоты температура жидкости не повышается. Если же вводится нами в жидкость количество теплоты меньше, чем требуемая скрытая теплота испарения, т.-е. недостаточна для пополнения убыли кинетической энергии молекул при испарении, жидкость должна охлаждаться: наоборот, при избытке теплоты, сообщаемой жидкости, только часть этой теплоты расходуется на работу испарения, остающаяся же часть идет на повышение температуры жидкости.

Когда же пар снова сгущается в жидкость, его молекулы приближаются друг к другу. При этом силы молекулярного притяжения вызывают ускорение приближающихся друг к другу молекул; кинетическая энергия последних возрастает, т.-е. получается нагревание. Таким образом, при обратном сгущении пара в жидкость вновь выделяется та тепловая энергия, которая была затрачена на образование пара, т.-е. вновь выделяется скрытая теплота испарения.

КИПЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Пусть жидкость нагревается в открытом сосуде, и температура ее постоянно повышается. Тогда часть затрачиваемой теплоты расходуется на скрытую теплоту испарения, остальная же часть повышает температуру жидкости, т.-е. заставляет более быстро двигаться ее молекулы. По мере повышения температуры испарение происходит все в более сильной степени, пока жидкость не закипит. Кипение жидкости характеризуется тем, что жидкость испаряется не только с поверхности, но и во всей своей массе; внутри жидкости образуются пузырьки пара, которые всплывают на поверхность, лопаются, и пар из них выходит наружу.

Кипение жидкости начинается при определенной температуре, которая для каждой жидкости при данном внешнем давлении имеет постоянную величину. Эта температура кипения остается постоянной во все время кипения, пока вся жидкость не превратится в пар; это обстоятельство показывает, что во время кипения вся сообщаемая жидкости теплота тратится исключительно на работу испарения, т.-е. равна скрытой

теплоте испарения. Следующая таблица дает температуры кипения некоторых жидкостей при атмосферном давлении:

Вода	100°
Ртуть	357,2
Эфир	35
Олово	2270
Золото	около 2500
Азот	—195,7
Водород	—252,6
Гелий	—269,5

ПЕРЕГРЕВАНИЕ ЖИДКОСТИ

Кипение жидкости заключается в том, что внутри жидкости образуются пузырьки пара. Такие пузырьки возникают легче всего из пузырьков воздуха, который обычно находится в жидкости в растворенном состоянии и часто выделяется в виде мельчайших пузырьков, которые обыкновенно прилипают к стенкам сосуда. Внутри таких пузырьков и происходит испарение жидкости, вследствие чего пузырек растет, наполняясь паром, пока не всплынет на поверхность. Из одного пузырька воздуха, прилипшего к стенке сосуда, образуется много пузырьков пара, которые один за другим отрываются от пузырька воздуха и всплывают на поверхность. Таким образом, пузырьки воздуха являются теми центрами, около которых начинается кипение.

Если растворенный воздух выгнать из жидкости продолжительным кипячением и не дать, таким образом, образоваться пузырькам воздуха, можно лишить жидкость центров кипения. Такую жидкость можно перегреть, т.-е. нагреть ее выше температуры кипения при чем жидкость не закипает. Такое перегретое состояние жидкости является неустойчивым, жидкость находится как бы в напряженном состоянии, готовая закипеть при первой возможности. Вызвать кипение перегретой жидкости можно искусственно, если ввести в нее воздух. Для этой цели достаточно, например, бросить в сосуд с жидкостью кусок капиллярной трубки, один конец которой запаян; тогда из другого конца сейчас же начинают выходить пузырьки пара. Такие капилляры часто кладут в сосуд с кипящей жидкостью, чтобы предохранить жидкость от перегревания и сохранить ее температуру за время кипения постоянной. Если насыпать в перегретую воду песку, то вместе с песком попадает в воду и воздух, и кипение сразу начинается очень бурно. Как только перегретая жидкость закипает, температура ее сейчас же падает до температуры кипения.

ИЗМЕРЕНИЕ СКРЫТОЙ ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ

Для измерения скрытой теплоты испарения можно воспользоваться выделением этой теплоты при сгущении пара в жидкость. Если мы желаем измерить скрытую теплоту испарения воды при температуре кипения, пропускаем пар кипящей воды в калориметр Реньо, содержащий воду. Пусть скрытая теплота воды равна λ ; это есть то количество теплоты, которое затрачивается при превращении 1 грамма воды в пар при температуре кипения, или, что то же, то количество теплоты, которое выделяется при сгущении 1 грамма пара в воду при той же температуре. Если в нашем опыте m граммов пара, войдя в холодную воду калориметра, сгустилось в воду, тогда выделившаяся скрытая теплота равна $m\lambda$. Получившаяся таким образом вода охлаждается от температуры кипения t_2 до окончательной температуры калориметра t , при чем теряет количество теплоты $m(t_2 - t)$ (см. формулу 5). Общее количество теплоты, отданное паром, сгустившимся в воду, равное

$$m\lambda + m(t_2 - t),$$

должно равняться количеству теплоты, полученному водой калориметра и самим калориметром. Аналогично формуле (5), это равенство можно написать так:

$$m\lambda + m(t_2 - t) = M(t - t_1) + C(t - t_1) \quad (38).$$

Здесь M — первоначальная масса воды в калориметре, C — общая теплоемкость калориметра, t_1 — первоначальная температура калориметра и воды. Из полученного уравнения определяется λ , при чем масса сгустившегося пара m измеряется взвешиванием калориметра с водой до и после пропускания пара. Если испытуемая жидкость не вода, то при пропускании ее пара в калориметр необходимо избежать смешения его с водой калориметра. Поэтому при измерении λ других жидкостей их пар пропускается внутри калориметра по изогнутой трубке (змеевику), в которой пар и сгущается в жидкость. В уравнении (38) под буквой C нужно разуметь в данном случае теплоемкость не одного калориметра, но также и змеевика, а в члене $m(t_2 - t)$, представляющем охлаждение полученной из пара жидкости до температуры калориметра, вместо m необходимо поставить mc , где c — удельная теплоемкость данной жидкости.

Следующая таблица дает скрытые теплоты испарения некоторых веществ в малых калориях:

		λ
Вода	0°	589,5
»	100°	535,9
Эфир	0°	94
»	34,9°	90,45
Углекислота	30,82°	3,72

Приведенная таблица показывает, что скрытая теплота испарения убывает с повышением температуры. Она превращается в 0 при критической температуре, о которой речь будет ниже.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ОТ ДАВЛЕНИЯ

Температура кипения всех жидкостей увеличивается с увеличением внешнего давления. Эту зависимость можно обнаружить, помещая, например, сосуд с кипящей жидкостью в другой, закрытый сосуд, в котором содержится газ при различных давлениях; нагнетая или разрежая газ, можно наблюдать изменение температуры кипения жидкости. Можно заметить также изменение температуры кипения в зависимости от колебаний атмосферного давления. Следующая таблица показывает эту зависимость для воды (давление выражается в миллиметрах ртутного столба):

10 mm	11,2°
100 »	51,6°
406 » ¹	83,3°
700 »	97,7°
760 »	100,0°
800 »	101,4°

Причина зависимости температуры кипения жидкостей от внешнего давления будет выяснена ниже.

НАСЫЩЕННЫЙ ПАР*

Пусть жидкость испаряется в закрытом сосуде; по мере испарения количество пара над жидкостью увеличивается, и так как сосуд закрыт, и пар не может уходить из сосуда, то плотность пара и его давление все время возрастают. Когда плотность образовавшегося пара достигнет некоторой предельной величины, испарение прекращается, и если к этому моменту жидкость не успеет вся испариться, то остаток жидкости остается в равновесии с паром, т.-е. жидкость не испаряется, и, наоборот, пар не переходит в жидкость. Такой пар, который при соприкосновении с жидкостью находится с ней в равновесии, называется насыщенным паром. Плотность и давление такого пара при данной температуре имеют наибольшее значение; большую плотностью и большим давлением пар не может обладать, если только он соприкасается с жидкостью, так как с того момента, когда пар делается насыщенным, дальнейшее образование пара прекращается.

Чтобы понять причину того, почему пар делается насыщенным, мы должны вспомнить, что испарение жидкости происходит

* Нормальное атмосферное давление на вершине Казбека.

от вылетания из нее отдельных молекул. Такие молекулы, вырвавшиеся из притяжения других молекул жидкости, летают свободно в пространстве над жидкостью, и если жидкость испаряется в открытом сосуде, то молекулы улетают совсем из сосуда, и жидкость испаряется до тех пор, пока не испарится вся. Но если сосуд закрыт, то вылетевшие из жидкости молекулы, представляющие собой молекулы пара, носятся в закрытом пространстве, ударяются о стенки сосуда, ударяются о другие молекулы, при чем направление их движения изменяется. Таким образом может случиться, что вылетевшая молекула снова попадет в жидкость и будет удержана там притяжением других молекул жидкости. Чем дальше идет испарение, тем плотнее получается пар, тем больше молекул летает над жидкостью, и тем большее их количество снова попадает в жидкость. Наконец, плотность пара возрастает настолько, что количество молекул, вылетающих из жидкости за некоторый промежуток времени, делается равным тому количеству молекул, которое возвращается обратно в жидкость. С этого момента общее число молекул пара и общее число молекул жидкости остаются неизменными, испарение видимым образом прекращается, и пар находится в равновесии с жидкостью, т.-е. становится насыщенным.

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Пусть мы имеем сосуд в виде цилиндра с поршнем S , представленный на рис. 62. В цилиндре налита жидкость L , а пространство V между жидкостью и поршнем наполнено насыщенным паром. Температура сосуда поддерживается постоянной. Если мы будем поднимать поршень, объем V будет увеличиваться, и пар должен становиться менее плотным; такой менее плотный пар не является уже насыщенным, и поэтому жидкость должна испаряться до тех пор, пока плотность пара не сделается снова равной плотности насыщенного пара. Таким образом, если мы будем увеличивать объем насыщенного пара, соприкасающегося с жидкостью, плотность пара не будет уменьшаться, так как количество его все время пополняется испаряющейся жидкостью. Поэтому и давление насыщенного пара с увеличением объема не уменьшается. Обратно, опуская поршень S , мы сдавливаем пар и в первый момент сообщаем пару плотность большую плотности насыщенного пара; при таком условии не может быть равновесия, и избыток пара сгущается в жидкость до тех пор, пока плотность

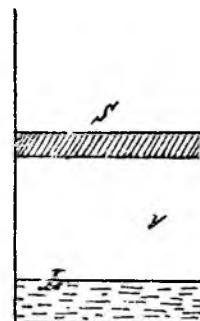


Рис. 62.

остающегося пара не станет снова равной первоначальной плотности насыщенного пара. Таким образом получается важный результат, что плотность насыщенного пара и давление его не зависят от объема. всякая попытка увеличения его плотности и давления уничтожается превращением части пара в жидкость; всякая попытка уменьшения этих величин—превращением жидкости в пар.

Представим себе теперь, что мы поднимаем поршень S до тех пор, пока вся жидкость L не испарится. Тогда, если мы будем поднимать поршень дальше, плотность пара будет уменьшаться, так как пар уже не будет пополняться испарением жидкости. Пар оказывается ненасыщенным, и его давление будет падать вместе с плотностью по мере увеличения объема. Такой ненасыщенный пар будет следовать более или менее закону Бойля-Мариотта или, еще ближе, закону ван-дер-Ваальса (см. формулу 27).

Наоборот, если мы будем сжимать поршнем ненасыщенный пар, его плотность и давление будут возрастать до того момента, когда пар сделается насыщенным. Дальнейшее уменьшение объема, как мы уже видели, не может увеличить ни плотности, ни давления насыщенного пара, так как избыток пара будет превращаться в жидкость. Таким образом, объем пара V будет уменьшаться, при чем поршень S будет двигаться вниз, а уровень жидкости L —вверх. Наконец, может случиться, что весь пар будет сжат в жидкость; тогда поршень S прямо прикоснется к уровню жидкости, дальнейшее уменьшение объема будет теперь зависеть уже от сжатия жидкости, и так как жидкости вообще трудно сжимаемы, то дальнейшее уменьшение объема потребует значительного увеличения давления.

Следующая таблица дает давления насыщенного пара некоторых жидкостей при температуре 0° в миллиметрах ртутного столба:

Вода	4,6
Этиловый спирт . .	12,2
Бензол	26,5
Эфир	184,9
Хлористый этил . .	465,2

Ртуть имеет при 40° давление насыщенного пара, равное 0,008 *mm.*

Изменение давления насыщенного и ненасыщенного пара в зависимости от объема удобно изобразить при помощи изотермы, представленной на рис. 63. По оси абсцисс будем откладывать объем v пространства, которое заключается под поршнем S на рис. 62, включая сюда и объем жидкости L ;

по оси ординат откладывается существующее под поршнем давление p . Пусть под поршнем находится первоначально ненасыщенный пар. Тогда, уменьшая его объем, т.е. двигаясь по диаграмме влево, мы должны наблюдать увеличение давления пара. Это увеличение давления представлено на диаграмме отрезком кривой BG . Если бы насыщенный пар следовал закону Бойля-Мариотта, отрезок BG представлял бы собой дугу одной из гипербол, изображенных на рис. 16; на самом деле, как мы знаем, все газы, а особенно близкие к переходу в жидкость, уклоняются от закона Бойля-Мариотта, так что отрезок BG не является в точности отрезком гиперболы. Пусть исследуемый нами пар при объеме, выраженнем абсциссой OP , становится насыщенным. Тогда дальнейшее уменьшение объема не сопровождается, как мы видели, увеличением давления пара, так как часть пара превращается в жидкость. Поэтому, при дальнейшем уменьшении объема ордината кривой не возрастает, а остается равной отрезку PG , изображающему давление насыщенного пара при данной температуре. Пока под поршнем имеются и жидкость и пар, кривая давления имеет вид прямой линии GL , параллельной оси Ov . Когда объем пространства под поршнем сделается равным OQ , весь пар сгустится в жидкость. Тогда дальнейшее уменьшение объема потребует чрезвычайно сильного повышения давления, так как жидкость трудно сжимаема; поэтому часть кривой LA , изображающая сжимаемость жидкости, поднимается по мере уменьшения v очень круто.

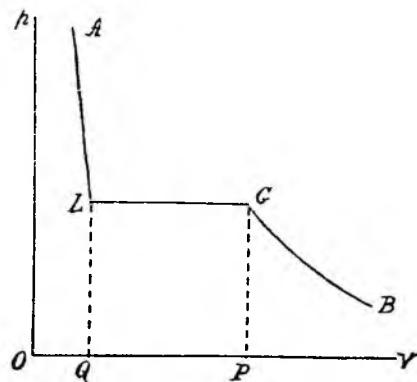


Рис. 63.

ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Представим себе закрытый сосуд, содержащий жидкость, а над ней насыщенный пар. При повышении температуры давление насыщенного пара возрастает от двух причин. Во-первых, давление всякого газа увеличивается с повышением температуры вследствие увеличения скорости движения молекул (см. формулу 22). Во-вторых, при увеличении температуры часть жидкости испаряется, вследствие чего пар становится более плотным, следовательно, большее число молекул ударяет при своем движении в стенки сосуда, что также сказывается в увеличении давления. В результате всего этого давление насыщенного пара повышается с температурой в очень сильной

степени, как это видно из следующей таблицы, относящейся к водяному пару:

0°	4,6 <i>mm</i>
25°	23,8
50°	92,5
75°	289,1
100°	760,0
125°	1741,0
150°	3570,7

ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

В последней таблице заслуживает особенного внимания то обстоятельство, что давление насыщенного водяного пара при температуре 100°, т.-е. при температуре кипения воды под нормальным атмосферным давлением, равно как раз величине этого самого давления. Такое совпадение не случайно, оно имеет место для всех жидкостей и ведет к общему правилу, что температура кипения всякой жидкости есть та температура, при которой давление ее насыщенного пара делается равным внешнему давлению.

Смысль этого закона становится понятным, если мы вспомним, что кипение жидкости есть не что иное, как образование пузырьков пара внутри жидкости. Каждый такой пузырек наполнен насыщенным паром, и если давление этого пара меньше того внешнего давления (напр., атмосферного), под которым находится жидкость, то внешнее давление сжимает пузырек, превращая находящийся в нем пар в жидкость. Если же температура повысится настолько, что давление насыщенного пара в пузырьках делается равным внешнему давлению, то находящийся в пузырьках пар может противостоять стремлению внешнего давления сжать его, пузырьки оказываются способными к существованию, и жидкость закипает. Чем меньше внешнее давление, тем слабее нужно нагреть жидкость, чтобы давление ее насыщенного пара сделалось равным внешнему давлению, тем ниже, следовательно, ее температура кипения. Последняя таблица, указывающая давление насыщенного водяного пара в зависимости от температуры, дает с другой стороны те температуры, до которых нужно нагревать воду, чтобы давление ее пара сделалось равным данной величине внешнего давления; другими словами, эта таблица указывает температуру кипения воды при различных давлениях, т.-е. является дополнением такой же таблицы, приведенной на стр. 148. Так, например, при внешнем давлении в 3570,7 миллиметров вода кипит при 150°; под колоколом воздушного насоса при 4,6 *mm* давления вода кипит при 0°.

КРИВАЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Давление насыщенного пара, изображающееся ординатой PG на рис. 63, не зависит от объема, но зависит от температуры. Поэтому на диаграмме рис. 63, при построении которой температура предполагалась постоянной, величина давления насыщенного пара при различных объемах также оставалась постоянной. Если мы будем строить подобные кривые — изотермы для различных температур (такое построение будет нами произведено ниже, см. рис. 72), ордината PG , изображающая давление насыщенного пара, будет иметь тем большую высоту, чем выше взятая нами температура, так как давление насыщенного пара с повышением температуры возрастает.

Будем откладывать по оси абсцисс температуру t , а по оси ординат — давления насыщенного пара p , соответствующие различным температурам. Получается кривая TC , представленная на рис. 64. Каждой температуре, изображаемой абсциссой OH ,

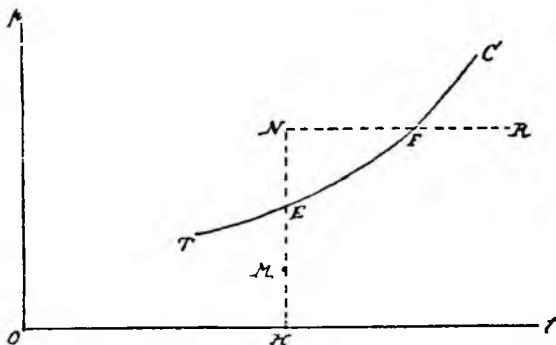


Рис. 64.

соответствует ордината HE , представляющая собой давление насыщенного пара при данной температуре. Так как давление насыщенного пара с повышением температуры увеличивается очень сильно, то кривая должна круто подниматься по мере продвижения вдоль оси Ot . Такую кривую можно построить, пользуясь предыдущей таблицей.

Каждая точка кривой E на диаграмме изображает состояние насыщенного пара; ее координаты дают нам температуру и давление, при которых этот пар находится. Той же температурой и тем же давлением обладает и та жидкость, которая находится в равновесии с данным паром; поэтому состояние жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром, изображается на диаграмме той же точкой E , которая изображает и состояние пара.

Возьмем на диаграмме рис. 64 точку M , расположенную на ординате HE , но ниже точки E . Абсцисса OH точки M такова же, что и для точки E , но ордината HM меньше HE . Отсюда следует, что точка M изображает собой ненасыщенный пар, давление которого HM меньше давления насыщенного пара той же температуры HE . Наоборот, точка N , расположенная выше E , соответствует более высокому давлению, чем давление насыщенного пара при той же температуре. При таком давлении пар существовать не может, он сжимается в жидкость, и поэтому точка N изображает собой жидкое состояние. Таким образом, все точки на диаграмме, расположенные выше кривой TC , изображают собой те температуры и давления, при которых вещество находится в жидком состоянии; выше кривой располагается, как говорят, «область существования жидкости». Ниже кривой TC все точки изображают те температуры и давления, при которых вещество находится в газообразном состоянии, т.-е. в состоянии ненасыщенного пара. Эта «область существования пара» отделена от области жидкости кривой TC , которая, являясь границей обеих областей, изображает всеми своими точками те температуры и давления, при которых жидкость и пар находятся в равновесии между собой, так как пар при этих температурах и давлениях является насыщенным.

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Точка M на рис. 63 изображает, как мы видели, вещество в состоянии ненасыщенного пара, так как давление в этом состоянии HM меньше давления насыщенного пара HE при той же температуре. Пусть этот ненасыщенный пар заключается в цилиндре под поршнем (рис. 62). Будем уменьшать объем пара, опуская поршень S при постоянной температуре. Тогда давление пара будет увеличиваться, следовательно, будет расти ордината HM на рис. 63, и точка M , изображающая состояние вещества, должна продвигаться вертикально вверх. В тот момент, когда точка M попадает на кривую TC в точку E , сжимаемый пар становится насыщенным. При дальнейшем уменьшении объема пар постепенно превращается в жидкость, и давление его не меняется. Поэтому все время, пока под поршнем находится насыщенный пар, соприкасающийся с жидкостью, точка M не поднимается выше кривой, а остается в точке E , так как ордината HE изображает давление насыщенного пара. Это давление не меняется, так как температура сосуда поддерживается все время постоянной.

Когда объем уменьшится настолько, что вес пар будет превращен в жидкость, дальнейшее уменьшение объема будет заключаться в сжимании получившейся жидкости. Для этого давление должно увеличиваться, и ордината точки M должна

возрастать, так что сама точка M переходит в область выше кривой TC , т.-е. изображает собой вещество в жидком состоянии.

Пусть теперь под поршнем мы имеем жидкость, изображаемую точкой N на рис. 64. Давление, под которым находится эта жидкость, выражается высотой ординаты HN . Будем увеличивать объем жидкости при постоянной температуре. Для этого нужно уменьшать давление на жидкость, ордината HN будет уменьшаться, и точка N пойдет вертикально вниз. В тот момент, когда точка N совпадает с E , давление, под которым находится жидкость, делается равным давлению насыщенного пара этой жидкости. Мы видели выше, что при этом условии жидкость кипит, и увеличение объема вещества под поршнем не требует теперь уменьшения давления, так как объем увеличивается вследствие образования пара, давление же насыщенного пара во время кипения остается постоянным, так как температура поддерживается постоянной; для этого к кипящей жидкости нужно подводить извне столько теплоты, сколько ее расходуется на испарение жидкости. За все время кипения, т.-е. пока под поршнем имеются и пар и жидкость, давление выражается постоянной величиной ординаты HE , и точка N , изображающая состояние вещества, остается в положении E на кривой. Когда же вся жидкость под поршнем испарится, дальнейшее увеличение объема требует уменьшения давления; пар становится ненасыщенным, и точка спускается ниже кривой TC в область газообразного состояния.

НАГРЕВАНИЕ И ОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Возьмем жидкость N (рис. 64) в цилиндре под поршнем, на который производится постоянное давление HN . Будем нагревать эту жидкость, не меняя величины давления на поршень. Тогда точка N , изображающая состояние жидкости, будет двигаться вправо по горизонтальной прямой NR , так как температура жидкости возрастает, а давление остается неизменным. Когда точка попадает на кривую TC в точку F , постоянное давление, под которым находится жидкость, делается равным давлению насыщенного пара, при температуре, соответствующей абсциссе точки F ; это значит, что данная температура есть температура кипения жидкости, и жидкость закипает. Постоянство давления насыщенного пара, равного все время внешнему давлению, требует и постоянства температуры, и поэтому точка N , изображающая состояние вещества, за все время кипения стоит на месте, совпадая с точкой F на кривой. Вся сообщаемая жидкости теплота расходуется в это время не на повышение температуры, а на скрытую теплоту испарения. Когда вся жидкость под поршнем выкипит, и останется только пар, то дальнейшее нагревание снова вызывает повышение температуры, и точка N переходит вправо от кривой TC .

в область газообразного состояния. Таким образом, абсциссы всех точек кривой дают нам температуры кипения жидкости при давлениях, соответствующих ординатам этих точек. Кривую давления насыщенного пара TC можно назвать поэтому также кривой кипения.

Обратно, если пар R охлаждать вдоль прямой постоянного давления RN , то в точке F пар начнет превращаться в жидкость, и, пока под поршнем будут находиться пар и жидкость вместе, точка, изображающая состояние вещества, будет оставаться на кривой. Когда весь пар превратится в жидкость, дальнейшее охлаждение заставит точку R перейти в область жидкого состояния влево от кривой TC .

ОБРАЗОВАНИЕ ТУМАНА

Для превращения пара в жидкость необходимо пар или сжимать, или охлаждать, вообще изменять его состояние таким образом, чтобы точка, изображающая состояние пара на рис. 64, перешла через кривую TC в область, лежащую вверх и влево от кривой. Образующаяся из пара жидкость появляется обычно в виде тумана, т.-е. в виде множества мелких капель, которые постепенно оседают на дно сосуда, где и скапливается образующаяся жидкость. Если кипятить воду в открытом сосуде, то из сосуда поднимается облако, которое в общежитии называется «паром». На самом деле водяной пар представляет собой совершенно прозрачный газ, выходящее же из сосуда облако есть не пар, а туман, т.-е. собрание мелких водяных капель, образовавшихся вследствие охлаждения водяного пара, соприкасающегося с холодным воздухом.

Для превращения пара в жидкость необходимо существование некоторых центров, около которых образуются капельки тумана. Такими центрами являются взвешенные в атмосфере пара твердые частицы (пылинки); такими центрами образования капель тумана могут служить также имеющиеся в пространстве, содержащем пар, заряженные электричеством газовые частицы — ионы. Если из сосуда, в котором находится пар, удалить всю пыль и все ионы, туман не образуется. Охлаждая пар в таком сосуде, мы не наблюдаем превращения пара в жидкое состояние, так как в нем отсутствуют те центры, около которых могли бы образоваться капельки тумана. Такой пар обладает большею плотностью и, следовательно, большим давлением, чем плотность и давление насыщенного пара при той же температуре, так как та часть пара, которая должна была бы выделиться в виде жидкости, остается в парообразном состоянии. Такое состояние пересыщенного пара является неустойчивым, подобно перегретой жидкости. Если в сосуд с пересыщенным паром ввести хотя бы небольшое количество жидкости, то на поверхности ее будет из пара выделяться жидкость

до тех пор, пока плотность пара не уменьшится до плотности насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью.

Если влажный воздух, не содержащий пыли или ионов, охлаждать в закрытом сосуде, то содержащийся в нем водяной пар легко сделать пересыщенным. Чтобы этот пересыщенный пар заставить переходить в жидкое состояние, т.-е. вызвать в нем образование тумана, достаточно ионизировать находящийся в сосуде воздух, т.-е. образовать в нем ионы, около которых сгущаются капли тумана. Для этого достаточно осветить воздух рентгеновскими или ультрафиолетовыми лучами, или лучами радия. Этим путем Вильсону удалось наблюдать пути вылетающих из радиоактивного вещества α -частиц. Если в сосуд, содержащий пересыщенный водяной пар, поместить небольшое количество радиоактивного вещества R (рис. 65), то каждая вылетающая из него α -частица, двигаясь с большой скоростью, на значительном пути летит прямолинейно, разбивая встречающиеся ей молекулы газа и образуя таким образом ионы: на образовавшихся ионах сгущаются капельки тумана, располагающиеся по тем линиям, по которым пролетели α -частицы, так что путь каждой отдельной α -частицы становится ясно видимым по сгустившейся на нем полоске тумана.



Рис. 65.

КРИВАЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Если взять уравнение ван-дер-Ваальса (27)

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT,$$

и, приняв температуру T за постоянную, построить на основании этого уравнения кривую, выражающую зависимость между v и p , получаем кривую—изотерму $ALNMB$, представленную на рис. 66. Раскрыв скобки в уравнении (27) и помножив обе части на v^2 , мы имеем

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0 \quad (27)$$

Полученное уравнение оказывается третьей степени относительно v , следовательно, при каждой данной величине p уравнение дает для v три значения. Это значит, что кривая рис. 66 в общем должна иметь три точки с данной общей ординатой p и с абсциссами, равными трем значениям v , соответствующим данному p ; другими словами, прямая, параллельная оси v , должна пересекать кривую ван-дер-Ваальса в общем случае в трех точках. и одна из таких прямых LG показана на рис. 66.

Если сравнить рисунок 66 с рисунком 63, то нетрудно видеть, что часть LA кривой на рис. 66 соответствует такой же части рис. 63, т.-е. изображает зависимость между объемом и давлением вещества в жидкоком состоянии. Точно так же часть кривой CB изображает давления и объемы ненасыщенного пара. Отличие обеих диаграмм заключается в том, что на опытной диаграмме рис. 63 имеется прямолинейная часть LG , показывающая давление насыщенного пара, не зависящее от объема; между тем на кривой ван-дер-Ваальса, построенной по уравнению (27), прямолинейная часть заменена изгибом $LNMO$.

Пусть мы имеем ненасыщенный пар, давление которого при данной температуре и данном объеме определяется ординатой точки B на рис. 66. При уменьшении объема давление пара возрастает вдоль части кривой BC , и если ордината точки G изображает давление насыщенного пара, то дальнейшее уменьшение объема должно вызвать

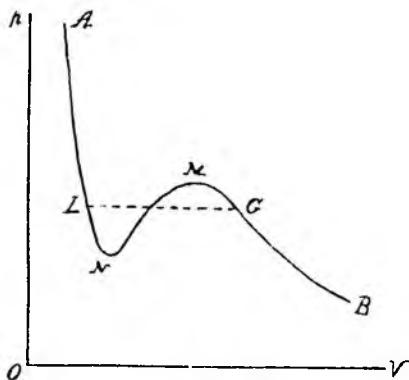


Рис. 66.

превращение части пара в жидкость; при этом давление пара остается постоянным и будет изображаться прямолинейным отрезком GL , тождественным с таким же отрезком на рис. 63. Но мы видели выше, что в пространстве, лишенном пыли и ионов, возможно существование пересыщенного пара, который не превращается в жидкость несмотря на то, что его давление и плотность имеют большие значения, чем те же величины для насыщенного пара. Отсюда нетрудно понять, что часть кривой GM на рис. 66, имеющая большие ординаты, чем прямая GL , т.-е. изображающая большие давления по сравнению с насыщенным паром, представляет собой давление пересыщенного пара при различных объемах. Аналогично этому, уменьшая давление над жидкостью вдоль кривой AL , мы должны были бы в точке L получить кипение, так как внешнее давление, под которым находится жидкость, в точке L делается равным давлению насыщенного пара. Однако, мы видели выше, что жидкость может не закипеть, если внутри ее нет пузырьков воздуха; внутри такой жидкости пузырьки пара не образуются, несмотря на то, что давление, под которым она находится, ниже давления насыщенного пара при данной температуре. Зависимость между объемом такой «перегретой жидкости» и внешним давлением выражается частью кривой LN на рис. 66.

Таким образом, на рис. 66 части кривой AL и CB изображают устойчивое состояние жидкости и пара. Части же LN и MO изображают перегретую жидкость и пересыщенный пар, т.-е. состояния, хотя и неустойчивые, но осуществимые на опыте. Нетрудно видеть, что состояния, изображаемые внутренней частью кривой между ее минимумом N и максимумом M , также неустойчивы, но их неустойчивость совершение другого порядка. Представим себе, что в цилиндре под поршнем (рис. 62) мы имеем жидкость, объем и давление которой соответствуют координатам одной из точек части кривой ALN , или пар, соответствующий какойнибудь точке части кривой MGB . Нагружая поршень большим грузом, т.-е. увеличивая давление, мы уменьшаем объем жидкости или пара, так как на рис. 66 обе части кривой ALN и MGB имеют наклон в ту сторону, что большим давлениям соответствуют меньшие объемы. Пусть теперь под поршнем находится вещество в таком состоянии, которое изображается одной из точек на отрезке NM . Здесь увеличению давления соответствует и увеличение

объема; нагружая поршень большим грузом, мы будем получать теперь уже не сжатие, а расширение, а так как расширяющееся тело, увеличивая свой объем, будет производить на поршень все большее давление, то состояние такого тела будет совершенно неустойчивым, так как всякая попытка остановить расширение путем надавливания на поршень будет не уменьшать, а еще более увеличивать объем. Понятно, что такое состояние вещества не может быть осуществлено на опыте; это есть так называемое «абсолютно неустойчивое состояние».

Таким образом, сдавливая пар вдоль кривой BC на рис. 66, мы можем превратить его в жидкость, при чем давление может увеличиваться или по ломаной кривой $BOLA$ (рис. 63), или по непрерывной кривой $BGMNL$ (рис. 66). В первом случае мы будем иметь вдоль прямолинейного отрезка GL превращение пара в жидкость, при чем под поршнем на рис. 62 жидкость и насыщенный пар будут существовать рядом, пока в точке L весь пар не превратится в жидкость; вдоль отрезка GL мы имеем, таким образом, совместное существование пара и жидкости, вещество будет находиться в виде двух различных состояний или, как говорится, в виде двух «фаз». Во втором случае пар на части кривой BC превратится в жидкость LA постепенным переходом, оставаясь все время в виде одной фазы, но такой переход совершается через неустойчивые состояния. На отрезках GM и NL эти промежуточные состояния хотя и неустойчивы, но осуществимы на опыте; состояния же на отрезке MN , как абсолютно неустойчивые, на опыте неосуществимы, а потому и переход пара в жидкость указанным путем $GMNL$ осуществлен быть не может. Сравнение рис. 66 с рис. 63 показывает, что уравнение ван-дер-Ваальса приложимо как к жидкому, так и к газообразному состоянию вещества.

ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕСТИ НА ДАВЛЕНИЕ ПАРА

Представим себе жидкость и соприкасающийся с нею насыщенный пар в закрытом со всех сторон сосуде. Так как пар находится под действием тяжести, то давление его на различной высоте не вполне одинаково: верхние слои пара давят на нижние, и последние оказываются более сильно сдавленными и потому обладают большей плотностью по сравнению с верхними слоями. Отсюда следует, что в таком сосуде только самый нижний слой пара, непосредственно прилегающий к уровню жидкости, находится в равновесии с жидкостью, обладает давлением и плотностью насыщенного пара; чем выше расположены другие слои пара, тем меньшим давлением и меньшей плотностью они обладают и уже не находятся в насыщенном состоянии.

Если обозначим через p_0 давление пара на уровне жидкости, то на высоте h над уровнем давление p оказывается меньше p_0 на величину давления столба пара высотою h ; если ρ есть средняя плотность пара в сосуде, равная приблизительно плотности насыщенного пара при данной температуре, то разность давления на уровне жидкости и на уровне h , как известно из гидростатики, можно выразить так:

$$p_0 - p = g\rho h,$$

где g —ускорение силы тяжести. Вследствие малой плотности пара ρ величина $p_0 - p$ чрезвычайно мала. При температуре 15° и при $h = 10$ сантиметрам, разность $p_0 - p$ для водяного пара равна всего около 0,13 динны на cm^2 . Пусть под непроницаемым для газа колоколом (рис. 67) стоят два сосуда с жидкостью A и B . На высоте h над сосудом A давление пара равно

$$p = p_0 - g\rho h.$$

На этой же высоте находится уровень жидкости в сосуде *B*, и над этим уровнем давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью в *B*, должно равняться p_0 . Таким образом, на высоте уровня сосуда *B* пар находится при различных давлениях, и равновесия быть не может. Пар должен перетекать от большего давления к меньшему, как указано стрелкой, вследствие чего жидкость из сосуда *B* должна испаряться, а избыток пара — сгущаться в сосуде *A*. Равновесие наступит только тогда, когда уровни в обоих сосудах сравняются.

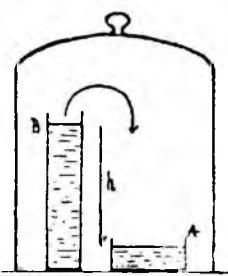


Рис. 67.

Таким образом, равновесие жидкости в двух сосудах требует одинаковой высоты уровня независимо от того, сообщаются ли сосуды между собой трубкой, или имеют общую атмосферу насыщенного пара.

ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ИСКРИВЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЖИДКОСТИ

Пусть в описанном выше опыте сосуд *B* заменен капиллярной трубкой, опущеною в сосуд *A* (рис. 68). Если бы и в этом случае жидкость испарялась из трубки *B* и сгущалась в сосуде *A*, то капиллярное поднятие стремилось бы восстановить первоначальную разность уровней в обоих сосудах, и мы имели бы вечное непрерывное движение жидкости вверх по капиллярной трубке и вечное течение пара с уровня *B* на уровень *A*. Но такое вечное движение противоречит закону сохранения энергии и потому невозможно. На самом деле в случае, представленном на рис. 68, устанавливается равновесие, т.е. на уровне жидкости в капиллярной трубке должно быть такое же давление насыщенного пара

$$p = p_0 - g\rho h,$$

как и на той же высоте вне трубки. Единственной причиной этого факта может быть только то, что уровень жидкости в капиллярной трубке не плоский, а вогнутый; отсюда следует заключить, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости должно быть меньше, чем над плоской.

Обозначим плотность пара через ρ_1 ; тогда недостаток давления над искривленной поверхностью жидкости в капиллярной трубке равен

$$p_0 - p = g\rho_1 h.$$

Пусть жидкость вполне смачивает стенки трубки. Тогда, по формуле (36), высота поднятия h жидкости определяется следующим образом:

$$h = \frac{2\sigma}{gr\rho_2}$$

где ρ_2 — плотность жидкости, r — радиус трубки, или, что то же в данном случае, радиус кривизны уровня жидкости, σ — поверхностное натяжение последней. Отсюда получается¹

$$p - p_0 = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2}.$$

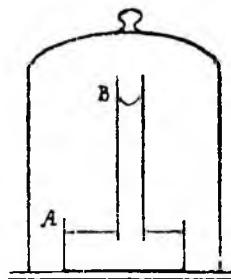


Рис. 68.

¹ Так как удельный вес жидкости в атмосфере пара по закону Архимеда должен казаться меньше, то в точной формуле ρ_2 следует заменить через $\rho_2 - \rho_1$. Однако, вследствие малости ρ_1 по сравнению с ρ_2 , эта поправка несущественна.

Если вспомним формулу Лапласа (33), то ясно, что величина $-\frac{2\sigma}{r}$ есть избыток капиллярного давления, вызванного кривизной поверхности жидкости; знак — соответствует тому, что радиусы кривизны вогнутой поверхности считаются отрицательными. Таким образом, изменение давления пара над искривленной поверхностью равно избытку капиллярного давления, вызванному кривизной поверхности, уменьшенному в отношении плотностей пара и жидкости.

В рассмотренном нами случае разность давления пара $p - p_0$ является отрицательною, т.-е. давление пара над вогнутой поверхностью p было меньше давления над плоской поверхностью p_0 . Знак разности $p - p_0$ находится в зависимости от того, стоит ли уровень в трубке B на рис. 68 выше или ниже уровня в сосуде A . В последнем случае очевидно, что $p > p_0$; разность $p - p_0$ должна быть, следовательно, положительна для несмачивающей трубку жидкости. Положительный знак этой разности обусловлен тем, что в данном случае поверхность жидкости выпукла. т.-е. радиус кривизны ее имеет положительный знак:

$$p - p_0 = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{p_1}{p_2}.$$

Таким образом, давление пара над выпуклой поверхностью жидкости больше, чем над плоской, над вогнутой — меньше.

Последняя формула применима к шарообразным каплям. Чем меньше радиус капли r , тем больше давление пара на поверхности капли превышает давление у плоской поверхности. Отсюда следует, что две капли разного радиуса, находящиеся в закрытом сосуде, не могут быть в равновесии между собой. Переходя от большего давления к меньшему, пар будет течь от меньшей капли к большей; поэтому меньшая капля должна испаряться, а большая — расти. Равновесие наступит, когда большая капля поглотит таким образом меньшую. Аналогичное поглощение меньшей капли большею должно произойти и в том случае, если соединить между собой обе капли при помощи трубки с жидкостью; тогда поглощение будет вызвано разностью капиллярных давлений на поверхности капель подобно тому, как это показано на рис. 45 для мыльных пузырей.

ВЛАЖНОСТЬ ВОЗДУХА

Со свойствами пара связан практический вопрос об определении влажности воздуха, т.-е. об определении количества промешанного к воздуху водяного пара. Вопрос этот имеет большое значение в метеорологии и в гигиене жилых помещений. Если мы представим себе закрытый сосуд, где над жидкостью находится воздух, то жидкость должна испаряться так же, как и в пустом сосуде, только в этом случае испарение должно происходить более медленно, так как молекулы, вылетающие из испаряющейся жидкости, встречают на своем пути препятствия в виде молекул воздуха. И в этом случае, как и в пустоте, испарение прекращается тогда, когда пар сделается насыщенным, при чем теперь насыщенный пар не будет уже один занимать пространство над жидкостью, но будет смешан с воздухом. Количество насыщенного водяного пара в данном объеме воздуха, например, в одном кубическом метре, зависит от температуры и представляет собою то наибольшее количество водяного пара, которое может содержаться в данном

объеме воздуха, не переходя в жидкое состояние (если не имеется случаев пересыщения, наблюдающихся, как было сказано выше, при особых условиях).

Масса водяного пара, насыщающего один кубический метр воздуха при различной температуре, может быть измерена,

если измерять увеличение веса различных веществ, поглощающих водяной пар. Таким образом составлены таблицы, указывающие число граммов насыщенного водяного пара M в 1 куб. метре воздуха в зависимости от температуры t . На рис. 69 эта зависимость изображена в виде кривой AB , где по оси абсцисс

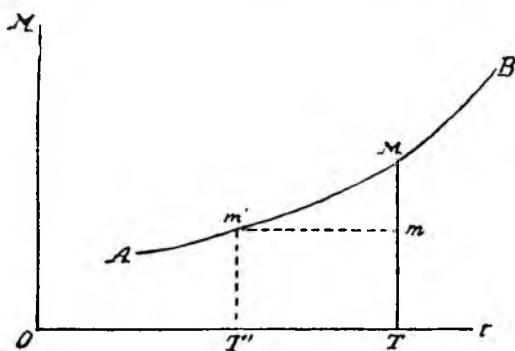


Рис. 69.

откладывается температура t , по оси ординат — масса M насыщенного водяного пара в 1 куб. метре воздуха. Общий вид кривой AB похож на кривую давления насыщенного пара, представленную на рис. 64. Следующая таблица дает значение M в граммах на кубический метр при различных температурах:

t	M
-10°	2,36
0°	4,84
10°	9,40
20°	17,29
30°	30,34

АБСОЛЮТНАЯ ВЛАЖНОСТЬ

Количество водяного пара, заключающегося в одном кубическом метре воздуха, называется абсолютной влажностью воздуха. Понятно, что при данной температуре абсолютная влажность имеет наибольшую величину в том случае, когда находящийся в воздухе водяной пар насыщен. Величина этой максимальной влажности M при различных температурах дается в предыдущей таблице, а также изображается кривой на рис. 69. Так, например, при температуре, соответствующей абсциссе OT , наибольшая абсолютная влажность, соответствующая случаю насыщенного пара, изображается ординатой TM . Если же содержащийся в воздухе водяной пар не насыщен, как это обычно и бывает, то абсолютная влажность m выражается отрезком Tm , меньшим ординаты TM , изображающей наибольшую абсолютную влажность при той же температуре.

ТОЧКА РОСЫ

Для измерения абсолютной влажности воздуха часто пользуются следующим приемом. Пусть масса находящегося в воздухе пара, т.-е. абсолютная влажность при данной температуре OT' , изображается ординатой Tm точки m на рис. 69. Будем охлаждать воздух, содержащий водяной пар. Тогда точка m при понижении температуры должна передвигаться на диаграмме влево по прямой mm' , оставаясь все время на одной и той же высоте, так как количество находящегося в данном объеме воздуха водяного пара остается неизменным. При температуре OT' точка m придет в положение m' , т.-е. окажется на кривой AB . Это значит, что при температуре OT' масса находящегося в воздухе пара m является достаточною, чтобы пар сделался насыщенным, так как ордината Tm при температуре T' совпадает с ординатой кривой $T'm'$, изображающей количество содержащегося в воздухе насыщенного пара при температуре OT' .

Чтобы измерить абсолютную влажность воздуха, т.-е. найти величину $Tm = T'm'$ на рис. 69, пользуются обычно гигрометром, т.-е. металлическим сосудом, стенки которого охлаждаются тем, что в сосуде испаряется эфир, при чем затрачиваемая на испарение теплота отнимается от стенок сосуда. Как только точка m на рис. 69 придет в положение m' , т.-е. соприкасающийся снаружи с гигрометром воздух будет содержать насыщенный пар, то, начиная с этого момента, из пара начнет выпадать роса, которая и будет оседать на полированной металлической стенке гигрометра. Температура, при которой выпадает на гигрометре роса, соответствует температуре OT' на рис. 69 и называется точкою росы. Соответствующая этой температуре наибольшая влажность $T'm'$ и равна искомой абсолютной влажности Tm . Ее можно найти по предыдущей таблице, как наибольшую влажность M , соответствующую наблюденной точке росы t .

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ВЛАЖНОСТЬ

Часто бывает важно знать, насколько находящийся в воздухе водяной пар близок к насыщению. Величина, определяющая эту близость, выражается отношением абсолютной влажности Tm на рис. 69 к ее наибольшему возможному значению при данной температуре TM , соответствующему случаю насыщенного пара. Это отношение $\frac{Tm}{TM}$ носит название относительной влажности. Как числитель, так и знаменатель отношения находятся из предыдущей таблицы, первый — как максимальная абсолютная влажность при точке росы, второй — как та же влажность при наблюденной температуре воздуха.

Обычно относительная влажность выражается в процентах, для чего правильная дробь $\frac{T_m}{TM}$ множится на 100.

ОБЪЕМ ЖИДКОСТИ И НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Построим диаграмму, в которой по оси абсцисс будем откладывать температуру, по оси ординат — удельный объем (объем единицы массы, напр., одного грамма) жидкости, соприкасающейся со своим насыщенным паром (рис. 70). Так как жидкость при нагревании расширяется, то кривая LL' , показывающая объем жидкости в зависимости от температуры, должна подниматься, указывая на увеличение объема по мере повышения температуры.

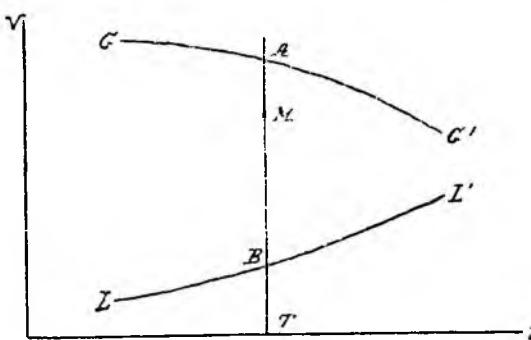


Рис. 70.

Будем теперь на той же диаграмме отмечать при различных температурах удельный объем насыщенного пара. При

повышении температуры жидкость испаряется, и поэтому плотность насыщенного пара возрастает. Но чем плотнее пар, тем единица массы, напр., один грамм пара, занимает меньший объем, и поэтому по мере повышения температуры и уплотнения пара удельный объем его должен уменьшаться. Это уменьшение объема изображено на рис. 70 в виде поникающейся кривой GG' .

Кривая GG' располагается выше кривой LL' , так как при всякой данной температуре T объем вещества в парообразном состоянии TA всегда больше объема в жидком состоянии TB . Если жидкость находится под давлением не своего насыщенного пара, а ската более значительными силами, то объем ее должен быть меньше TB , и поэтому, если точка B изображает объем жидкости под давлением ее пара, то объемы жидкости при больших давлениях изображаются точками, лежащими ниже B , т.-е. различными точками отрезка TB . Наоборот, точки, лежащие выше A , изображают пар при больших объемах, чем насыщенный пар A , другими словами, изображают объем ненасыщенного пара. Далее, всякая точка M , лежащая между A и B , изображает некоторый объем, больший, чем объем жидкости B , и меньший, чем объем пара A . Таким объемом обладает вещество, часть которого находится в жидком и часть — в газообразном состоянии, т.-е. это есть объем жидкости, находящейся

в соприкосновении со своим насыщенным паром. Таким образом, каждая точка на диаграмме рис. 70, подобно тому, как мы имели это на рис. 63, изображая своими координатами температуру и объем, представляет собой вполне определенное состояние вещества. Все точки, расположенные ниже кривой LL' , изображают жидкость, выше кривой GG' — пар; все точки, лежащие между обеими кривыми, изображают так называемые двухфазные системы, т.-е. системы, состоящие из двух «фаз», жидкой и газообразной. Чем ближе точка M к точке A , тем большая часть вещества в состоянии M состоит из пара: чем ближе точки M и B , тем большая часть вещества находится в жидком состоянии. Движение точки M вдоль прямой AB вверх изображает увеличение объема при постоянной температуре, т.-е. превращение жидкости в пар, как это было показано на рис. 62; наоборот, движение точки M вниз изображает сжатие пара в жидкость при постоянной температуре.

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

По мере повышения температуры объем жидкости увеличивается быстрее, так как ее коэффициент расширения возрастает. Поэтому кривая LL' на рис. 70 при повышении температуры искривляется вверх (ср. рис. 5). С другой стороны, кривая GG' при более высоких температурах круче загибает вниз; таким образом, обе кривые, встречаясь между собой, сливаются вместе в некоторой точке C , как это показано на рис. 71. Точка C встречи обеих кривых объема пара и жидкости носит название критической точки, а температура OT' , при которой происходит слияние кривых, называется критической температурой. В точке C обе кривые GC и LC не только пересекаются, но имеют и общую касательную и таким образом являются как бы двумя ветвями одной и той же кривой GLC . При критической температуре удельные объемы пара и жидкости равны между собой, т.-е. жидкость и пар приобретают одинаковую плотность. Этот общий удельный объем жидкости и пара называется критическим объемом. При критической температуре исчезает всякое различие между жидкостью и паром, и если в закрытом сосуде при температуре

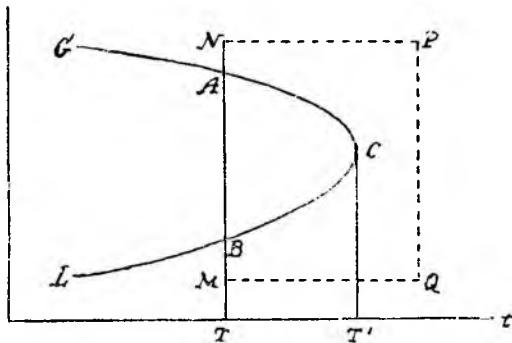


Рис. 71.

ниже критической имелись жидкость и насыщенный пар, то выше критической температуры мы получаем однородное вещество, наполняющее весь сосуд, которое, при подвижности своих частиц, одинаково может считаться и жидкостью и паром. Скрытая теплота испарения всегда уменьшается с повышением температуры и при критической температуре становится равна 0. Действительно, если при критической температуре различие между жидкостью и паром исчезает, то не нужно никакой затраты энергии для перевода жидкости в пар.

Кривая TC на рис. 64, изображающая зависимость давления насыщенного пара от температуры, является в то же время, как мы видели, границей, по обе стороны которой располагаются на диаграмме точки, изображающие жидкое и газообразное состояния. Так как при критической температуре, или, как говорят, в критическом состоянии, различие между жидкостью и паром пропадает, то и кривая TC должна кончаться при критической температуре. Ордината точки C на рис. 64 изображает давление насыщенного пара в момент исчезновения различия между им и жидкостью. Это давление называется критическим давлением.

Далее, на рис. 72 изображены изотермы жидкости и пара, представляющие зависимость давления пара и жидкости от объема; одна из этих изотерм рассматривалась нами уже на рис. 63. По мере повышения температуры давление пара увеличивается, и поэтому изотермы, соответствующие более высоким температурам, располагаются на диаграмме выше. Кроме того, точки L и G , абсциссы которых изображают объем жидкости и пара, находящихся в равновесии между собой, при повышении температуры должны сближаться между собой, как

это видно из рис. 71, где разность объемов TA и TB при увеличении температуры уменьшается, и таким образом прямолинейный отрезок LG на рис. 71 должен становиться тем короче, чем более высокой температуре соответствует данная изотерма. При критической температуре точки A и B на рис. 71 сливаются в одну точку C . То же самое должно произойти и с точками L и G на рис. 72; при этом весь отрезок LG стягивается в одну точку C , которая является точкой перегиба на

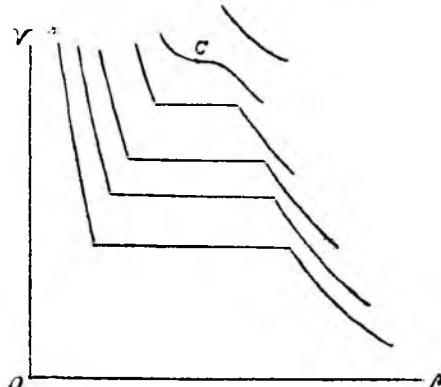


Рис. 72.

изотерме критической температуры. При еще более высоких температурах исчезает и эта точка перегиба, так что при температурах достаточно высоких изотерма постепенно превращается в изотерму идеального газа, изображенную на рис. 14.

В следующей таблице приведены критические температуры t и критические давления p для некоторых веществ:

	t	p
Ртуть	1077°	456 атм.
Вода	374°	217 »
Углекислота	31°	73 »
Кислород	— 118°	50 »
Азот	— 146°	35 »
Гелий	— 268°	2,3 »

ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗА В ЖИДКОСТЬ (СЖИЖЕНИЕ ГАЗА)

Точка N на рис. 71 изображает вещество в газообразном состоянии, так как объем его TN больше объема насыщенного пара TA при той же температуре OT . Если будем сдавливать газ, то в момент, когда объем его сделается равным TA , газ превратится в насыщенный пар. По мере того, как объем будет уменьшаться от TA до TB , пар будет частью превращаться в жидкое состояние, пока объем взятого нами вещества не будет равным TB , т.-е. все вещество не превратится в жидкость. Дальнейшим сжатием можно уменьшить объем полученной жидкости и довести его до некоторой величины TM . Таким образом мы можем посредством уменьшения объема превратить газ N в жидкость M , при чем, пока точка, изображающая состояние вещества, лежит выше кривой GC , мы имеем газ, ниже LC — жидкость; пока точка движения между кривыми GC и LC , мы имеем неоднородную, двухфазную систему, состоящую из пара и жидкости.

Описанное превращение возможно, очевидно, только в том случае, если точка N расположена левее C , т.-е. если температура газа ниже критической температуры; только при этом условии прямая постоянной температуры NT может пересечь двухфазную область GCL . Пусть температура газа выше критической, и состояние его представляется какой-нибудь точкой P на рис. 71. Сжимая этот газ до объема Q , мы нигде не пересекаем двухфазной области, следовательно, вещество находится все время в одном и том же состоянии, которое на всем пути PQ тем ближе к идеальному газу, чем выше температура. Таким образом, превращение газа в жидкость путем сжатия при постоянной температуре возможно только в том случае, если выбранная температура ниже критической. Так, например, для сжижения воздуха необходимо сжимать его при температуре ниже — 146°, т.-е. критической температуры азота.

Вследствие ограниченности двухфазной области GCL переход газа N в жидкость M возможен не только через неоднородные состояния, в которых имеются одновременно жидкость и пар. Возможен переход газа в жидкость в обход точки C любым путем исключительно через однородные состояния, когда вещество находится все время только в одной фазе. Один из возможных путей такого перехода показан на рис. 71 ломаной линией $NPQM$: газ нагревается при постоянном объеме выше критической температуры до состояния P , сжимается далее при постоянной температуре до состояния Q , при котором объем равен окончательному объему жидкости, и, наконец, охлаждается при постоянном объеме до M . Изменение состояния вещества при таком переходе идет все время непрерывно, и ни в один момент не происходит разделения вещества на две фазы, как это имеет место при обыкновенном сжатии на пути AB .

НАГРЕВАНИЕ ЖИДКОСТИ И ПАРА ПРИ ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ

Представим себе запаянную трубку, часть объема которой занята жидкостью, остальная часть—насыщенным паром. Тогда объем данной системы меньше, чем если бы все вещество было в газообразном состоянии, и больше, чем если бы все оно состояло из одной жидкости. В этом случае состояние вещества должно изобразиться точкой между кривыми GC и LC на рис. 71, или точкой D на рис. 73.

Пусть в трубке содержится сравнительно мало жидкости и много пара; тогда объем всей системы близок к тому, если бы

все вещество было в газообразном состоянии, и поэтому точка расположена близко от кривой GC . При нагревании трубки общий объем ее изменяется мало, и поэтому изменение состояния системы из жидкости и пара можно изобразить горизонтальной прямой

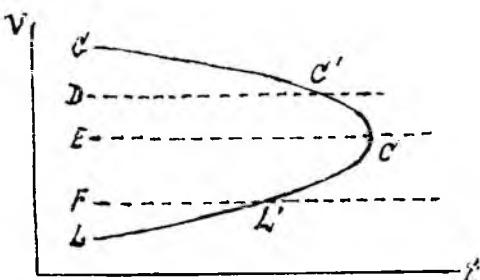


Рис. 73.

DG' . Точка G' соответствует той температуре, когда все вещество превратилось в пар; следовательно, при нагревании трубки жидкость постепенно испаряется, и в точке G' исчезает последняя жидкость.

Пусть теперь трубка содержит много жидкости и мало пара. Тогда объем вещества близок к объему чистой жидкости, и изображающая вещество точка F лежит близко к кривой LC .

При нагревании трубки, содержащейся в ней вещество изменяет свое состояние вдоль прямой FL' и в точке L' попадает на кривую LC , т.е. все вещество делается жидким. Мы приходим, таким образом, к странному на первый взгляд результату, что пар можно превратить в жидкость при нагревании. Это странное явление объясняется тем, что в трубке при нагревании, происходят два процесса. С одной стороны, жидкость испаряется, вследствие чего уровень ее понижается. С другой стороны, жидкость расширяется от нагревания, что вызывает поднятие ее уровня. В системе, представленной точкой D , объем жидкости был мал, а так как расширение жидкости пропорционально первоначальному объему, то и оно было недостаточно велико, чтобы заметно повышать уровень жидкости; уровень жидкости понижался вследствие ее испарения, пока не исчез в нижнем конце трубки. Если же первоначальный объем жидкости велик, то жидкость расширяется сильно, и происшедшее отсюда повышение уровня происходит быстрее, чем понижение его от испарения. В результате этого уровень жидкости при нагревании поднимается и при своем поднятии сжимает находящийся вверху трубки насыщенный пар, пока весь пар не превратится в жидкость. При этом уровень жидкости исчезает в верхнем конце трубки.

Рассмотрим теперь случай, когда количества жидкости и пара в трубке выбраны так, что общий объем системы, представленный точкой E , равен критическому объему. Тогда, при нагревании, точка, изображающая состояние системы все время находится в двухфазной области, пока не попадает в критическую точку C . При этом повышение уровня жидкости от расширения более или менее уравновешивается понижением его вследствие испарения, так что общее передвижение уровня неизначительно. В то же время жидкость при расширении становится менее плотной, а пар вследствие все продолжающегося испарения делается более плотным. В критической точке C плотности пара и жидкости становятся друг другу равными, различие между паром и жидкостью исчезает, и уровень пропадает сам собой, так как выше и ниже его оказывается одно и то же вещество.

ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ В КРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Если мы выделим мысленно внутри газа некоторый объем, не отделенный никакими стенками от окружающего газа, то количество молекул в этом объеме не остается постоянным. Вследствие теплового движения молекул, внутрь данного объема входят новые молекулы, другие выходят из него, так что общее число молекул в выбранном нами объеме все время колеблется около некоторой средней величины, соответствующей состоянию равновесия. Чем меньше молекул в данном объеме,

т.-е. чем меньше выбранный объем, и чем меньше плотность газа, тем больше относительное колебание числа молекул, так как появление или исчезновение одной молекулы в данном объеме тем заметнее, чем меньше общее число находящихся в нем молекул.

С изменением числа молекул в каждом данном участке газа связано и изменение плотности газа в этом участке. Однако, сколько-нибудь значительные увеличение и уменьшение плотности должны возникать очень редко и на очень короткое время, так как большая плотность газа вызывает и большее давление в данном месте, а образовавшаяся разность давлений всегда стремится выравняться. Как было сказано выше, эти местные изменения плотности газа создают неоднородность в атмосферном воздухе, которая ведет к объяснению голубого цвета неба.

Если мы посмотрим на критическую изотерму вещества, изображенную на рис. 72, то можно заметить, что вблизи критической точки С касательная к кривой горизонтальна, и, следовательно, перемещение по кривой, соответствующее некоторому довольно значительному изменению объема, связано с чрезвычайно малым изменением давления. Поэтому, вблизи критического состояния, местные уплотнения, происходящие вследствие движения молекул вещества, почти не сопровождаются изменением давления, а потому и не стремятся выравниваться. Это сказывается в том, что жидкость и газ вблизи критической температуры делаются мутными вследствие неоднородной плотности. По некоторому сходству с опалом, мутной разновидностью кварца, это помутнение вещества вблизи критической температуры носит название опалесценции.

КРИТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Критическая температура, критический объем и критическое давление носят общее название критических постоянных данного вещества. Их величины связаны с коэффициентами R , a и b , входящими в уравнение ван-дер-Ваальса (27):

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT.$$

Если написать это уравнение в форме (27')

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0,$$

то, как мы уже указывали выше, мы получаем уравнение третьей степени относительно v , а такое уравнение для данных значений T и p должно иметь три значения, или три корня для v . Геометрически это выражается тем, что кривая, построенная по уравнениям (27) или (27'), в координатах v , p при T постоянном должна пересекаться с горизонтальной прямой, соответствующей постоянной величине p , в трех точках. Это обстоятельство уже было нами рассмотрено на рис. 66. Если обозначим три значения v при p постоянном через v_1 , v_2 и v_3 , то, как известно из алгебры, уравнение, имеющее эти корни должно иметь такой вид:

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0.$$

Это уравнение должно быть тождественно с уравнением (27'), если разделить обе части его на p :

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0.$$

Кривая, показанная на рис. 66, в своих устойчивых частях AL и GB совпадает с кривой $ALGB$, изображенной на рис. 63. Эта последняя при повышении температуры изменяется так, как показано на рис. 72. При критической температуре точки L и G на рис. 63 сливаются между собой; то же самое должно произойти с точками L и G на рис. 66; при этом изгиб $LNMG$ должен весь стянуться в одну точку перегиба C , указанную на рис. 72, и поэтому все три объема v_1 , v_2 и v_3 должны сделаться равны между собой и равны критическому объему v_k :

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_k;$$

отсюда уравнение изотермы рис. 72 для критической температуры, так называемой критической изотермы, должно получить следующий вид:

$$(v - v_k)^3 = 0,$$

или в раскрытом виде:

$$v^3 - 3 v_k v^2 + 3 v_k^2 v - v_k^3 = 0.$$

Это уравнение должно быть тождественно с уравнением ван-дер-Ваальса для критической температуры T_k при давлении p , равном критическому давлению p_k :

$$v^3 - \left(\frac{RT_k}{p_k} + b \right) v^2 + \frac{a}{p_k} v - \frac{ab}{p_k} = 0.$$

Если эти два уравнения тождественны, то их коэффициенты при равных степенях v должны быть соответственно равны:

$$\frac{RT_k}{p_k} + b = 3 v_k,$$

$$\frac{a}{p_k} = 3 v_k^2,$$

$$\frac{ab}{p_k} = v_k^3.$$

Из получившихся таким образом трех уравнений можно определить коэффициенты уравнения ван-дер-Ваальса R , a и b через критические постоянные T_k , v_k и p_k :

$$R = \frac{8 p_k v_k}{3 T_k},$$

$$a = 3 p_k v_k^2,$$

$$b = \frac{v_k}{3}.$$

Из этих же трех уравнений можно также выразить критические постоянные через коэффициенты R , a , b .

Заменим теперь в основном уравнении ван-дер-Ваальса (27) коэффициенты R , a , b их последними выражениями:

$$\left(p + \frac{3 p_k v_k^2}{v^2} \right) \left(v - \frac{v_k}{3} \right) = \frac{8 p_k v_k}{3 T_k} T.$$

Разделим обе части этого уравнения на $p_k v_k$:

$$\left[\frac{p}{p_k} + \frac{3}{\left(\frac{v}{v_k} \right)^2} \right] \left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k}.$$

В полученном таким образом уравнении температура, объем и давление входят только в виде отношений к соответствующим критическим постоянным; обозначим эти отношения следующим образом:

$$\frac{T}{T_k} = \tau, \quad \frac{v}{v_k} = \omega, \quad \frac{p}{p_k} = \varphi.$$

Полученные нами отношения τ , ω , φ носят название приведенной температуры, приведенного объема и приведенного давления; они представляют собой абсолютную температуру, объем и давление тела, когда за единицу температуры, объема и давления приняты соответствующие критические постоянные. Если подставить обозначения приведенных величин в последнее уравнение и при этом помножить обе части его на 3, получаем так называемое приведенное уравнение состояния:

$$\left(\varphi + \frac{3}{\omega^2} \right) \left(3\omega - 1 \right) = 8\tau.$$

Это уравнение одинаково для всех веществ, так как в него не входят явным образом никакие коэффициенты, зависящие от свойств того или другого вещества. Различие веществ проявляется в этом уравнении только в том, что приведенные давление φ , объем ω и температура τ для разных веществ выражаются в разных единицах, так как за единицы принимаются критические постоянные данного вещества.

VIII. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Как указано выше в главе о газах, учение о связи между теплотой и другими видами энергии называется термодинамикой. Так как все явления природы сопровождаются переходами и превращениями энергии, и так как теплота по отношению к другим видам энергии занимает, как мы увидим ниже, совершенно особое положение, то поэтому законы термодинамики приложимы ко всевозможным явлениям природы независимо от их внутреннего механизма и потому обладают чрезвычайно общностью. Примером может служить первый закон термодинамики, являющийся не чем иным, как законом сохранения энергии, и выражаящийся приведеною выше формулой (15)

$$H = E + \frac{1}{J} W \quad (15):$$

теплота H , введенная в тело, равна увеличению E энергии тела плюс совершенная телом внешняя работа W ; при этом, если H и E выражены в калориях, а W — в механических единицах, то величину W нужно разделить на механический эквивалент теплоты J .

ЭНЕРГИЯ КАК ФУНКЦИЯ СОСТОЯНИЯ

Состоянием тела в широком смысле мы называем совокупность всех его физических и химических свойств, каков его химический состав, твердое, жидкое или газообразное состояние, плотность, температура, упругость, электрический потенциал, степень намагничения, положение его относительно других тел и т. д. Когда все свойства тела вполне определены и могут быть выражены определенными числовыми величинами, мы говорим, что тело находится в определенном состоянии. При этом и энергия тела имеет определенную величину, т.-е. тело, находящееся в определенном состоянии, может иметь только одно определенное количество энергии. Действительно, энергия тела, т.-е. его способность совершать работу, зависит от всех физических и химических свойств тела, т.-е. от его состояния, и не может быть изменена без изменения состояния тела. Это свойство энергии выражается словами, что энергия есть функция состояния.

ЦИКЛЫ

Представим себе, что какое-нибудь тело изменяет свое состояние так, что после различных изменений оно приходит снова в свое первоначальное состояние. Такой процесс изменения состояния тела называется замкнутым процессом или циклом. Для примера рассмотрим газ, который расширяется при нагревании под постоянным давлением, начиная от некоторого состояния A . Это состояние изображено точкой A на диаграмме объема и давления рис. 74, и координаты точки дают объем и давление газа в этом состоянии. Когда объем газа увеличится от величины $0a$ до $0b$, газ придет в состояние, представленное точкой B . Мы можем себе представить, что расширение газа связано с поднятием поршня в цилиндре, изображенном на рис. 17. В состоянии B поршень закрепляется, и газ начинает охлаждаться при постоянном объеме; от этого охлаждения давление газа уменьшается от величины bB до bC в новом состоянии C . Начиная с этого нового состояния, газ сдавливается при постоянной температуре, для чего цилиндр с газом помещается в сосуд—термостат, температура в ко-

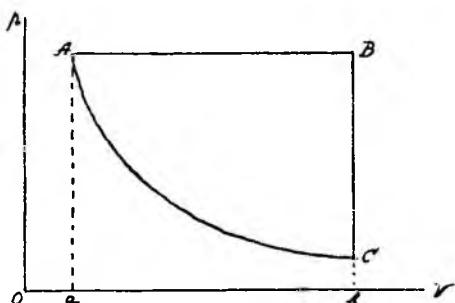


Рис. 74.

тором поддерживается постоянной. При сжатии газа развивается теплота, которая передается термостату. Во время этого изотермического сжатия точка, изображающая на диаграмме состояние газа, движется из положения C по изотерме CA , которую мы уже видели выше на рис. 18, при чем состояние C всегда можно выбрать таким образом, чтобы изотерма CA проходила через точку A , изображающую первоначальное состояние газа. Этим изотермическим сжатием и завершается цикл, приводящий газ в его первоначальное состояние.

Таким образом, если изображать какое-нибудь тело точкой на диаграмме, всякий цикл должен изображаться в виде некоторой замкнутой линии, примером которой может служить линия $ABC A$, изображающая определенное изменение состояния газа. Так как тело возвращается при этом в свое первоначальное состояние, то в результате цикла энергия тела остается без изменения.

РАБОТА ЦИКЛА

Определим величину работы, которую производит тело, совершающее цикл. Рассмотрим для этого пример газа, пред-

ставленный на рис. 74. Работа W расширения газа вычисляется по известной уже нам формуле (13):

$$W = p \cdot \Delta v,$$

где p —давление газа, Δv —изменение его объема. При расширении газа от состояния A до B , давление p остается постоянным и равным p_A , а изменение объема $\Delta v = Ob - Oa = AB$. Таким образом, величина работы расширения газа на пути AB изображается, подобно тому, как мы имели это на рис. 18, площадью aAb . Далее, при охлаждении газа от B до C , объем его не изменяется, поэтому $\Delta v = 0$, и, следовательно, никакая работа не производится. Затем при сжатии газа от C снова до A газ уже не совершает работу; наоборот, чтобы сжать газ, следует затратить работу внешней силы против его давления. Эта работа будет, таким образом, отрицательной и будет изображаться так же, как и на рис. 17, площадью aAc . Таким образом, для получения работы всего цикла следует из положительной работы aAb вычесть отрицательную работу aAc , и тогда оказывается, что работа, производимая газом при совершении цикла, равна площади ABC , т.е. площади, ограниченной тою замкнутой линией, по которой движется точка, изображающая состояние газа. Эту площадь можно назвать площадью цикла.

То, что было сказано о цикле изображенном на рис. 74, относится ко всякому циклу, представляющему собой изменение состояния какого угодно тела. Работа цикла в диаграмме объема и давления изображается площадью цикла.

Так как тело по совершении цикла возвращается в первоначальное состояние, то энергия его в результате остается без изменения, и поэтому работа, совершенная при прохождении цикла, черпается исключительно из притекающей извне теплоты. Так, в рассмотренном на рис. 74 примере газа сообщается теплота при расширении от состояния A до B , и отнимается теплота при изменении состояния от B до C и от C до A . Избыток полученной газом извне теплоты над отданной им наружу и затрачивается на совершение работы. Таким образом, ко всякому циклу можно применить 1-й закон термодинамики (15) в такой форме:

$$H = \frac{1}{J} W;$$

так как изменение энергии тела $E = 0$, то вся сообщенная телу теплота H идет на производство работы W .

Всякое тело, совершающее цикл, является, таким образом, тепловой машиной, которая производит механическую работу на расчет полученной ею теплоты. В рассмотренном нами случае,

на рис. 74, точка, изображающая состояние тела, описала цикл ABC в направлении движения часовой стрелки; при этом работа aAb есть положительная работа расширения, aAc — отрицательная работа сжатия газа. Если же изменение состояния происходит в направлении обратном часовой стрелке ABC , то газ расширяется по изотерме AC , совершая положительную работу $aACb$, которая меньше отрицательной работы сжатия $aABb$. Общая работа цикла ABC оказывается теперь отрицательной, т.-е. для совершения цикла нужно приложить к газу работу извне, и эта работа превращается по формуле

$$H = \frac{1}{J} W$$

в эквивалентное количество теплоты. Таким образом, если цикл проходится по часовой стрелке, мы имеем превращение теплоты в работу; при прохождении цикла в обратном направлении работа превращается в теплоту.

ЦИКЛ КАРНО

Среди различных циклов заслуживает особого интереса так называемый цикл Карно, который может совершать любое упругое тело, и которое состоит из двух изотермических и двух адиабатных процессов. Пусть состояние некоторого тела, хотя бы газа, изображается точкою A на диаграмме объема и давления, представленной на рис. 75. Тело, совершающее цикл,

мы будем называть работающим телом, и мы представляем себе, что оно заключено в цилиндре под поршнем, как показано на рис. 17.

Заставим сначала работающее тело расширяться при постоянной абсолютной температуре T_1 вдоль изотермы AB . Для

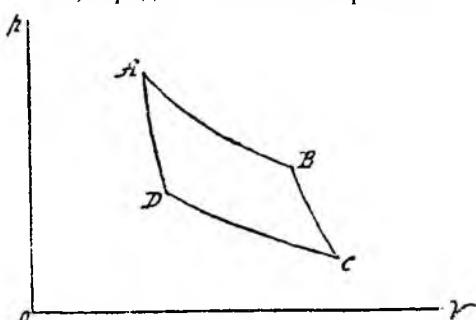


Рис. 75.

этого мы представим себе, что стенки и поршень цилиндра, заключающего в себе работающее тело, сделаны из вещества, не пропускающего теплоты; наоборот, дно цилиндра хорошо проводит теплоту, и для получения постоянной температуры T_1 мы ставим цилиндр на сосуд (термостат) большой теплоемкости, имеющий температуру T_1 . Расширяющееся тело, поднимая поршень, совершает работу, которая производится на счет теплоты, притекающей из термостата; поэтому самый термостат с абсолютной температурой T_1 будем называть нагревателем. Самое расширение работающего тела

происходит таким образом, что с поршня постоянно снимается по частям груз, вследствие чего работающее тело постепенно поднимает поршень. Если мы сразу снимем с поршня сколько-нибудь значительную часть груза, поршень сразу поднимется работающим телом, и произведенная при этом работа вызовет охлаждение тела; для того, чтобы восстановилась прежняя температура T_1 , потребуется некоторое время, пока теплота перетечет от нагревателя в цилиндр. Такое расширение не будет, следовательно, вполне изотермическим, так как при всяком снятии части груза температура будет временно понижаться. Для того, чтобы расширение тела происходило при постоянной температуре, и чтобы точка, изображающая состояние тела на рис. 75, передвигалась действительно по изотерме AB , необходимо снимать груз с поршня бесконечно малыми порциями; тогда поршень каждый раз будет подниматься на бесконечно малую величину, т.-е. будет подниматься бесконечно медленно, и таким образом температура работающего тела будет успевать выравниваться и все время будет сохранять постоянную величину T_1 . Чтобы яснее представить себе такой способ снятия груза, вообразим, что на поршне цилиндра S укреплен столик T с песком, как это показано на рис. 76.

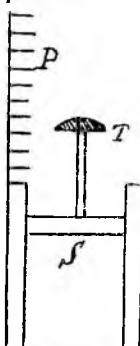


Рис. 76.

Поднимаясь вместе с поршнем, столик проходит мимо ряда неподвижных полок P , при чем мы сбрасываем со столика песчинку на ту полку, которая находится на одном уровне со столиком; от этого поршень становится легче, и столик поднимается давлением работающего тела в уровень со следующей полкой; тогда мы сдвигаем на следующую полку еще песчинку, от чего столик поднимается к третьей полке и т. д. Если полки расположены бесконечно часто, и если песчинки бесконечно легки, то подъем поршня будет совершаться бесконечно медленно, и необходимое условие постоянства температуры будет выполнено.

Когда работающее тело расширится таким образом до состояния B , дальнейшее расширение будем производить адиабатно, т.-е. без получения и без отдачи теплоты. Для этого мы снимаем цилиндр с нагревателя и ставим его на подставку, не проводящую теплоты. Сбрасывая дальше песок со столика на полки, мы заставляем работающее тело расширяться вдоль адиабаты BC . Так как теплота теперь к телу не притекает, то работа расширения, т.-е. в данном случае работа поднятия песка на более высокие полки, совершается на счет энергии самого тела, вследствие чего тело будет охлаждаться. Поэтому давление должно теперь падать быстрее, чем на изотерме AB , и адиабата BC круче падает вниз, чем изотерма, как мы видели на рис. 19 для газа.

При расширении вдоль адиабаты BC тело охлаждается в состоянии C до некоторой абсолютной температуры T_2 . Тогда мы снимаем цилиндр с непроводящей теплоту подставки и ставим его на сосуд большой теплоемкости, имеющий ту же температуру T_2 , что и цилиндр. Затем мы начинаем бесконечно медленно сжимать работающее тело, для чего будем сбрасывать песок с полок обратно на столик. Работа сжатия превращается в теплоту, которая уходит теперь с тела на термостат температуры T_2 ; этот второй термостат мы будем называть поэтому холодильником. При бесконечно медленном сжатии температура тела остается все время равной T_2 , и точка, изображающая состояние, передвигается теперь влево по изотерме CD .

Таким образом, мы сжимаем тело до некоторого состояния D , при чем точка D должна лежать на одной адиабате вместе с A . Тогда снова ставим цилиндр на нетеплопроводную подставку и, продолжая сбрасывать песок, сжимаем тело адиабатно до состояния A , вследствие чего температура тела снова повышается насчет производимой извне работы до прежней величины T_1 , и цикл оказывается законченным.

В результате цикла работающее тело получает от нагревателя при расширении на изотерме AB некоторое количество теплоты H_1 ; при сжатии на изотерме CD тело отдает холодильнику количество теплоты H_2 ; при изменении состояния вдоль адиабат BC и DA тело не получает и не теряет теплоты. Таким образом, работающее тело получает общее количество теплоты, равное $H_1 - H_2$. Эта теплота, как и во всяком цикле, расходуется на работу, равную площади цикла $ABCD$; в рассматриваемом случае эта работа заключалась в поднятии песка на более высокие полки, при чем на пути ABC сбрасывается со столика больше песка, чем сбрасывается обратно на столик на пути CDA , и часть песка остается поднятой на полки; это происходит потому, что сжимать тело по линии CDA приходится меньшим давлением, чем то давление, которое совершает работу расширения по линии ABC .

Часть теплоты $H_1 - H_2$, превращенная телом в работу, меньше всего количества теплоты H_1 , полученного от нагревателя. Величина γ , равная отношению

$$\gamma = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \quad (39),$$

называется экономическим коэффициентом, или коэффициентом полезного действия цикла Карно. Такой коэффициент существует у каждой тепловой машины и показывает, какую долю получаемой теплоты машина превращает в работу.

ЦИКЛ КАРНО С ИДЕАЛЬНЫМ ГАЗОМ.

Если работающим телом в цикле Карно является идеальный газ, то вычисление экономического коэффициента не представляет трудностей. Мы видели выше, что идеальный газ при расширении не совершает внутренней работы против молекулярных сил, так как его молекулы друг друга не притягивают. Поэтому при изотермическом расширении газа вся

полученная от нагревателя теплота H_1 идет исключительно на работу поднятия поршня W_1 , т.е.

$$H_1 = \frac{1}{J} W_1 ,$$

где J — механический эквивалент теплоты. Но работа расширения идеального газа W_1 находится по формуле (13'')

$$W_1 = RT_1 \lg \frac{v_2}{v_1} ,$$

откуда

$$H_1 = \frac{RT_1}{J} \lg \frac{v_2}{v_1} ,$$

где v_1 и v_2 — объемы газа в состояниях A и B . Таким же образом находим теплоту, отданную газом при сжатии холодильнику:

$$H_2 = -\frac{RT_2}{J} \lg \frac{v_3}{v_4} ,$$

где v_3 и v_4 — объемы газа в состояниях C и D .

Обозначим через p_1, p_2, p_3, p_4 давления газа в состояниях A, B, C, D . Так как точки A и D лежат на одной адиабате, то к состояниям A и D можно применить уравнение Пуассона (19); то же относится и к состояниям B и C :

$$\frac{p_1 v_1^k}{p_2 v_2^k} = \frac{p_3 v_3^k}{p_4 v_4^k} ,$$

Разделим второе из этих равенств на первое:

$$\frac{p_2 v_2^k}{p_1 v_1^k} = \frac{p_3 v_3^k}{p_4 v_4^k} .$$

Далее, так как точки A и B лежат на одной изотерме, то к состояниям A и B применим закон Бойля-Мариотта; то же относится к состояниям C и D :

$$p_2 v_2 = p_1 v_1 ,$$

$$p_3 v_3 = p_4 v_4 .$$

Пользуясь этими равенствами, можно произвести сокращение дробей в предыдущем уравнении:

$$\frac{v_2^{k-1}}{v_1^{k-1}} = \frac{v_3^{k-1}}{v_4^{k-1}} ,$$

откуда получаем

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4} .$$

Таким образом, под знаком \lg в выражениях для H_1 и H_2 мы можем в обоих случаях поставить отношение $\frac{v_2}{v_1}$:

$$H_1 = \frac{RT_1}{J} \lg \frac{v_2}{v_1} ,$$

$$H_2 = -\frac{RT_2}{J} \lg \frac{v_2}{v_1} .$$

Отсюда в выражении экономического коэффициента γ сокращаются все величины, кроме T_1 и T_2 :

$$\gamma = -\frac{T_1 - T_2}{T_1} . \quad (39').$$

Таким образом, экономический коэффициент цикла Карно с идеальным газом зависит исключительно от абсолютных температур нагревателя и холодильника.

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРОЦЕССЫ

Различные процессы в природе могут идти в прямом и в обратном направлениях: температура тела может повышаться и понижаться, газ может сжиматься и расширяться, железо—намагничиваться и размагничиваться, кристаллы могут плавиться, и, наоборот, жидкость—закристаллизовываться и т. д. Если некоторый процесс, происходящий с данными телами, можно провести в обратном направлении так, чтобы тела пришли в первоначальное состояние, и притом таким образом, чтобы все тела, участвующие в этом процессе, проходили в обратном процессе через те же промежуточные состояния, что и в прямом процессе, только в обратном порядке, такой процесс называется обратимым; если же процесс таков, что его нельзя провести в обратном направлении, проводя тела через те же промежуточные состояния, хотя бы тела и пришли в результате в свое первоначальное состояние,—такой процесс называется не обратимым.

Представим себе газ, заключенный в цилиндре, закрытом поршнем. Если мы внезапным движением поршня заставим газ расшириться, такое расширение газа будет необратимым. Действительно, как только мы выдвинем поршень, давление газа непосредственно у поршня будет меньше, чем вдали от поршня, так как газ расширится не моментально, и потребуется некоторое время, чтобы газ равномерно занял весь предоставленный ему объем, и давление его выравнялось. Такой процесс нельзя провести обратно через те же состояния, так как, вдвигая поршень обратно, мы получим у поршня не разрежение, а сгущение газа, которое затем должно исчезнуть, когда давление выравняется. Таким образом, внезапное расширение или сжатие газа есть процесс необратимый. Чтобы расширить газ обратимым образом, необходимо выдвигать поршень бесконечно медленно, чтобы давление газа во всякий момент было во всем объеме одинаково: тогда состояние газа будет зависеть только от положения поршня независимо от того, в какую сторону он движется, следовательно, процесс будет обратимым.

В цикле Карно мы имели дело с изотермическим расширением газа, которое является обратимым только в том случае, если оно происходит бесконечно медленно; при этом давление во всей массе газа должно все время равняться внешнему давлению на поршень, а температура газа должна быть равна температуре нагревателя, правильнее сказать—должна быть на бесконечно малую величину ниже температуры нагревателя, чтобы теплота все-таки могла переходить от нагревателя на газ. Если бы мы, вместо того, чтобы бесконечно медленно сбрасывать песок с поршня, сразу сняли сколько-нибудь значительный груз, внешнее давление сразу уменьшилось бы на конечную величину и на некоторое время стало бы меньше

давления газа в цилиндре. Тогда газ сразу расширился бы и при этом охладился бы несколько ниже температуры нагревателя, так что потребовалось бы некоторое время для того, чтобы газ снова принял прежнюю температуру. Такой процесс не был бы изотермичным и был бы необратим, так как, сжимая газ до прежнего объема, мы не могли бы заставить его охладиться ниже температуры нагревателя, а, наоборот, заставили бы его нагреться выше этой температуры; таким образом, в двух противоположных процессах промежуточные состояния были бы неодинаковы.

Из приведенных примеров видно, что процесс может быть обратимым только в том случае, если все состояния, через которые проходят тела, участвующие в процессе, являются состояниями равновесия, при которых температура и давление в данных телах должны быть всюду одинаковы и равны температуре окружающих тел и внешнему давлению. В таком же равновесии должны быть и жидкости, соприкасающиеся со своим паром, т.-е. пар должен быть насыщенный и т. д. Если же какое-нибудь состояние, через которое проходят тела в данном процессе, отличается от состояния равновесия, то при обратном процессе, как показывают приведенные примеры, состояние тел должно уклониться от равновесия в обратную сторону; таким образом, промежуточные состояния в прямом и обратном процессах не будут те же самые, и первоначальный процесс будет необратимым.

Таким образом, обратимый процесс есть такой процесс, который состоит из последовательных состояний равновесия. Как показывают примеры, это достижимо только в том случае, если процесс совершается бесконечно медленно. Понятно, что действительные процессы в природе никогда не совершаются бесконечно медленно и поэтому никогда не бывают обратимыми; обратимый процесс представляет собой некоторый предельный случай, к которому можно на практике подойти как угодно близко, если иметь дело с достаточно медленными процессами, во время которых можно считать, что в каждый данный момент в рассматриваемых телах успевает установиться равновесие.

ОБРАТИМОСТЬ ЦИКЛА КАРНО

Если тела претерпевают сложный процесс, состоящий из последовательного ряда отдельных обратимых процессов, то очевидно, что весь сложный процесс обратим. Если же хотя бы один из отдельных процессов необратим, то и весь сложный процесс является необратимым. Рассмотренный нами цикл Карно состоит из четырех процессов, двух изотермических и двух адиабатных, при чем все четыре процессы обратимы, так как, совершаясь бесконечно медленно, они состоят из последовательных состояний равновесия. Следовательно, и весь цикл Карно обратим.

При наших рассуждениях мы предполагали, что работающее тело в цикле Карно проходит состояния A, B, C, D (рис. 75) так, что точка, изображающая состояние тела, описывает четырехугольник $ABCD$ в направлении движения часовой стрелки. При этом тело берет от нагревателя на изотерме AB количество теплоты H_1 , на изотерме CD отдает холодильнику количество теплоты H_2 и количество теплоты $H_1 - H_2$ превращает в работу.

Так как цикл Карно обратим, то мы можем заставить работающее тело пройти через те же состояния в обратном порядке $ADCBA$, при чем точка, изображающая состояние тела, опишет тот же четырехугольник против движения часовой стрелки. В этом случае тело берет от холодильника на изотерме DC количество теплоты H_2 и отдает нагревателю на изотерме BA количество теплоты H_1 ; избыток же теплоты $H_1 - H_2$, отданной сверх полученного, тело черпает из совершенной над ним извне работы.

Тела, работающие в цикле Карно, представляют собой, таким образом, пример обратимой тепловой машины, которая, принимая от нагревателя теплоту H_1 , переводит часть ее $H_1 - H_2$ в работу и отдает остаток H_2 холодильнику. Если заставить итти машину обратным ходом, то она превратит полученную извне работу в количество теплоты $H_1 - H_2$, которое вместе с взятой от холодильника теплотой H_2 отдается нагревателю.

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Все явления природы подчиняются закону сохранения энергии, который является первым законом термодинамики. Однако, хотя закон сохранения энергии и определяет собой до некоторой степени характер происходящих явлений, тем не менее этот закон недостаточен для того, чтобы предсказать, в каком направлении данное явление должно протекать. Представим себе два тела, различной температуры, касающиеся друг друга. Мы знаем, что теплота может переходить с одного тела на другое, при чем закон сохранения энергии требует только, чтобы количество теплоты, исчезнувшее на одном теле, было равно количеству теплоты, появившемуся на другом. Первый закон термодинамики не говорит нам, в каком направлении потечет теплота, т.-е. которое из двух тел должно охлаждаться, и которое должно нагреваться. На самом деле теплота потечет от тела с более высокой температурой к телу с более низкой температурой и будет стремиться выравнивать неравенство температур. Этот последний закон, позволяющий указать направление, в котором данное явление будет происходить, не вытекает из первого закона термодинамики, но представляет собой новый закон, полученный из опыта. Это есть второй закон термодинамики.

Приложимость второго закона термодинамики не ограничивается одним явлением перехода теплоты. Это есть закон такой же общий, как и первый закон термодинамики, и в своем общем виде он позволяет предсказать направление, в котором должны протекать различные явления природы.

ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО ЗАКОНА

Всякая работа производится насчет некоторого запаса энергии, и поэтому нельзя построить такую машину, которая создавала бы работу из ничего. Существование такой машины противоречило бы закону сохранения энергии.

Однако, мы можем, казалось бы, построить машину, которая совершила бы работу на счет той теплоты, которая заключена во всех телах природы. Приведя такую машину в соприкосновение с водой океана, мы могли бы заставить ее работать насчет теплоты океана, а океан стал бы охлаждаться, замерз бы и охлаждался бы дальше, пока из получившегося льда не будет вытянута и превращена в работу вся теплота. Точно так же мы могли бы «высасывать» теплоту из всех тел природы и превращать ее в работу. Мы имели бы тогда вечный двигатель, действие которого не противоречит закону сохранения энергии.

Опыт показывает, однако, что такая машина неосуществима. Если бы мы погрузили ее в океан и пожелали бы, чтобы теплота океана переходила на машину, последняя должна иметь температуру ниже температуры океана; такая машина не может вытянуть из океана всю его теплоту, так как переход теплоты остановится, как только машина нагреется до температуры океана. Так как машина такого рода не противоречит первому закону термодинамики, то утверждение, что она неосуществима, является новым самостоятельным законом природы, основанным на опыте. Этот закон и есть второй закон термодинамики.

Смысл второго закона термодинамики может быть, следовательно, выражен такими словами: невозможно построить машину, которая, действуя периодически, могла бы совершать работу путем охлаждения некоторого источника теплоты, при чем никаких других изменений в телах не происходило бы.

Выражение «периодически действующая машина» нужно понимать в широком смысле, как тело, совершающее цикл, т.-е. которое в результате процесса не претерпевает изменений и, следовательно, не расходует своей энергии. Поэтому второй закон термодинамики можно выразить иначе: нельзя осуществить цикла, единственным результатом которого являются совершение работы и охлаждение источника теплоты. На примере цикла Карно мы видели, что работа совершается не из всей теплоты H_1 , взятой

из нагревателя, а только из части ее $H_1 - H_2$; теплота же H_2 отдается холодильнику. Таким образом, в результате цикла Карно совершается работа, охлаждается источник теплоты, но вместе с тем нагревается холодильник; если бы холодильник не нагревался, цикл Карно противоречил бы второму закону термодинамики.

ЭКОНОМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ОБРАТИМЫХ И НЕОБРАТИМЫХ МАШИН

Мы можем найти новую формулировку второго закона термодинамики, если рассмотрим экономический коэффициент обратимых и необратимых машин. Обратимой машиной мы называем такую машину, в которой работающее тело совершает обратимый цикл. Если такая машина производит работу насчет теплоты, то, заставив ее совершать цикл в обратном направлении, мы будем иметь превращение работы в теплоту.

Исходя из второго закона термодинамики, можно доказать следующее положение: экономический коэффициент необратимой машины не может быть больше экономического коэффициента обратимой машины, работающей с тем же нагревателем и тем же холодильником.

Пусть обе машины, обратимая и необратимая, берут от нагревателя одно и то же количество теплоты H_1 . Пусть (чего не может быть) экономический коэффициент γ' необратимой машины больше экономического коэффициента γ обратимой машины. Если по условию,—что всегда можно сделать,—обе машины берут от нагревателя одно и то же количество теплоты H_1 , то экономические коэффициенты машин, выражаемые формулой (39), могут быть различны только потому, что количества теплоты, отданые холодильнику, различны. Пусть эти количества для обратимой и необратимой машин будут соответственно H_2 и H'_2 ; тогда мы имеем

$$\gamma = \frac{H_1 - H_2}{H_1},$$

$$\gamma' = \frac{H_1 - H'_2}{H_1}.$$

Так как, по предположению,

$$\gamma' > \gamma,$$

то

$$H'_2 < H_2,$$

т.-е. необратимая машина большую часть теплоты должна превращать в работу.

Докажем, что это невозможно. Для этого заставим необратимую машину работать в прямом направлении, а обратимую — в обратном. Пусть необратимая машина берет от нагревателя количество теплоты H_1 , количество теплоты H'_2 переводит в

работу, а количество $H_1 - H_2$ отдает холодильнику. Обратимая машина пусть берет от холодильника теплоту H_2 и отдает нагревателю H_1 , при чем остальную теплоту $H_1 - H_2$ обратимая машина берет из работы необратимой машины, превращая ее в теплоту. Посмотрим, что получится по окончании цикла, в котором работают обе машины одновременно. Нагреватель отдаст и получит равные количества теплоты H_1 , следовательно, его состояние не изменится. Холодильник получит количество теплоты H_2' и отдаст H_2 , следовательно, он потеряет количество теплоты.

$$H_2 - H_2'.$$

Необратимая машина совершил работу $J(H_1 - H_2')$, где J — механический эквивалент теплоты; часть этой работы $J(H_1 - H_2)$ обратимая машина снова превратит в теплоту $H_1 - H_2$, так что в результате получается избыток работы

$$J(H_1 - H_2') - J(H_1 - H_2) = J(H_2 - H_2').$$

Окончательно получилось следующее: по окончании цикла совершена работа $J(H_2 - H_2')$, при чем холодильник потерял эквивалентное количество теплоты $H_2 - H_2'$, и никаких других изменений в телах не произошло. Этот результат противоречит второму закону термодинамики, так как единственным результатом цикла явилась работа, полученная на счет охлаждения источника теплоты, которым в данном случае был холодильник.

Таким образом, на основании второго закона термодинамики мы должны признать, что наше первоначальное предположение

$$\gamma' > \gamma$$

неверно, т.-е. экономический коэффициент необратимой машины не может быть больше экономического коэффициента обратимой машины, работающей с тем же нагревателем и с тем же холодильником.

Совершенно таким же путем можно доказать другое положение, именно: экономические коэффициенты всех обратимых машин, работающих с тем же нагревателем и с тем же холодильником, равны между собой.

Доказывается это положение совершенно так же, как и предыдущее, только вместо необратимой машины, работающей в прямом направлении, мы должны взять вторую обратимую машину и доказать таким способом, что ее экономический коэффициент не может быть больше такого же коэффициента первой обратимой машины, работающей, как и в предыдущем случае, в обратном направлении. Затем, пользуясь тем обстоятельством, что обе машины обратимы, мы можем их заставить поменяться ролями так, чтобы первая машина работала в прямом направлении, а вторая — в обратном. Этим путем мы докажем, что экономический коэффициент первой машины не может быть больше коэффициента второй. Отсюда следует, что экономические коэффициенты обеих машин равны.

Оба доказанные положения мы можем резюмировать следующим образом: из всех машин, работающих с тем же нагревателем и тем же холодильником, наибольшим экономическим коэффициентом обладают обратимые машины, при чем экономические коэффициенты всех обратимых машин не зависят от особенностей их конструкций и равны между собой. Это есть новое выражение второго закона термодинамики.

ДРУГАЯ ФОРМУЛИРОВКА ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Мы можем определить экономический коэффициент всех обратимых машинных, работающих с данным нагревателем и данным холодильником, если нам известен экономический коэффициент хотя бы одной из них, так как, по доказанному, коэффициенты всех обратимых машин равны между собой. Есть одна обратимая машина, у которой экономический коэффициент выражается очень просто; именно, можно доказать, что в цикле Карно с идеальным газом, где мы имеем случай обратимой машины, экономический коэффициент выражается следующей формулой:

$$\gamma = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

(см. формулу (39'), где T_1 и T_2 — абсолютные температуры нагревателя и холодильника. Отсюда, если мы напишем для γ его выражение по формуле (39), для всякой обратимой машины получается равенство

$$\frac{H_1 - H_2}{H_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где H_1 и H_2 — количества теплоты, взятое от нагревателя и отданное холодильнику. Для всякой же машины, как обратимой, так и необратимой, другими словами, для произвольного цикла, по только что доказанным положениям, левая часть последнего равенства должна быть не больше правой, т.е. быть или меньше ее, или, в крайнем случае, равняться ей. Тогда мы получаем общее выражение, справедливое для всякой машины или для всякого цикла:

$$\frac{H_1 - H_2}{H_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (40).$$

Полученную формулу мы можем рассматривать, как новое выражение второго закона термодинамики. Действительно, прежние формулировки получаются из формулы (40), как частные случаи. Представим себе машину, которая совершает работу насчет теплоты нагревателя без каких-либо изменений в других телах. В этом случае теплота H_1 целиком должна превратиться в работу, теплота же H_2 , отдаваемая холодиль-

нику, должна равняться 0. В этом случае левая часть формулы (40) обращается в единицу, и мы получаем:

$$1 < \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Но T_1 и T_2 , как абсолютные температуры, должны быть не-пременно положительны, и поэтому дробь в правой части формулы не может быть больше 1. Формула может быть верна только в том случае, если взять в ней знак = и вместе с тем положить $T_2 = 0$. Следовательно, машина, превращающая целиком теплоту в работу, мыслима только в единственном случае, как обратимая машина, холодильник которой поддерживается при температуре абсолютного 0. Понятно, что такая машина на практике осуществлена быть не может, как вследствие не-осуществимости обратимых процессов, так и вследствие того, что первая порция теплоты, принятая холодильником, подняла бы его температуру выше абсолютного 0.

Второй закон термодинамики позволяет по формуле (40) найти высший предел экономических коэффициентов различных тепловых машин. Вообразим, например, паровую машину, работающую при давлении около 10 атмосфер. В этом случае вода нагревается в котле до температуры кипения ее под указанным давлением, т.-е. приблизительно до 180° . Следовательно, по формуле (11),

$$T_1 = 180^\circ + 273^\circ = 453^\circ.$$

Пусть холодильник имеет температуру, равную 0° Цельсия, т.-е. $T_2 = 273^\circ$.

Тогда в лучшем случае, если мы имеем обратимую машину, ее экономический коэффициент равен

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{180}{453} = \text{прибл. } 0,4 = 40\%.$$

Таким образом, идеальная паровая машина в лучшем случае при указанных условиях использует только 40% получаемой ею теплоты. Реальные машины, разумеется, еще менее экономны.

Пусть, далее, мы рассматриваем непосредственный переход теплоты с одного тела на другое. Тогда мы можем рассматривать первое тело как нагреватель, второе--как холодильник, при чем теплота H_1 , взятая из первого тела, не превращаясь в работу, целиком переходит на второе. В этом случае в формуле (40) нужно положить

$$H_1 = H_2,$$

и формула получает вид

$$0 > \frac{T_1 - T_2}{T},$$

или

$$T_1 < T_2.$$

Таким образом, из формулы (40) получается следствие, что теплота может переходить с первого тела на второе только в том случае, если температура первого тела выше температуры второго. В таком виде мы и познакомились впервые со вторым законом термодинамики. В предельном случае обратимого процесса температуры обоих тел T_1 и T_2 могут быть равны, правильнее T_1 на бесконечно малую величину больше T_2 , как мы видели это на примере работающего тела в цикле Карно, когда оно получает теплоту от нагревателя той же температуры благодаря своему бесконечно медленному расширению.

Таким образом, формула (40), относящаяся к произвольному циклу, представляет собой достаточно общее выражение второго закона термодинамики.

УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА-КЛАУЗИУСА

Второй закон термодинамики может быть применен ко всемозможным явлениям природы. Для примера рассмотрим его применение к случаю зависимости давления насыщенного пара от температуры. Для этого представим себе цикл Карно, в котором работающим телом в цилиндре (рис. 76) является жидкость, над которой находится ее насыщенный пар. При расширении всей системы из состояния A (рис. 75) до состояния B часть жидкости, превращается в пар. При имеющей массу m , этом от нагревателя берется количество теплоты

$$H_1 = m\lambda,$$

где λ — скрытая теплота испарения, рассчитываемая на единицу массы. Так как процесс AB — изотермический, то вся притекающая от нагревателя теплота расходуется исключительно на испарение, температура же жидкости пара остается без изменения. Но так как при постоянной температуре давление насыщенного пара также должно быть постоянным, то кривая AB на рис. 75 в рассматриваемом случае превращается в горизонтальную прямую линию, как это показано на рис. 77. При этом, если мы обозначим через v_1 удельный объем (объем единицы массы) пара, то при испарении весь объем пара должен увеличиться на величину mv_1 , в то время как объем жидкости уменьшится на mv_2 , где v_2 — удельный объем жидкости. Отсюда общее

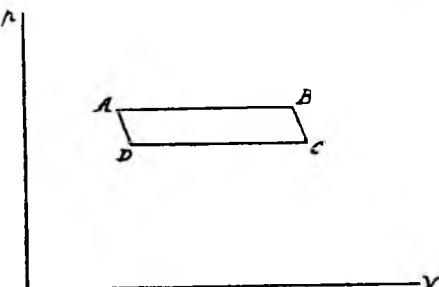


Рис. 77.

изменение объема всей системы φ равно разности изменений объема пара и жидкости:

$$\varphi = mv_1 - mv_2 = m(v_1 - v_2).$$

Пусть расширение системы вдоль линии AB происходило при абсолютной температуре нагревателя T . Из состояния B в бесконечно близкое состояние C мы расширяем далее систему адиабатно, как мы имели это и на рис. 75. При этом бесконечно малая часть жидкости испарится, но скрытая теплота испарения не заимствуется теперь от окружающих тел, а берется из самой работающей системы, так что температура жидкости и пара на пути BC понижается на бесконечно малую величину ΔT , так что общая температура всей системы в точке C равна $T - \Delta T$. Вследствие понижения температуры и давление насыщенного пара уменьшится на величину Δp .

Далее, начиная от состояния C , мы сжимаем систему изотермически до состояния D , а затем адиабатно до A , после чего цикл Карно является законченным. Чтобы узнать его экономический коэффициент γ по формуле (39), обратим внимание, что количество теплоты $H_1 - H_2$ в этой формуле затрачивается на работу цикла, а эта последняя равна площади четырехугольника $ABCD$ на рис. 77. Так как высота этого четырехугольника Δp бесконечно мала, то стороны AD и BC можно принять за параллельные прямые, а сам четырехугольник $ABCD$ — за параллелограмм. Основание его $AB = DC$ равно разности абсцисс точек B и A , и есть поэтому найденное нами изменение объема системы

$$\varphi = m(v_1 - v_2);$$

далее, высота параллелограмма есть изменение давления Δp , и, следовательно, площадь, равная работе цикла, равна

$$m(v_1 - v_2) \Delta p.$$

Чтобы получить отсюда затраченное на работу количество теплоты $H_1 - H_2$, нужно работу разделить на механический эквивалент теплоты J :

$$H_1 - H_2 = \frac{1}{J} m(v_1 - v_2) \Delta p.$$

Количество теплоты H_1 , полученное от нагревателя, мы нашли выше равным $m\lambda$. Отсюда экономический коэффициент цикла, по формуле (39), равен (после сокращения на m)

$$\frac{H_1 - H_2}{H_1} = \frac{1}{J} \frac{v_1 - v_2}{\lambda} \Delta p.$$

Рассмотренный нами процесс с жидкостью и паром есть цикл Карно, т.-е. обратимый цикл. Поэтому к нему приложим

второй закон термодинамики в виде формулы (40), в которой в виду обратимости цикла следует взять знак $+$. Температура \tilde{T}_1 в нашем случае равна T , T_2 равна $T - \Delta T$, следовательно разность температур

$$T_1 - T_2 = \Delta T.$$

Отсюда формула (40) в применении к рассматриваемому случаю приобретает такой вид:

$$\frac{1}{J} \frac{v_1 - v_2}{\lambda} \Delta p = \frac{\Delta T}{T},$$

откуда получается

$$T \frac{\Delta p}{\Delta T} = J \frac{\lambda}{v_1 - v_2} \quad (41).$$

Полученное нами уравнение, называемое уравнением Клапейрона-Клаузиуса, позволяет из известных нам величин скрытой теплоты испарения и изменения объема жидкости при превращении ее в пар $v_1 - v_2$ вычислять величину $\frac{\Delta p}{\Delta T}$ т.-е.

изменение давления насыщенного пара, соответствующее данному изменению температуры. Так как объем пара v_1 очень велик по сравнению с объемом v_2 того же вещества в жидкоком состоянии, то в формуле (41) мы можем пренебречь v_2 по сравнению с v_1 , и тогда в знаменателе правой части равенства вместо разности объемов будет просто стоять объем пара v_1 .

Формула (41) выведена нами для случая испарения жидкости. Бывают, однако, и другие изменения состояния вещества, как плавление твердых тел, испарение твердых тел, превращение вещества из одного твердого состояния в другое (как мы это увидим ниже), образование так называемых жидкокристаллов. Все эти превращения вещества сопровождаются изменением удельного объема $v_1 - v_2$ и затратой или выделением скрытой теплоты λ ; температура T , при которой происходит то или другое изменение состояния, всегда зависит от давления p , под которым находится данное тело; она постоянна при постоянном давлении, и изменению давления на Δp соответствует определенное изменение температуры превращения ΔT . Поэтому все рассуждения, касающиеся испарения жидкости и приведшие нас к уравнению (41), могут быть повторены и по отношению к плавлению твердых тел, и по отношению к каким угодно превращениям всякого химически однородного вещества. Таким образом, всевозможные изменения состояния однородных тел все в одинаковой мере следуют уравнению Клапейрона-Клаузиуса, которое приобретает вследствие этого универсальное значение в этой области явлений.

При выводе формулы (41) мы принимали четырехугольник $ABCD$ на рис. 77 за параллелограмм, в котором прямолинейны не только стороны AB и CD , но также и AD и BC . Это предположение тем ближе к дей-

ствительности, чем меньше высота четырехугольника Δr и соответствующая ей разность температур ΔT . Поэтому формула (41) становится все более точной по мере уменьшения ΔT и Δr и делается вполне точной в пределе при ΔT и Δr бесконечно малых, когда отношение их превращается в производную $\frac{dp}{dT}$. В этом случае уравнение Клапейрона-Клаузуса приобретает свой обычный вид:

$$T \frac{dp}{dT} = J \frac{1}{v_1 - v_2} \quad (41).$$

ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Применим второй закон термодинамики к нахождению зависимости поверхности натяжения жидкости от температуры. Для этого воспользуемся жидкостью пленкой, рассмотренной нами на рис. 58, и заставим ее совершить цикл Карно. Мы будем предполагать, что пленка состоит из чистой жидкости, хотя такие пленки и неустойчивы; это необходимо, чтобы избежать явлений адсорбции. Понятно, что теперь работа пленки будет производиться не поднятием поршня, а поднятием проволоки MN на рис. 58.

Будем откладывать по оси абсцисс поверхность пленки S , по оси ординат—ее поверхностное натяжение σ (рис. 78). Пусть первоначально поверхность пленки S_1 и ее поверхностное натяжение σ определяются координатами точки A . Растигнем пленку при постоянной температуре T так, чтобы ее поверхность сделалась равной S_2 ; тогда состояние пленки на диаграмме изобразится точкой B , при чем при постоянной температуре и σ остается постоянным, так что линия AB есть горизонтальная прямая. Мы видели выше, что увеличение поверхности жидкости сопровождается охлаждением последней. Поэтому для поддержания постоянной температуры при изотермическом растяжении AB жидкость должна получить от нагревателя некоторое количество теплоты H .

Начиная с точки B , будем пленку растягивать адиабатно. При этом пленка будет охлаждаться, вследствие чего ее поверхностное натяжение будет увеличиваться. Растигнем пленку таким образом на бесконечно малую величину так, чтобы температура ее понизилась на ΔT , а натяжение увеличилось на $\Delta\sigma$; тогда состояние пленки изобразится точкой C на рис. 78.

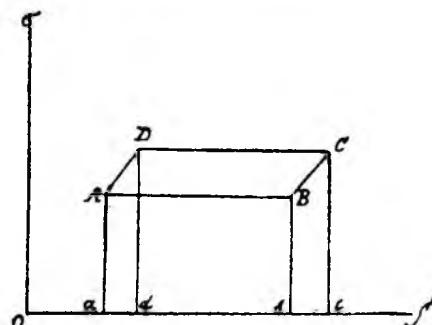


Рис. 78.

Начиная с точки C , дадим пленке сокращаться до D при постоянной температуре $T - \Delta T$, после чего пленка будет сокращаться адиабатно до состояния A , в котором ее поверхность и ее напряжение принимают первоначальные значения.

Работа, затраченная на растяжение пленки от точки A до точки B , по формуле 37 равна поверхностному наружению σ , помноженному на изменение поверхности $S_2 - S_1$:

$$\sigma (S_2 - S_1).$$

Эта работа изображается на рис. 78 площадью $aABb$. Точно так же работа растяжения пленки от B до C равна площади $bBCc$. На пути CD пленка, сокращаясь, совершает работу $cCDd$, а на пути $DA - dDAa$. Работа цикла есть избыток работы, произведенной пленкою при ее сокращении над той работой, которая затрачена на растяжение пленки; этот избыток равен разности площадей

$$(cCDd - dDAa) - (aABb + bBCc),$$

т.-е. и в рассматриваемом случае работа цикла равна его площади, т.-е. площади четырехугольника $ABCD$.

При бесконечно малой высоте этого четырехугольника его можно принять за параллелограмм, основание которого равно $S_2 - S_1$, а высота $-\Delta\sigma$. Работа цикла равна, таким образом,

$$(S_2 - S_1) \Delta\sigma,$$

а затраченное на нее количество теплоты —

$$-\frac{1}{J} (S_2 - S_1) \Delta\sigma.$$

Чтобы получить экономический коэффициент цикла γ , нужно, по формуле (39), использованную им теплоту разделить на полное количество теплоты, полученное от нагревателя:

$$\gamma = \frac{1}{J} (S_2 - S_1) \Delta\sigma - H.$$

Знак — при полученной теплоте H , в отличие от формулы (39), указывает на то, что положительная работа сокращения пленки сопровождается не поглощением, а выделением теплоты; наоборот, положительное количество теплоты H , получаемое от нагревателя, поглощается пленкой при отрицательной работе растяжения ее внешними силами.

Прилагая к рассмотренному обратимому циклу 2-й закон термодинамики, мы должны написать, что экономический коэффициент цикла γ равен экономическому коэффициенту всякого обратимого цикла; последняя величина определяется по формуле (40), где вместо T_1 мы должны подставить температуру

нагревателя T , вместо $T_1 - T_2$ должны подставить ΔT . Таким образом, мы получаем:

$$-\frac{(S_2 - S_1) \Delta \sigma}{JH} = -\frac{\Delta T}{T}.$$

Это выражение можно написать иначе:

$$-\frac{\Delta \sigma}{J \frac{H}{S_2 - S_1}} = -\frac{\Delta T}{T}.$$

Здесь H есть количество теплоты, затраченное на увеличение поверхности на величину $S_2 - S_1$. Поэтому отношение $\frac{H}{S_2 - S_1}$ есть количество теплоты, затрачиваемое на образование единицы поверхности. Обозначим эту величину через r , и тогда последнее равенство может быть написано следующим образом:

$$-\frac{\Delta \sigma}{\Delta T} = -J \frac{r}{T} \quad (42).$$

Полученная формула дает нам величину изменения поверхностного натяжения $\Delta \sigma$ в зависимости от повышения температуры на данную величину ΔT .

Формулы (41) и (42) показывают нам пример того, как 2-й закон термодинамики, являющийся общим законом природы, может быть приложен к самым разнообразным явлениям, и в каждом случае позволяет установить частный закон, которому подчиняется данное явление.

ЗНАЧЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики утверждает, что теплоту, взятую от некоторого нагревателя, нельзя целиком превратить в работу, а, следовательно, и в другие виды энергии; часть теплоты должна непременно быть отдана холодильнику. Наоборот, другие виды энергии могут быть целиком превращены в теплоту. Представим себе, например, вращающееся колесо, обладающее, вследствие своего вращения, кинетической энергией. Если затормозить это колесо, то оно остановится, и притом нагреется как самое колесо, так и тормаз: кинетическая энергия колеса целиком превращается в теплоту.

Пока колесо вращалось, все молекулы его вследствие вращения описывали круги с центрами на оси колеса и двигались со скоростями, пропорциональными расстоянию их от оси вращения; другими словами, движение молекул колеса подчинялось некоторому общему закону и было движением упорядоченным. Когда колесо затормозили, вращательное движение молекул прекратилось, но зато колесо нагрелось, следовательно, молекулы его, как указывалось уже на это выше, пришли в равномерно-беспорядочное движение.

Таким образом, второй закон утверждает, что переход упорядоченного движения в неупорядоченное может происходить полностью; наоборот, превращение неупорядоченного движения в упорядоченное, т.-е. переход теплоты в работу, полностью не осуществляется.

В рассмотренном нами выше брауновском движении мелкие частицы движутся вследствие ударов окружающих их молекул. Энергия движения видимых в микроскоп частиц берется насчет энергии движения молекул, т.-е. насчет тепловой энергии. Здесь, казалось бы, мы наблюдаем переход тепловой энергии полностью в энергию движения частиц, что стоит в противоречии со вторым законом термодинамики. Однако, в рассматриваемом случае этого противоречия нет, так как движение видимых частиц происходит в такой же мере беспорядочно, как и движение молекул, и поэтому мы не можем использовать брауновское движение для приведения в действие какого-нибудь двигателя, который совершил бы работу насчет теплового движения молекул.

IX. СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

Основное свойство твердых тел заключается в стремлении их противодействовать изменению их формы, или, что то же, противодействовать изменению относительного расположения их частей. При всяком сгибании, растяжении, скручивании твердые тела оказывают сопротивление. Это сопротивление есть нечто совершенно отличное от вязкости жидкостей. Последнее также препятствует изменению формы жидкости, задерживает ее течение, мешает ей сразу принять горизонтальный уровень в сосуде или шарообразную форму капли. Однако, вязкость не стремится восстановить измененную форму жидкости: она только затрудняет относительное перемещение жидкости, но никогда не стремится заставить смещенные частицы вернуться обратно в прежнее положение. Восстановление формы жидкости происходит или под действием поверхностного натяжения, или под действием тяжести и вообще под действием каких-нибудь внешних сил, тогда как роль вязкости состоит исключительно в замедлении всякого движения частей жидкости относительно друг друга.

В твердых телах мы имеем дело с силами иного рода. Сгибая стальную пружину, мы испытываем сопротивление не от одного только внутреннего трения между частицами вещества, аналогичного вязкости жидкости. В твердом теле при всяком изменении его формы возникают силы, которые не только препятствуют изменению формы, но вместе с тем стремятся также и восстановить нарушенную форму, заставляя смещенные друг относительно друга части тела вернуться в их первоначальное положение; эти силы выпрямляют согнутую пружину, как только прекратится действие на нее внешней сгибающей силы. Эти силы, препятствующие всякому изменению формы твердого тела и стремящиеся восстановить нарушенную форму, называются упругими силами; и основное свойство твердого тела, выражающееся в присутствии этих сил, называется упругостью формы.

Однако, упругие силы в твердом теле препятствуют изменению не только формы, но и объема твердого тела. Если мы возьмем шар из твердого вещества и будем равномерно сжимать его со всех сторон нормально к поверхности, то шар

будет сохранять свою шарообразную форму, но объем его будет изменяться. При сжатии шара в веществе его возникают упругие силы, которые препятствуют изменению объема и стремятся восстановить первоначальный объем шара. Другими словами, твердое тело обладает не только упругостью формы, но также и объемною упругостью.

Последнее свойство твердых тел имеет место также и в жидкостях и в газах. При сжатии жидкости и газов мы встречаем сопротивление со стороны упругих сил, стремящихся увеличить объем, который внешние силы стремятся изменить. Таким образом, твердые тела подобны жидкостям и газам в том отношении, что обладают объемною упругостью, в частности упругостью при всестороннем сжатии. Стремление к сохранению объема свойственно в одинаковой степени и твердым телам и жидкостям в отличие от газов, которые стремятся беспредельно свой объем увеличивать. Характерная же особенность твердых сил, отличающая их от тел жидких и газообразных, есть упругость формы, которая совершенно не наблюдается в газах, в жидкостях же наблюдается в очень редких случаях и в чрезвычайно слабой степени.

КРИСТАЛЛЫ

Характерная форма твердых тел есть форма кристалла. Наиболее наглядный признак кристалла есть наличие естественных плоских граней, сообщающих кристаллу вид многогранника. Так, например, кристаллы каменной соли (хлористый натрий) имеют в нормальных условиях форму куба; кристаллы кварца (горный хрусталь) имеют вид правильных шестиугольных призм, оканчивающихся с двух сторон

пирамидами (рис. 79); кристалл исландского шпата представляет собой ромбоэдр, многогранник, ограниченный шестью одинаковыми ромбами; такое тело можно представить себе как куб, сжатый вдоль одной из своих диагоналей AB (рис. 80), при чем все квадратные грани куба приняли вид ромбов. Если жидкость под действием молекулярных сил стремится принять вид шара,

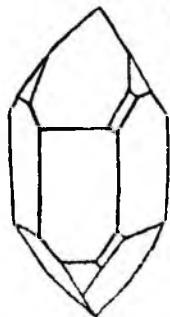


Рис. 79.

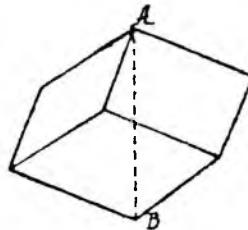


Рис. 80.

то твердое тело стремится принять многогранную форму кристалла, характерную для каждого данного вещества. Однако, твердые тела, встречающиеся непосредственно в природе, редко имеют вид вполне правильных кристаллов. Последние образуются только в тех случаях, когда тело предоставлено действию одних только молекулярных сил, и в частности

когда исключено действие на него силы тяжести, которая вместе с разностью температур и концентрации вызывает потоки в жидкости, из которой растет кристалл. В большинстве же случаев грани кристаллов могут иметь самую разнообразную относительную величину; так, например, в кубических кристаллах грани могут быть неравны между собой, так что куб принимает вид прямоугольного параллелепипеда. Однако, при всем возможном разнообразии видоизменений кристалла, углы между гранями для каждого данного вещества сохраняют постоянные значения.

АМОРФНЫЕ ТЕЛА

Не все тела, называемые обычно твердыми, имеют кристаллическую форму. Твердые тела, не обладающие формою кристалла, называются аморфными телами. К телам, только на первый взгляд кажущимся аморфными, относятся металлы, которым может быть придана форма проволок, листов, частей машин и т. п., вообще форма, не имеющая ничего общего с формой кристалла. Однако, причислить металлы к аморфным телам было бы совершенно неправильно, так как всякий металлический предмет состоит из мелких кристаллов, сросшихся между собой и образующих сплошную массу металла. Эти мелкие кристаллы, часто довольно неправильной формы (кристаллиты), легко можно заметить при помощи лупы или микроскопа на изломе металлического предмета, или если сгравить поверхностный слой металла какой-нибудь едкойю жидкостью. Таким образом, металлы являются типично-кристаллическими телами, и их кажущаяся аморфность происходит от того, что металлические кристаллы бывают обычно довольно малы и срастаются между собой беспорядочным образом. К этой же категории мнимо-аморфных тел принадлежат, кроме металлов, и другие вещества, обладающие, подобно металлам, мелко-кристаллической (микро-кристаллической) структурой.

Настоящие аморфные однородные тела не обнаруживают даже и под микроскопом никакого кристаллического строения. Сюда относятся твердая смола (вар, канифоль), стекло, аморфный кварц и многие другие вещества. Ниже мы увидим, однако, что такие типично-аморфные тела по своим физическим свойствам стоят ближе к жидкостям, чем к твердым телам. Вещество, как твердая смола, которая при ударе оказывается хрупкой и разлетается на твердые осколки, с течением времени без всякого нагревания растекается под действием силы тяжести, как жидкость, и принимает форму того сосуда, в котором оно находится, при чем верхняя его поверхность приобретает постепенно вид горизонтального плоского уровня. Тяжелый предмет, положенный на поверхность твердой смолы, постепенно тонет в последней, а легкий предмет, положенный

на дно сосуда и залитый сверху смолой, после полного отвердения последней постепенно всплывает на ее поверхность. Подобные опыты требуют для своего осуществления несколько недель и указывают на то, что аморфные «твёрдые» тела следует рассматривать, как жидкости, отличающиеся от обычных жидкостей очень большой величиной внутреннего трения. Хотя такие тела и обнаруживают упругость формы для кратковременных сил, но для сил, действующих в течение достаточно продолжительного промежутка времени, аморфные тела ведут себя, как настоящие жидкости. К этому предмету мы вернемся ниже, когда речь будет идти о плавлении тел.

К аморфным телам относятся также вещества, подобные студню, желатине, отвердевшему kleю, и различные твердые тела, входящие в состав тканей живых организмов. Такие тела, называемые колloidами, будут рассмотрены нами ниже. Они отличаются от других тел неоднородностью строения и представляют собой не настоящие твердые тела, а более или менее тонкую смесь твердых и жидкких составных частей. а иногда и одних только жидкких; в последнем случае кажущаяся твердость тела похожа на кажущуюся твердость пены, т.-е. обусловлена упругостью жидкких поверхностей.

Таким образом, однородное твердое тело есть не что иное, как кристалл. Всякие другие твердые тела или являются очень вязкими жидкостями, или же оказываются неоднородною смесью из твердых и жидкких частиц.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ РЕШЕТКА

Правильность внешней формы кристалла объясняется правильностью его внутреннего строения. В половине XIX в. Франкенгейм и Бравэ высказали гипотезу, что элементарные частицы (молекулы или атомы), образующие кристалл, располагаются в нем правильными рядами на равных расстояниях между собой. Пересечение таких рядов в пространстве образует так называемую пространственную решетку; точки пересечения молекулярных рядов представляют собой узлы решетки, а в этих узлах и помещаются отдельные молекулы или атомы. Ниже мы увидим, что гипотеза о существовании пространственной решетки кристалла нашла себе опытное подтверждение при наблюдении тех явлений, которые связаны с прохождением сквозь кристалл рентгеновских лучей. Эти явления позволяют также во многих случаях решить вопрос о форме решетки того или другого кристалла.

Для примера рассмотрим пространственную решетку каменной соли, т.-е. хлористого натрия ($NaCl$). Часть этой решетки изображена на рис. 81, самую же решетку следует представлять себе продолжающейся как угодно далеко по всем направлениям. Здесь черные кружки изображают атомы хлора, белые

атомы натрия. Ряды 1—2—3, 16—17—18 и подобные им состоят из чередующихся попеременно на равных расстояниях атомов хлора и натрия. Эти атомы расположены в узлах пространственной решетки, являющихся вершинами кубов, напр., куба 1—2—5—4—14—13—10—11.

Рассматриваемый случай показывает пример того, что вообще можно наблюдать в кристаллах простых химических соединений, а именно что кристалл состоит не из молекул, а из атомов. Действительно, атом натрия 14 соединен не с одним атомом хлора, как этого требует химическая формула NaCl , а с шестью: 5, 23, 11, 17, 13 и 15. Точно так же атом хлора 5 соединен с шестью атомами натрия: 14, 2, 8, 6, 4, и еще одним, расположенным выше 5 и не изображенным на чертеже.

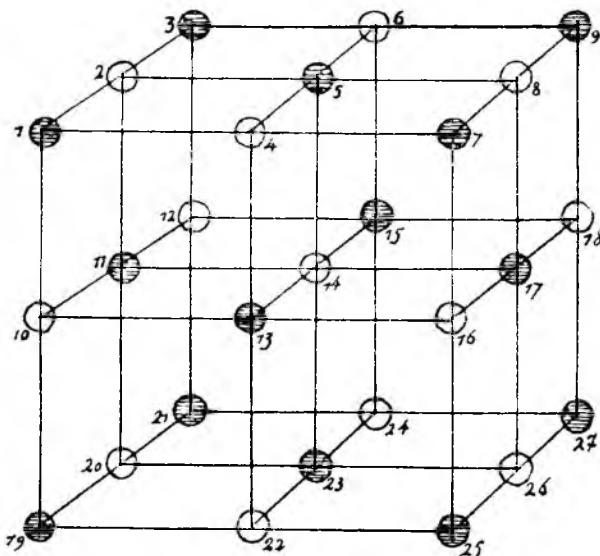


Рис. 81.

Для объяснения тех сил, которые заставляют атомы натрия и хлора держаться друг около друга и не рассыпаться, наиболее естественным предположением является то, что это есть силы химического сродства, заставляющие атом натрия Na и атом хлора Cl давать прочное соединение NaCl . Явления прохождения электрического тока через растворы показывают, как известно, что сила химического сродства есть сила электрического притяжения между атомами, заряженными противоположными электрическими зарядами. Такие заряженные атомы или группы атомов носят, как известно, название ионов, при чем в соединении NaCl ион Na заряжен положительно, ион

С1 — отрицательно. Таким образом, пространственная решетка каменной соли образована из чередующихся ионов хлора и натрия, и та сила, которая обусловливает прочность кристалла, т.-е. препятствует его распадению на отдельные части, есть не что иное, как сила химического сродства, или, что то же, сила электрического притяжения между противоположно заряженными ионами.

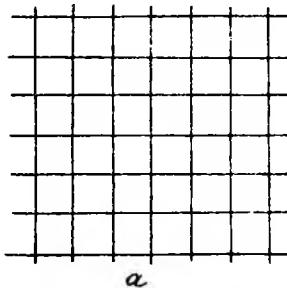
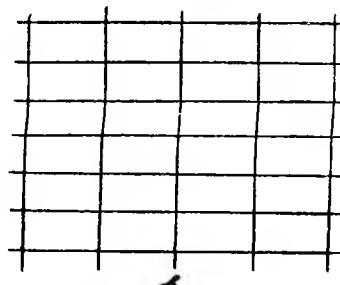
Кубическая форма пространственной решетки каменной соли стоит в согласии с тем, что каменная соль кристаллизуется в форме кубов. Через ряды атомов можно проводить ряд параллельных равно отстоящих плоскостей, напр., 1—3—9—7, 10—12—18—16, 19—21—27—25, или 1—3—21—19, 4—6—24—22, 7—9—27—25, или 1—7—25—19, 2—8—26—20, 3—9—27—21. Каждая из этих атомных плоскостей может служить гранью кубического кристалла, вырастающего из раствора хлористого натрия. Каждая из этих плоскостей может явиться также так называемой «плоскостью спайности», на которые раскалывается кристалл каменной соли, если ударить его молотком. Однако, во всякой пространственной решетке можно заметить не одну систему параллельных равноотстоящих атомных плоскостей, а сколько угодно. В частности, в рассматриваемой решетке каменной соли существуют параллельные плоскости: 10—12—24—22, 1—3—27—25, 4—6—18—16, ...; другая система плоскостей такова: 19—3—27, 13—5—17, ...; третья система: 10—12—27—25, 1—3—18—16, ... и т. д. Каждая из этих плоскостей также может служить гранью кристалла, и потому кубическая пространственная решетка может давать кристаллы, обладающие не только гранями куба, но также и гранями, иначе расположеными. Таким образом, кристаллы с кубической решеткой могут, кроме куба, иметь форму правильного октаэдра, ромбического додекаэдра (многогранника, ограниченного двенадцатью равными ромбами) и т. д. В общем, чем атомная плоскость данного направления более густо усеяна равноотстоящими атомами, тем более вероятность того, что она будет служить гранью кристалла.

РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКИ

На рис. 81 представлена наиболее простая форма пространственной решетки, в которой атомы, образующие кристалл, расположены в вершинах кубов. В плоскости 1—3—9—7 и в параллельных ей плоскостях атомные ряды пересекаются между собой под прямыми углами, образуя квадраты, вершины которых являются узлами пространственной решетки. Схема такой плоскости представлена на рис. 82а. В кубической решетке, изображенной на рис. 81, мы имеем три системы плоскостей такого рода, перпендикулярных друг другу. В более сложных кристаллических решетках может быть только

одна система плоскостей типа рис. 82 a , или таких плоскостей может не быть вовсе, если узлы решетки находятся на расстояниях, длина которых зависит от направления атомных рядов. Так, например, на рис. 82 b атомные ряды пересекаются между собой под прямыми углами, но расстояние соседних атомов, т.-е. узлов пространственной решетки в вертикальных рядах, короче, чем в горизонтальных. В еще более сложных решетках атомные ряды могут быть и не перпендикулярны между собой, как это показано на рис. 82 c .

Рассмотренная нами на рис. 81 решетка каменной соли образована, как мы видели, отдельными атомами (правильнее ионами) хлора и натрия, при чем в каждом узле решетки находится по одному атому. В более

Рис. 82 a .Рис. 82 b .

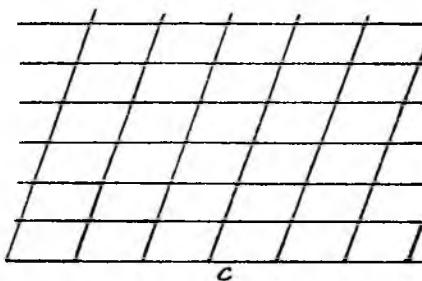
сложных химических соединениях в узлах пространственной решетки могут находиться уже не отдельные атомы, а более сложные атомные группы или даже целые молекулы.

При этом атомы, атомные группы или молекулы следует представлять себе не сидящими неподвижно в узлах решетки, но испытывающими тепловое движение, которое не свободно, как в газах, но представляет собой некоторое колебание около узлов решетки.

РАЗМЕРЫ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ РЕШЕТКИ

Если при помощи рентгеновского исследования (как мы это увидим ниже) точно установлена форма пространственной решетки данного вещества, то можно легко определить расстояние между соседними атомами. Рассмотрим это на примере каменной соли. Мы видели выше, что число Авогадро, т.-е. число молекул в грамм-молекуле любого вещества, равно

$$N = 6,062 \cdot 10^{23}.$$

Рис. 82 c .

Молекулярный вес каменной соли NaCl равен 58,46, следовательно, одна грамм-молекула каменной соли содержит 58,46 граммов. Частное от деления этих чисел

$$\frac{6,062 \cdot 10^{23}}{58,46} = 1,037 \cdot 10^{22}$$

дает нам число молекул в одном грамме каменной соли. Представим себе кубик из каменной соли с ребром в 1 сантиметр. Так как удельный вес соли равен 2,17, то взятый нами кубик в 1 кубич. сантиметр объемом имеет массу в 2,17 грамма. Число заключающихся в нем молекул равно

$$1,037 \cdot 10^{22} \cdot 2,17 = 2,25 \cdot 10^{22}$$

Рассмотрим теперь в решетке, изображенной на рис. 81 один элементарный кубик, образованный соседними атомами, например, кубик 1—2—5—4—13—10—11—14. Он представлен отдельно на рис. 83a. Пусть каждый атом заключен внутри некоторого воображаемого шара, центр которого совпадает с узлом пространственной решетки, т.-е. с одной из вершин элементарного куба. Если считать объем каждого шара за объем атома, то каждые три грани куба, пересекающиеся в центре шара, вырезают из его объема одну восьмую часть, например, часть ABC на рис. 83b, изображающую в увеличенном виде шар 2 на рис. 83a. Таким образом, от каждого атома, расположенного в той или другой вершине элементарного куба, внутри куба лежит одна восьмая часть, остальные же семь восьмых лежат в соседних элементарных кубах. Всего в вершинах элементарного куба находятся четыре атома хлора (1, 5, 11, 13), следовательно, внутри лежат всего четыре восьмых, или половину атома хлора; четыре атома натрия (2, 4, 10, 14) дают таким же образом внутри элементарного куба четыре восьмых, или половину атома натрия. Таким образом, в каждом элементарном кубе заключается по половине атома хлора и натрия, т.-е. по половине молекулы NaCl . Поэтому, если в кубич. сантиметре каменной соли находится $2,25 \cdot 10^{22}$

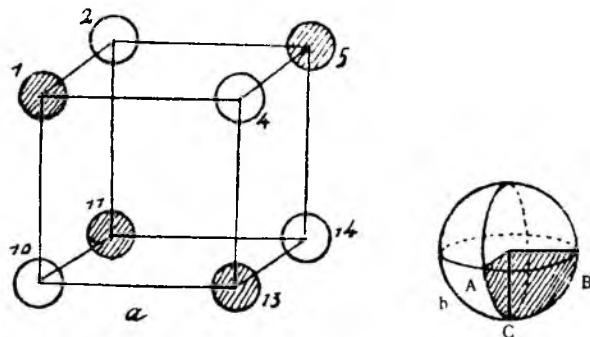


Рис. 83.

атома, то в кубич. сантиметре каменной соли находится $2,25 \cdot 10^{22}$ молекул NaCl .

молекул, то число элементарных кубиков в этом же количестве соли должно быть вдвое больше, т.-е.

$$2 \cdot 2,25 \cdot 10^{22} = 4,50 \cdot 10^{22}.$$

Полученное число показывает, во сколько раз объем куба в 1 куб. сантиметр больше объема одного элементарного кубика. Чтобы узнать, во сколько раз ребро куба в 1 сантиметр больше ребра элементарного кубика, нужно из последнего числа извлечь кубический корень:

$$\sqrt[3]{4,50 \cdot 10^{22}} = 3,56 \cdot 10^7.$$

Столько ребер элементарных кубов, т.-е. расстояний между соседними атомами, укладывается на длине 1 сантиметра; отсюда расстояние между соседними атомами получится, если мы 1 сантиметр разделим на $3,56 \cdot 10^7$, т.-е.

$$\frac{1}{3,56 \cdot 10^7} \text{ сантиметра} = 2,81 \cdot 10^{-8} \text{ сантиметра.}$$

Знакомство с формою пространственной решетки, а также знание молекулярного веса, удельного веса данного вещества и числа Авогадро позволяют аналогичным образом и в более сложных случаях вычислять размеры элементов пространственной решетки различных веществ.

ИНТЕРФЕРЕНЦІЯ ЛУЧЕЙ РЕНТГЕНА В КРИСТАЛЛАХ

Реальное существование пространственной решетки кристалла обнаруживается при помощи наблюдения интерференции рентгеновских лучей. Действие кристалла на эти лучи похоже до некоторой степени на действие дифракционной решетки на лучи обыкновенного света. Свойства дифракционных решеток рассматриваются в оптике, и потому мы здесь ограничимся только указаниями самого общего характера.

Дифракционная решетка представляет собой непрозрачный экран, в котором прорезан ряд параллельных равноотстоящих щелей равной ширины. Такая решетка изображена на рис. 84 в попечерном разрезе; каждый промежуток ab есть попечерный разрез щели, длина же щелей направлена перпендикулярно к плоскости чертежа. Пусть на решетку падают перпендикулярные к ней лучи света AB , $A'B'$, $A''B''$. Эти лучи вызывают внутри щелей световые колебания, при чем, если щель достаточно узка, каждая колеблющаяся точка внутри щели, напр., C , C' , C'' , посыпает от себя световые лучи по всем

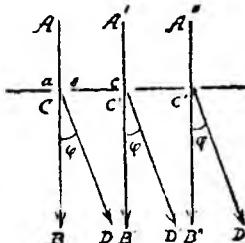


Рис. 84.

направлениям: происходит так называемая дифракция света в щелях решетки. Рассмотрим параллельные лучи CD , $C'D'$, $C''D''$, ... образующие с пучком падающего на решетку света угол φ . Если поставить на пути этих лучей собирательную линзу, можно собрать их на экране; при этом, встречаясь в фокальной плоскости линзы, лучи могут взаимно усилить или взаимно ослабить друг друга в зависимости от того, будут ли световые колебания, приходящие на экран по разным лучам, согласны или противоположны по своему направлению; такое взаимное усиление или ослабление лучей называется, как известно, интерференцией света.

В оптике доказывается, что усиливают на экране друг друга только те лучи, которые образуют с первоначальным пучком угол φ , определяемый следующим условием:

$$\sin \varphi = \frac{ni}{p};$$

здесь λ —длина волны падающего света, p —период решетки, т.-е. сумма ширины одной щели и одного промежутка между щелями ab bc (рис. 84); n есть любое целое число, начиная с 0. Таким образом, на экране, поставленном в фокальной плоскости линзы, мы получим ряд светлых полос, параллельных щелям решетки и соответствующих различным значениям n . Расстояния этих полос тем шире, чем больше $\sin \varphi$, т.-е. чем больше длина волны λ , и чем меньше период решетки p . Так как длина световых волн λ очень коротка, меньше одного микрона (тысячной доли миллиметра), то, чтобы получить заметную величину для угла φ , необходимо взять решетку с достаточно малым периодом p . Если мы желаем при длине волны в 0,5 микрона (зеленый свет) получить отклонение φ лучей, дающих первую полосу ($n=1$), равное 1° , то для этого нужны решетки с периодом $p=0,029$ миллиметра; для больших отклонений φ требуются решетки еще более частые.

Рентгеновские лучи, как известно, образующиеся в месте падения катодных лучей на металлическое препятствие (антикатод), представляют собою волны, подобные волнам света, но отличающиеся от последних своей значительно меньшей длиной λ . Длины волн видимого света заключаются в пределах приблизительно от $0,76$ микрона или $7,6 \cdot 10^{-5}$ сантиметра (красный свет) до $4 \cdot 10^{-5}$ см (фиолетовый свет). Что же касается рентгеновских лучей, то оказывается, что медный антикатод дает лучи с длиной волны в $1,55 \cdot 10^{-8}$ см, платиновый— $1,10 \cdot 10^{-8}$ см, палладиевый— $0,576 \cdot 10^{-8}$ и $0,507 \cdot 10^{-8}$ сантиметра. Существуют рентгеновские волны и еще более короткие. Отсюда ясно, что если мы пустим на дифракционную решетку вместо видимого света рентгеновские лучи, то вследствие очень малой величины λ угол φ в предыдущей формуле будет также

очень мал, настолько мал, что отклонившиеся вследствие дифракции лучи CD , $C'D'$, $C''D''$, ... (рис. 84) будут сливаться с прямым пучком AB , $A'B'$, $A''B''$...

Поэтому, если мы желаем получить заметное отклонение полос в дифракционной решетке для рентгеновских лучей, необходимо взять соответственно малый период решетки p . Если для отклонения световых лучей с $\lambda=0,5$ микрона $=5 \cdot 10^{-8}$ сантиметра на 1° требуется, как мы видели, период $p=0,029$ миллиметра, то для рентгеновской волны в $5 \cdot 10^{-8}$ сантиметра при тех же условиях требуется период в $0,000029$ миллиметра, или $2,9 \cdot 10^{-6}$ сантиметра. Такую решетку невозможно приготовить искусственно, но в природе мы можем найти решетки с еще меньшими периодами, а именно пространственные решетки кристаллов.

Мысль о применении пространственной решетки в качестве дифракционной решетки для рентгеновских лучей принадлежит Лауз. Если на кристалл надает пучок рентгеновских лучей, то каждый атом, подвергающийся действию волн, является колеблющимся центром, который излучает рентгеновские волны по всем направлениям. Эти рентгеновские волны, подобно волнам света, исходящим из щелей дифракционной решетки, дают между собой интерференцию, усиливая друг друга по одним направлениям и ослабляя по другим. На фотографической пластинке, поставленной на пути рентгеновских лучей, прошедших сквозь кристалл, должен получиться ряд пятен, расположение которых зависит от формы пространственной решетки кристалла.

Опыты Фридриха и Книппинга вполне подтвердили предположение Лауз; рис. 85 показывает затемнение фотографической пластиинки рентгеновскими лучами, прошедшими сквозь кристалл сернокислого никеля; рис. 86 относится к кристаллу берилла. Центральное темное пятно на обоих фотографических

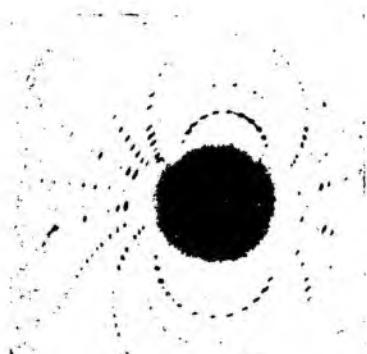


Рис. 85.

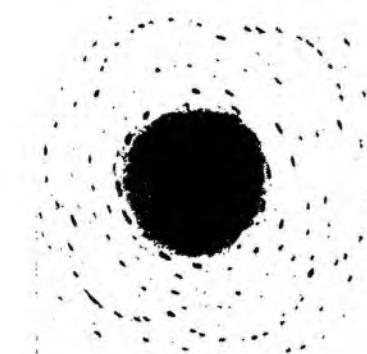


Рис. 86.

снимках представляет собой зачернение фотографической пластиинки основным пучком рентгеновских лучей, прошедших без задержки сквозь кристалл. Мелкие темные пятна, симметрично расположенные вокруг центрального пятна, являются теми местами пластиинки, в которых усиливают друг друга вследствие интерференции вторичные лучи, выходящие из атомов кристалла.

Понятно, что интерференция этих вторичных лучей представляет собой явление гораздо более сложное, чем интерференция лучей света, выходящих из щелей дифракционной решетки. Это вытекает из того, что щели дифракционной решетки образуют только один ряд с одним определенным периодом; атомы же, расположенные в узлах пространственной решетки, образуют множество рядов, различно направленных в пространстве, при чем периоды этих рядов неодинаковы; так, например, на рис. 81 ряд 1—2—3... имеет меньший период, чем ряд 1—14—27...

Исследования Брагга (W. L. Bragg) в Англии и Ю. В. Вульфа в Москве дали, однако, довольно простой способ расчета интерференции лучей Рентгена в кристаллах. Пусть на рис. 87 прямые PQ , $P'Q'$, $P''Q''$... представляют собой сечения плоскостей, проходящих через узлы пространственной решетки (напр., плоскостей 1—3—9—7, 10—12—18—16, ... или

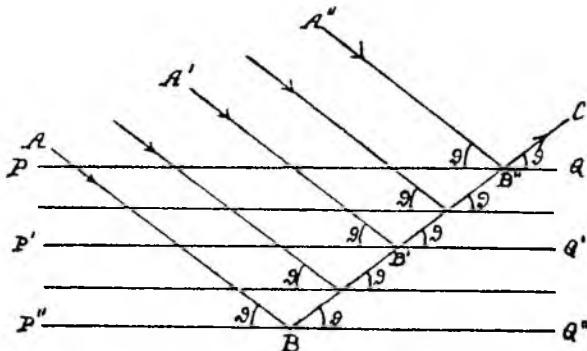


Рис. 87.

4—6—18—16, 1—3—27—25, ... на рис. 81). Пусть AB , $A'B'$, $A''B''$, ...—падающий пучок параллельных рентгеновских лучей. Атомы B , B' , B'' , ... испускают вторичные лучи по всем направлениям. Можно доказать, однако, что из этих лучей усиливают друг друга лишь те, которые идут по совпадающим направлениям BC , $B'C$, $B''C$, ... , образующим с атомными плоскостями угол ϑ , равный углу между теми же плоскостями и падающим пучком. Эти лучи BC , $B'C$, $B''C$, ... получились бы в том случае, если бы плоскости PQ , $P'Q'$, $P''Q''$, ... были обыкновенными сплошными плоскими зеркалами, от которых

отражались бы падающие на них лучи AB , $A'B'$, $A''B''$, ... При этом для взаимного усиления лучей BC , $B'C$, $B''C$, ... необходимо еще одно условие, а именно—чтобы угол θ между падающим лучем и любой из параллельных плоскостей подчинялся следующей формуле:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (43).$$

Здесь λ —длина волны рентгеновских лучей, n —как и прежде, целое число, d —перпендикулярное расстояние между ближайшими атомными слоями.

На примере каменной соли мы видели, что величину d можно в простейших случаях вычислить, зная молекулярный и удельный вес кристалла. Отсюда, зная угол θ , можно измерить длину волны λ . Наоборот, зная λ и наблюдая интерференцию рентгеновских лучей от неизвестного кристалла, мы можем узнать из формулы (43) расстояние ближайших атомных слоев d , образующих данный угол с падающим лучом. Таким образом, если нам известно расстояние для разных систем атомных слоев, идущих внутри кристалла по различным направлениям, мы можем составить себе полное представление о форме кристаллической решетки. Все эти атомные слои действуют, как зеркала, расположенные внутри кристалла и отражающие рентгеновские лучи, для которых удовлетворяется условие (43).

Наблюдение интерференции рентгеновских лучей представляет собой, таким образом, чрезвычайно могущественное средство для исследования внутреннего строения кристаллов. Им можно с большим удобством пользоваться для того, чтобы прослеживать всевозможные изменения строения кристаллов, под действием внешних сил. Так как металлы и их сплавы представляют собой массу сросшихся между собой кристаллов то исследование металлов рентгеновскими лучами позволяет выяснить все те изменения структуры и ориентировки кристаллов, которые вызываются той или другой обработкой металла, например, ковкой, прокаткой и т. д. Исследования такого рода имеют большое значение в металлургической технике.

Важно указать, что при высоких температурах картины интерференции, примеры которых представлены на рис. 85 и 86, становятся все более и более неясными, так как отдельные пятна размываются. Это происходит вследствие того, что при высоких температурах тепловое движение атомов и молекул становится более интенсивным, что вызывает и колебание испускаемых ими вторичных рентгеновских лучей.

ИЗОТРОПНЫЕ И АНИЗОТРОПНЫЕ ТЕЛА

Представим себе шар, сделанный из стекла; исследуя такой шар, мы найдем, что свойства стекла по всем направлениям одинаковы. Если мы будем сжимать шар с одинаковой силой в разных направлениях, он будет сжиматься на одинаковую

величину. Если мы будем измерять теплопроводность стекла, нагревая шар сверху и охлаждая его снизу, или нагревая слева и охлаждая справа, мы найдем, что теплопроводность стекла во всех направлениях также одинакова. Для лучей света, пронизывающих стекло по всевозможным направлениям, показатель преломления также оказывается одинаковым. Если мы поместим стеклянный шар между двумя пластинками заряженного конденсатора и будем вращать шар вокруг его центра, мы не заметим никакого изменения емкости конденсатора; это значит, что диэлектрическая постоянная стекла не зависит от направления внутри его электрической силы. Такое вещество, все свойства которого одинаковы по всем направлениям, называется изотропным веществом.

Совершенно иначе дело будет обстоять, если мы возьмем деревянный шар: исследуя его, мы обнаружим, что свойства дерева зависят от направления. На рис. 88 представлен такой

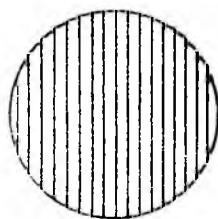


Рис. 88.

шар, при чем вертикальная штриховка изображает волокна дерева. Зависимость свойств дерева от направления обнаруживается прежде всего в том, что дерево легко раскалывается вдоль волокон, попрек же волокна его расколоть нельзя. Если мы будем сжимать деревянный шар в разных направлениях, то можно обнаружить, что его сжимаемость неодинакова: в вертикальном направлении, т.-е. вдоль волокон, шар сжимается труднее, чем в горизонтальном, т.-е. попрек волокон. Теплопроводность дерева вдоль волокон оказывается больше, чем попрек волокон. Вообще свойства дерева обнаруживают зависимость от направления; такие тела, свойства которых различны по различным направлениям, называются анизотропными.

Дерево, являясь примером анизотропного тела, представляет собой тело неоднородное, состоящее из различных веществ, при чем неоднородность его структуры обнаруживается даже невооруженным глазом. Примером однородного твердого тела является кристалл; его можно считать однородным потому, что пространственная решетка, в которую сгруппированы атомы кристалла (рис. 81 и 82), построена во всех своих частях совершенно одинаково, представляя собой неизменные повторения в пространстве некоторой элементарной группы атомов (например, элементарного куба 1—2—5—4—13—10—11—14 на рис. 81). Вследствие этого кристаллическое вещество во всех своих мельчайших доступных нашему наблюдению частях обладает одинаковыми свойствами, например, одинаковым удельным весом, одинаковой удельной теплоемкостью и т. д., одинаковость же свойств тела во всех мельчайших его частях и есть то, что мы называем однородностью.

Однако, если свойства кристалла одинаковы во всех его мельчайших частях, они в то же время неодинаковы по различным направлениям. Из рис. 81 видно, что взаимное расстояние атомов вдоль рядов 1—2—3, 4—5—6, 7—8—9, . . . меньше, чем вдоль рядов 1—13—25, 2—14—26, 3—15—27, . . . Поэтому сжимаемость кубического кристалла каменной соли вдоль ребер куба оказывается меньше, чем параллельно диагоналям его граней. Разницы теплопроводности и в линейном тепловом расширении по различным направлениям в кубических кристаллах нет. В кристаллах с менее симметричной решеткой (рис. 82) анизотропия оказывается в более резкой форме. Так, в решетке рис. 82 *b* не только сжимаемость, но и теплопроводность и линейное расширение и электропроводность и все другие свойства различны вдоль горизонтальных и вертикальных рядов решетки. Таким образом, кристалл представляет собою тело анизотропное, но в то же время однородное, так как в любом куске, вырезанном из кристалла, его анизотропия имеет совершенно одинаковый характер, т.-е. в любом куске зависимость свойства вещества от направления подчиняется одним и тем же законам.

Кристаллическое тело может казаться изотропным, если оно состоит из множества кристаллов, беспорядочно ориентированных друг относительно друга; такой случай мы имеем в металлах. Каждый отдельный кристалл, содержащийся в металлической массе, является анизотропным; вся же масса металла, представляющая собой беспорядочную смесь кристаллов, изотропна, так как никакое направление в ней не преобладает над другими.

Однородные аморфные тела, как стекло, можно делать временно анизотропными, если подвергать их растяжению или сжатию в одном определенном направлении.

ДВОЙНОЕ ПРЕЛОМЛЕНИЕ

Из оптики известно, что анизотропия всех кристаллов, кроме кубической системы, обнаруживается в существовании двойного преломления. Луч света, входя в кристалл, расщепляется на два луча, которые преломляются в кристалле под разными углами. Оба луча оказываются при этом поляризованными, т.-е. световые колебания происходят в каждом из них только в одном определенном направлении, перпендикулярном к направлению луча. Пусть на рис. 89 точка *A* изображает след одного из двух лучей, на которые раздвоился луч, вошедший в кристалл; луч *A*, вышедший из кристалла, идет перпендикулярно к плоскости чертежа по направлению к читателю, пересекая плоскость чертежа в

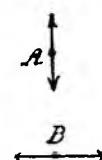


Рис. 89.

точке *A*. Стрелки изображают направление световых колебаний в этом луче. В точке *B* плоскость чертежа пересекается другим преломленным лучом, при чем из чертежа можно видеть, что оба луча поляризованы перпендикулярно друг другу, т.-е. что световые колебания в этих двух лучах происходят по перпендикулярным друг другу направлениям. Анизотропия кристалла сказывается в том, что лучи с различным направлением колебаний *A* и *B* распространяются в кристалле с неодинаковой скоростью, а так как от скорости света в данном веществе зависит его показатель преломления, то оба луча с различными направлениями колебаний преломляются в кристалле неодинаково, в чем и заключается явление двойного преломления.

Однако, не во всех кристаллах двойное преломление достаточно велико, чтобы заметно раздвинуть друг от друга лучи *A* и *B* на рис. 89. В тонких кристаллических пластинках, в особенности же в микроскопических кристаллах, расхождение лучей совершенно незаметно, и в этих случаях двойное преломление обнаруживается наблюдением кристалла между поляризатором и анализатором. *ABCD* на рис. 90 есть поляризатор, т.-е. прозрачное тело, пропускающее сквозь себя только поляризованный свет; таким телом может быть кристалл турмалина, николева призма или какая-нибудь другая поляризующая призма. Лучи света проходят сквозь поляризатор

перпендикулярно к плоскости чертежа по направлению к читателю; вертикальные стрелки указывают направление световых колебаний в этих лучах. На пути света между поляризатором и наблюдателем поставлена вторая поляризующая призма *A'B'C'D'*, подобная первой; эта вторая призма называется, как известно, анализатором. На рис. 89 анализатор изображен в скрещенном положении по отношению к поляризатору, т.-е. анализатор про-

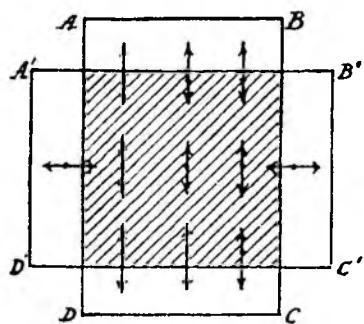


Рис. 90.

пускает сквозь себя только лучи с горизонтальным направлением колебаний, указанных стрелками на анализаторе. Поэтому лучи с вертикальным направлением колебаний, вышедшие из поляризатора, сквозь анализатор пройти не могут, и вся площадь, по которой анализатор покрывает поляризатор, и которая на рис. 90 заштрихована, оказывается совершенно темной.

Если поместить теперь между поляризатором и анализатором двоякпреломляющий кристалл (какой угодно кристалл,

только не кубической системы, являющейся изотропной по отношению к световым колебаниям), то кристалл этот в темном поле казаться будет светлым. Яркость пропущенного им света меняется при повороте кристалла вокруг оси, параллельной световым лучам (перпендикулярной к плоскости чертежа), и в некоторых положениях кристалл совершенно темнеет. Цвет пропущенного кристаллом света зависит от величины двойного преломления. Теория этого явления излагается в курсах оптики.

Таким образом, двойное преломление кристалла обнаруживается при помещении его между скрещенными поляризатором и анализатором: кристалл кажется при этом светлым. При микроскопическом исследовании кристаллов часто помещают на пути света перед препаратором поляризатор, после препарата (обычно между объективом и окуляром или за окуляром)—анализатор. Такой «поляризационный микроскоп» позволяет изучать шлифы горных пород и различать входящие в состав данной породы кристаллы по различному их цвету, зависящему от различной величины двойного преломления разных веществ. Такой микроскоп удобен также для того, чтобы наблюдать кристаллы во время их роста.

Двойное преломление между скрещенными поляризатором и анализатором обнаруживают не только кристаллы, но также и другие прозрачные анизотропные тела. Сюда относится, например, сжатое стекло, о котором было упомянуто выше.

Двойное преломление можно временно вызвать и в жидкостях во время их течения или при помещении жидкостей в электрическом поле. Это обстоятельство объясняется временной анизотропией жидкости, объясняемой тем, что молекулы ее ориентируются вдоль линий тока или вдоль силовых линий электрического поля. Ориентированные таким образом молекулы образуют как бы цепочки, до некоторой степени аналогичные волокнам дерева или атомным рядам кристаллической решетки. Когда причина, вызвавшая двойное преломление, исчезает, то ориентировка молекул сейчас же разрушается тепловым движением. Временное двойное преломление в электрическом поле можно наблюдать также и в твердых изотропных телах.

ДЕФОРМАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Под действием внешних сил твердое тело испытывает изменение объема, т.-е. сжатие или растяжение, а также и изменение формы: сгибание, кручение, удлинение и т. д. Всякое изменение объема или формы тела называется деформацией и может быть выражено определенной числовой величиной. Как было указано выше, в твердом теле при всякой деформации возникают внутренние силы упругости, препятствующие

этой деформации; эти силы действуют между молекулами и атомами твердого тела и препятствуют им перемещаться друг относительно друга. При рассмотрении пространственной решетки кристалла мы видели, что этим силам следует приписать электрическую природу.

Пусть внешняя сила, действующая на твердое тело и вызывающая деформацию, не превышает некоторой предельной величины, которая называется пределом упругости. Тогда после прекращения действия внешней силы возникшие в теле упругие силы возвращают тело к первоначальному объему и первоначальной форме и уничтожают таким образом вызванную внешней силой деформацию. Если же внешняя сила превышает предел упругости, то после прекращения ее действия упругие силы уже не могут вернуть тело к его первоначальной форме и объему, и в теле остается некоторая остаточная деформация. Так, если мы согнем слегка прямую латунную полосу и затем отпустим ее, то полоса снова выпрямится; если же согнем ее сильнее, то она выпрямится не вполне, на ней будет сохраняться некоторый остаточный изгиб; в последнем случае сгибающая сила была больше, чем существующий для сгибаия предел упругости. Если же мы с такой же силой, превышающей предел упругости для латуни, согнем стальную полосу, она после этого выпрямится вполне; это значит, что для стали предел упругости выше, чем для латуни. Тела с высоким пределом упругости, т.-е. такие тела, в которых остаточная деформация вызывается только большими силами, называются обычно упругими телами; тела же с невысоким пределом упругости называются мягкими или пластичными.

Предел упругости при растяжении тел (например, проволок) может быть выражен следующими числами:

Сталь	33	килограмма на квадр. миллиметр.
Свинец	0,25	»

Эти числа показывают, какова должна быть наибольшая растягивающая сила в килограммах на каждый квадратный миллиметр поперечного сечения проволоки, чтобы после прекращения действия этой силы проволока сократилась до своей первоначальной длины; если вытягивать проволоку с большей силой и затем отпустить, длина проволоки останется несколько больше первоначальной. Приведенные числа относятся к определенному виду деформации—растяжению. Для других видов деформации предел упругости выражается другими числами.

Обработка металлов при помощи ковки, прокатки, тиснения производится силами, превышающими предел упругости. Под действием значительного давления можно заставить металл даже вытекать (выдавливаться) из отверстия (опыты Треска).

Исследование металлов, подвергнутых такой «холодной» обработке, произведенное при помощи рентгеновских лучей, показывает при этом, что обработка металлов не искажает пространственной решетки тех кристаллов, из которых металл состоит. Действие обработки имеет своим результатом отчасти поворот отдельных кристаллов друг относительно друга, отчасти же скольжение друг по другу отдельных слоев пространственной решетки, при чем каждый слой сохраняет свою целостность, и взаимное расположение образующих его атомов не изменяется.

АБСОЛЮТНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

Если мы будем растягивать тело силами, достаточно превышающими предел упругости, то может наступить разрыв. Та наименьшая сила, приходящаяся на каждый квадратный миллиметр поперечного сечения, который вызывает разрыв тела, называется абсолютным сопротивлением данного вещества. Для примера приведем абсолютное сопротивление для стальной и свинцовой проволок, для которых выше был приведен предел упругости:

Сталь — 70 кг на мм^2

Свинец — 22 » »

При деформациях другого вида может быть так же, как и при растяжении, нарушена цельность или сплошность тела: при сгибании тело может сломаться, при сжатии — раздавиться и т. д. Необходимые для этого силы выражаются другими числами, чем приведенные выше для растяжения, и зависят, как мы это увидим ниже, не только от материала, но и от формы тела.

Опыты А. Ф. Иоффе в Ленинграде над растяжением кристаллов каменной соли показали, что абсолютное сопротивление кристалла в сильной степени зависит от состояния его поверхности. При растягивании кристалла каждая царапина на его поверхности может служить началом разрыва, распространяющегося вглубь кристалла. Если удалить поверхностный слой кристалла путем растворения, то абсолютное сопротивление возрастает в чрезвычайно сильной степени.

Абсолютное сопротивление зависит также от того, действует ли разрывающая сила продолжительно или кратковременно.

УПРУГИЕ ДЕФОРМАЦИИ

Если внешняя сила, действующая на твердое тело, не превышает предела упругости, то после прекращения ее действия упругие силы вещества возвращают тело к его первоначальной форме и первоначальному объему. Такие обратимые деформации, вызванные силами, не превосходящими пределы упругости

называются упругими деформациями. По отношению к ним можно установить закон, что всякое смещение частей тела из своего первоначального положения, а также и всякое изменение объема тела и вообще числовая величина деформации пропорциональны действующей на тело внешней силе. Этот закон, называемый по имени его автора законом Гука (Hooke), есть закон приближенный и относится исключительно к малым деформациям. Он находит себе практическое применение в пружинных весах, где растяжение пружины пропорционально приложенной силе, т.-е. весу привешенного груза.

ОДНОСТОРОННЕЕ РАСТЯЖЕНИЕ И СЖАТИЕ

Представим себе какое-нибудь тело, например, бруск или проволоку, которая растягивается вдоль своей длины силой f . Если площадь поперечного сечения тела есть S , то на каждую единицу поперечного сечения действует сила p , определяемая равенством (8):

$$p = \frac{f}{S} \quad (8).$$

Всякую проволоку сечения S можно представить себе, как пучок из S проволок, каждая из которых имеет поперечное сечение равное единице. Чтобы растянуть всю эту составную проволоку на данную величину, необходимо удлинить на ту величину все отдельные единичные проволоки. Поэтому, чтобы вызвать данное растяжение проволоки, необходима сила f , пропорциональная числу единичных проволок, т.-е. площади сечения S ; следовательно, для данного растяжения l величина $\frac{f}{S} = p$ должна быть при прочих равных условиях постоянна и равна той силе, которая необходима для удлинения на ту же величину l проволоки с единичным поперечным сечением. Величину p можно назвать **натяжением**, действующим на тело. Если эта величина отрицательна, то значит, что сила стремится не удлинить, а укоротить тело, т.-е. сдавить его вдоль его длины, тогда p есть **давление**, которому подвергнуто тело. Если сила f выражена в килограммах, площадь S — в квадратных миллиметрах, натяжение p выражается в килограммах или квадр. миллиметрах.

Удлинение тела l , по закону Гука, пропорционально натяжению p . С другой стороны, при растягивании тела удлиняется каждая единица его длины, и общее удлинение тела l складывается из удлинений каждой единицы длины тела; удлинение l должно быть поэтому пропорционально первоначальной длине тела L , т.-е. пропорционально числу содер-

жащихся в теле единиц длины. Таким образом, получается формула:

$$l = \frac{1}{E} L p \quad (44).$$

Здесь E есть величина, зависящая от вещества растягиваемого тела. Так как эта величина входит в формулу (44) в виде делителя, то чем больше E , тем большее натяжение p нужно употребить, чтобы получить данную величину удлинения l . Чем больше E , тем больше упругие силы, препятствующие растяжению, тем вещество, следовательно, более упруго. Поэтому величина E называется модулем упругости данного вещества, или модулем Юнга.

Формула (44) может быть представлена также в таком виде:

$$\frac{l}{L} = \frac{p}{E} \quad (44').$$

В левой части этой формулы стоит удлинение тела, деленное на первоначальную длину, иначе удлинение тела, приходящееся на единицу длины, или удлинение единицы длины. Если мы назовем удлинение единицы длины буквой α , то можно написать

$$\alpha = \frac{p}{E} \quad (44'').$$

При $p = E$ по формуле (44') $l = L$. Следовательно, E есть та величина натяжения, которая должна вызвать удлинение, равное первоначальной длине тела, т.-е. которая должна увеличить длину тела в два раза. Такое истолкование величины имеет исключительно фиктивный смысл, так как большинство тел (за исключением каучука и подобных ему веществ), прежде чем будут растянуты в два раза, должны разорваться, но предварительно будет перейден предел упругости, и еще при меньших силах формулы (44) и (44') не будут уже приложимы, так как закон Гука имеет применение только при малых силах и деформациях. Таким образом, можно сказать, что модуль упругости есть натяжение, которое увеличило бы длину тела вдвое, если бы эти свойства тела при его растяжении не изменились.

Если в формулах (44), (44') и (44'') сделать p отрицательным, т.-е. натяжение заменить односторонним давлением, то l и α будут также отрицательны и будут обозначать сжатие всего тела единицы его длины.

Следующая таблица дает численные значения модуля упругости различных веществ в килограммах на квадратный миллиметр.

	<i>E</i>
Корунд	52000
Сталь	22000
Свинец	1800
Еловое дерево параллельно волокнам . . .	1113
» » перпендикулярно волокнам и годичным слоям	95
» » перпендикулярно волокнам и параллельно годичным слоям	31
Берилл перпендикулярно оси кристалла . . .	23200
» параллельно » »	21100

Примеры елового дерева и берилла указывают на анизотропию этих тел по отношению к модулю упругости.

ДВОЙНОЕ ПРЕЛОМЛЕНИЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ И СЖАТИИ

Если растягивать или сжимать в каком-нибудь направлении прозрачное изотропное тело (например, стекло), то тело приобретает временную анизотропию, так как молекулы тела в направлении растяжения или сжатия становятся дальше или ближе друг к другу, чем по другим направлениям. Эта временная анизотропия обнаруживается в двойном преломлении света: сжатое или растянутое тело, помещенное между скрещенными поляризатором и анализатором, кажется светлым, если свет идет сквозь тело перпендикулярно направлению действующей силы. Двойное преломление в таких телах, также, как и в кристаллах, связано с неодинаковой скоростью распространения лучей A и B (рис. 89) с перпендикулярными друг другу направлениями колебаний. В сжатых или растянутых телах, так же, как и в кристаллах, распространяются два поляризованных луча, при чем колебания одного из них, например, A , происходит параллельно направлению растяжения или сжатия. Если в сжатом теле луч A распространяется быстрее B , то в растянутом — B быстрее A .

Таким образом, при перемене знака силы, действующей на тело, меняет знак и двойное преломление. Можно поместить между поляризатором и анализатором кристаллическую пластинку, двойное преломление которой подобрано таким образом, что цвет ее между скрещенными поляризатором и анализатором оказывается розовым, так называемого «чувствительного оттенка». Если поместить между теми же поляризатором и анализатором вместе с кристаллической пластинкой и кусок стекла, то, пока последний не сжат и не растянут, двойного преломления в нем нет, и пластинка попрежнему кажется розовой. При растяжении и сжатии стекла двойное преломление

его в одном случае оказывается одного знака с пластинкой, в другом — противоположного знака; в первом случае оно увеличивает собою двойное преломление пластинки, во втором — уменьшает, и поэтому цвет пластинки в первом случае из розового делается голубым, во втором случае — желтым.

ПОПЕРЕЧНОЕ СЖАТИЕ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Если растягивать какое-нибудь тело в определенном направлении, то во всех перпендикулярных направлениях тело сжимается. Так, например, если вытягивать проволоку, то она делается при этом тоньше. Пусть α так же, как и в формуле (44''), обозначает удлинение единицы длины тела. Обозначим через β укорочение поперечного линейного размера тела, также отнесенное к единице длины этого размера. Отношение этих двух величин обозначим буквой χ :

$$\chi = \frac{\beta}{\alpha} \quad (45).$$

Это отношение постоянно для данного вещества и носит название коэффициента Пуассона.

Если α отрицательно, то и β отрицательно; это значит, что если тело в некотором направлении не вытягивается, а сжимается, то в поперечном направлении оно делается толще. Таким образом, коэффициент χ всегда имеет положительный знак:

Значение χ для некоторых тел таковы:

	χ
Пробка	0,0
Сталь	0,3
Каучук	0,5
Коконовая нить	1,5

Величина χ , равная 0 для пробки, указывает на то, что пробка при сжатии не расширяется в стороны.

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Посмотрим, как изменяется объем изотропного тела при одностороннем растяжении. Возьмем для простоты тело в виде куба с ребром, равным единице длины (рис. 91), или выделим мысленно такой куб внутри тела другой формы. Если куб растягивается по направлению, перпендикулярному к граням $ABCD$ и $EFGH$, то ребра AF , BG , CH и DE , первоначально равные 1, становятся равными $1 + \chi$, где χ определяется из формулы (44''). Ребра же,

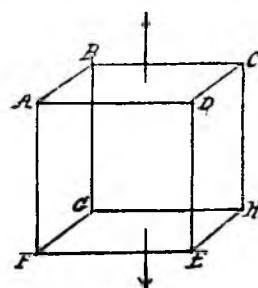


Рис. 91.

перпендикулярные к растягивающей силе $AB, BC, CD, DA, EF, FG, GH, HE$, вместо единицы становятся равными $1 - \beta$, где β определяется из формулы (45):

$$\beta = x\alpha.$$

Таким образом, площадь основания деформированного куба оказывается равною

$$(1 - \beta)^2 = (1 - x\alpha)^2 = 1 - 2x\alpha + x^2\alpha^2.$$

Мы считаем растяжение x очень малым, иначе к нему не был бы применим закон Гука. Поэтому величиной $x^2\alpha^2$ мы можем пренебречь, и тогда площадь основания вытянутого куба равна $1 - 2x\alpha$. Так как высота куба равна длине вытянутых ребер $1 + x$, то объем его получается равным

$$(1 - 2x\alpha)(1 + x);$$

пренебрегая и здесь величиной x^2 , получаем величину объема:

$$1 + x - 2x\alpha = 1 + x(1 - 2\alpha).$$

Первоначальный объем куба с ребрами, равными единице, равняется $1^3 = 1$. Поэтому общее изменение объема куба при его растяжении получается равным

$$\tau = x(1 - 2\alpha).$$

Опыт показывает, что при растяжении тел объем их, несмотря на поперечное сжатие, увеличивается. Поэтому τ должно быть положительно, следовательно,

$$2\alpha < 1,$$

или

$$x < \frac{1}{2}.$$

В крайнем случае, когда $x = \frac{1}{2}$, $\tau = 0$, следовательно, объем тела от растяжения не увеличивается, при сдавливании не уменьшается. Как видно из предыдущей последней таблицы, таким свойством обладает каучук. Для других тел оправдывается закон $x < \frac{1}{2}$; исключение составляет коконовая нить, но к ней предыдущие рассуждения неприложимы, так как она представляет собой анизотропное тело.

СДВИГ

Представим себе некоторое твердое тело и разобьем его мысленно на ряд параллельных слоев (рис. 92 а). Если мы будем растягивать или сжимать тело по направлению, перпендикулярному к слоям, то слои будут удаляться друг от друга или приближаться друг к другу, и поэтому линейный размер

тела h , перпендикулярный к слоям, будет увеличиваться или уменьшаться. Если же внешняя сила действует на тело по направлению, параллельному слоям, то слои будут скользить друг по другу оставаясь между собой более или менее на одинаковом расстоянии (рис. 92 *b*). В результате получается скашивание всего тела, вызванное относительным перемещением его слоев параллельно друг другу; такого рода

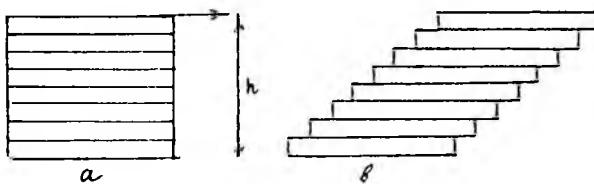


Рис. 92.

деформация носит название **сдвига**. Пусть на рис. 93 мы имеем прямоугольный параллелепипед $ABCD$. Если нижняя грань его AD закреплена неподвижно, а на каждую единицу поверхности верхней грани BC действует параллельная ей сила p , то параллелепипед принимает скошенную форму $A'B'C'D'$, т.-е. происходит сдвиг. Грань AB , бывшая до деформации

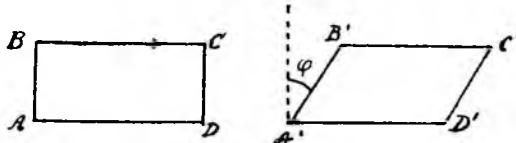


Рис. 93.

вертикально, принимает наклонное положение $A'B'$, повернувшись на угол φ . Величина φ изменения угла между плоскостями или линиями деформированного тела и служит мерою сдвига. По закону Гука, этот угол сдвига должен быть пропорционален напряжению p :

$$\varphi = \frac{p}{N} \quad (46).$$

Здесь величина N зависит от вещества тела и называется **модулем сдвига**.

Когда слои твердого тела из первоначального положения *a* на рис. 92 переходят в положение *b*, упругие силы стремятся вернуть слои в их прежнее положение; можно сказать, что твердое тело обладает упругостью сдвига. В жидкостях и газах вследствие меньшего внутреннего трения скольжение слоев происходит с большей легкостью, чем в твердых телах, но никаких сил, стремящихся вернуть скользящие слои в их первоначальное положение, в жидкостях и газах не существует. Таким

образом, жидкости и газы, хотя и обладают упругостью при сжатии, не обладают упругостью сдвига. В этом заключается механическое различие между жидкостями и газами с одной стороны и твердыми телами — с другой.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ МОДУЛЯМИ.

Модуль сдвига N , модуль упругости E и коэффициент Пуассона χ не являются независимыми друг от друга величинами. Между ними существует соотношение, которое позволяет вычислить любую из этих трех величин, если известны две остальные.

Для вывода этого соотношения представим себе куб с ребром, равным 1, который растягивается вверх и вниз силой p перпендикулярной одной из пар его граней. На рис. 94 $ABCD$ изображает переднюю грань этого куба. AC и BD — следы двух его диагональных плоскостей. Под влиянием очень малого растяжения куб приобретает форму прямоугольного параллелепипеда $A'B'C'D'$, удлинение которого на чертеже для наглядности сильно увеличено. При этом

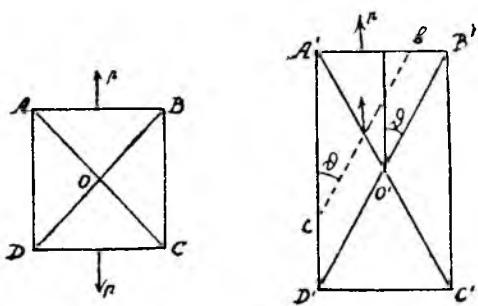


Рис. 94.

изображает переднюю грань этого куба. AC и BD — следы двух его диагональных плоскостей. Под влиянием очень малого растяжения куб приобретает форму прямоугольного параллелепипеда $A'B'C'D'$, удлинение которого на чертеже для наглядности сильно увеличено. При этом

первоначально прямой угол между диагональными плоскостями AOB превращается в острый угол $A'O'B' = 2\vartheta$, где ϑ — угол между одной диагональной плоскостью и средней плоскостью параллелепипеда. Изменение φ угла между диагональными плоскостями равно таким образом.

$$\varphi = 90^\circ - 2\vartheta = 2(45^\circ - \vartheta).$$

Изменение угла в твердом теле, как мы видели это выше, есть следствие сдвига, величина которого в данном случае выражается через φ . При этом изменении угла слой тела cb , параллельный диагональной плоскости $C'B'$, сдвигается некоторой силой q , действующей на каждую единицу его поверхности параллельно поверхности слоя; тогда по формуле (46) можно написать:

$$\varphi = \frac{q}{N}.$$

Чтобы найти величину сдвигающей силы q , мы заметим, что натяжение p , растягивающее куб в вертикальном направлении, есть сила, действующая на единицу поверхности;

следовательно, на часть поверхности грани вытянутого куба $A'b$ действует сила $p \cdot A'b$. Эта же сила тянет вверх весь слой cb . следовательно, на единицу поверхности слоя cb приходится сила

$$p' = p \cdot \frac{A'b}{cb}.$$

или, как видно из рис. 94,

$$p' = p \cdot \sin \vartheta.$$

Эта сила направлена вертикально вверх. На рис. 95 изображены отдельно слой cb и действующая на него вверх сила p' . Если мы разложим эту силу на две составляющие, из которых одна q параллельна поверхности слоя, другая перпендикулярна ей, то скольжение слоя, то сдвиг, вызывается первой составляющей, вторая же прижимает слой cb к выше лежащим слоям. Из чертежа видно, что

$$q = p' \cos \vartheta,$$

или

$$q = p \cdot \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

Так как деформацию куба мы считаем очень малою, то угол ϑ очень близок к 45° . Поэтому мы положим

$$\sin \vartheta = \sin 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}}, \cos \vartheta = \cos 45^\circ = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

и тогда получается, что

$$q = \frac{p}{2}.$$

Отсюда изменение угла φ получает такое выражение:

$$\varphi = \frac{p}{2N}$$

Угол φ можно определить также из растяжения куба. Мы видели, что

$$\varphi = 2(45^\circ - \vartheta),$$

или

$$\vartheta = 45^\circ - \frac{\varphi}{2}.$$

Отсюда получается

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \vartheta &= \frac{\operatorname{tg} 45^\circ - \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}}{1 + \operatorname{tg} 45^\circ \cdot \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}} \end{aligned}$$

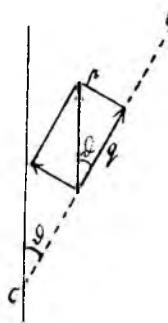


Рис. 95.

По малости угла $\frac{\varphi}{2}$ его тангенс можно заменить самым углом; отсюда, так как $\operatorname{tg} 45^\circ = 1$, мы имеем:

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{1 - \frac{\varphi}{2}}{1 + \frac{\varphi}{2}}.$$

Пренебрегая квадратом φ , можно отсюда получить:

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = 1 - \varphi,$$

откуда

$$\varphi = 1 - \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}.$$

Но из рисунка 94 видно, что $\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$ есть отношение половин сторон $A'B'$ и $A'D'$, или, что то же самое, отношение самых сторон

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{A'B'}{A'D'}.$$

Так как первоначально ребро куба было равно 1, то, пользуясь прежними обозначениями, мы можем написать:

$$\begin{aligned} A'D' &= 1 + \alpha, \\ A'B' &= 1 - \beta = 1 - \alpha. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha},$$

или, если снова пренебречь квадратом α ,

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} = 1 - (1 - \alpha) \alpha,$$

откуда получается:

$$\varphi = (1 - \alpha) \alpha.$$

Воспользовавшись формулой (44''), мы можем написать:

$$\varphi = (1 - \alpha) \frac{P}{E}.$$

Если сравнить теперь это выражение для φ с полученным выше, мы приходим к желаемому соотношению:

$$N = \frac{E}{2(1 + \alpha)} \quad (47).$$

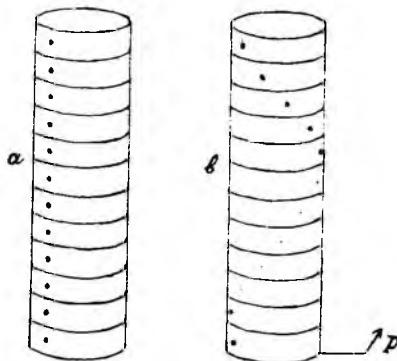
КРУЧЕНИЕ

На рис. 92 представлен в схематическом виде сдвиг, т.-е. деформация такого рода, когда ряд проведенных в теле параллельных плоскостей смещается друг относительно друга поступательным движением. Представим себе теперь, что параллельные

плоскости, проведенные в теле, испытывают такое перемещение, при котором каждая плоскость поворачивается относительно предыдущей на определенный угол вокруг оси, перпендикулярной к плоскости. Такая деформация есть кручение.

Представим себе круглый цилиндр (проводок) и разобьем его мысленно на ряд слоев, перпендикулярных к его оси. Такой цилиндр изображен на рис. 96 *a*. Укрепим верхний конец цилиндра, а нижний конец повернем вокруг оси цилиндра на некоторый угол ψ , называемый углом кручения. Тогда каждый из перпендикулярных к оси слоев повернется относительно соседнего слоя на некоторый угол, так что ряд точек, лежавших в различных слоях на одной и той же образующей цилиндра, как показано на рис. 96 *a*, в результате кручения расположится по винтовой линии, как это изображено на рис. 96 *b*.

Рис. 96.



Таким образом, кручение так же, как и сдвиг, заключается в скольжении друг по другу параллельных слоев тела; только в случае сдвига это скольжение заключается в относительном поступательном смещении слоев, в случае кручения—во вращении слоев друг относительно друга.

По закону Гука, угол кручения ψ должен быть пропорционален моменту P закручивающей силы. Действительно, можно доказать, что для цилиндрической проволоки существует такое соотношение:

$$\psi = \frac{1}{N} \frac{2L}{\pi r^4} P \quad (48).$$

Здесь L —длина проволоки, r —радиус ее поперечного сечения. В формулу входит также модуль сдвига N , что должно следовать из того, что кручение есть не что иное, как вращательный сдвиг.

Прозрачные тела, будучи закручены, обнаруживают вращение плоскости поляризации света для лучей, направленных вдоль оси кручения.

ВЫВОД ФОРМУЛЫ КРУЧЕНИЯ

Для вывода формулы кручения (48), связывающей угол кручения ψ с величиною закручивающего момента P , представим себе круглый цилиндр, нижнее основание которого повернуто относительно верхнего на угол ψ .

Такой цилиндр представлен на рис. 97. Выделим внутри цилиндра бесконечно тонкий концентрический слой радиуса ρ и толщины $d\rho$. При повороте нижнего основания по часовой стрелке образующая внутреннего цилиндрического слоя AB переходит в наклонное положение AC . Этот наклон вызван вращательным скольжением нижнего основания цилиндрического слоя относительно верхнего совершило так же, как наклон линии $A'B'$ на рис. 92 вызван поступательным скольжением верхнего основания параллелепипеда относительно нижнего. Угол CAB на рис. 97 есть, таким образом, не что иное, как угол ψ на рис. 92, и поэтому сила p , приходящаяся на единицу площади сечения цилиндрического слоя и вызвавшая поворот нижнего кольцеобразного основания слоя, выражается по формуле (46):

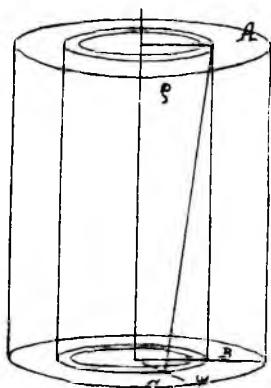


Рис. 97.

где N — модуль сдвига вещества цилиндра.
Из рис. 97 видно далее, что

$$\varphi = \angle CAB \quad \frac{BC}{AB} = \frac{BC}{L},$$

где L — высота цилиндра. Далее, если радиус цилиндрического слоя есть ρ , то

$$BC = \rho \psi,$$

где ψ — угол кручения; отсюда

$$p = N \frac{\psi}{L} p.$$

Такая сила приложена к каждой единице поверхности кольцеобразного основания цилиндрического слоя и лежит в плоскости основания; чтобы получить силу df , действующую на всю площадь основания $2\pi\rho d\rho$, нужно помножить силу p на эту площадь:

$$df = N \frac{\psi}{L} 2\pi\rho^2 d\rho.$$

Момент этой силы относительно оси цилиндра dP получается умножением силы df на радиус слоя ρ :

$$dP = N \frac{\psi}{L} 2\pi\rho^3 d\rho$$

В случае равновесия суммы всех моментов dP , действующих на концентрические кольцеобразные участки основания, должны равняться моменту закручивающей силы. Этот момент P равен, таким образом,

$$P = N \frac{\psi}{L} 2\pi \int_0^r \rho^4 d\rho,$$

где r — радиус всего цилиндра. Произведя интегрирование, мы получаем:

$$P = N \frac{\pi r^4}{2L} \psi,$$

откуда и получается формула (48).

СПИРАЛЬНАЯ ПРУЖИНА

Проволочная пружина в виде винтовой спирали (рис. 98). испытывает при своем растяжении деформацию, которая есть не что иное, как кручение. Для того, чтобы представить себе это более наглядно, рассмотрим один оборот пружины, изображенной на рис. 99. Часть пружины AT , обращенная выпуклостью к наблюдателю, движется при растяжении пружины

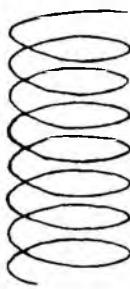


Рис. 98.

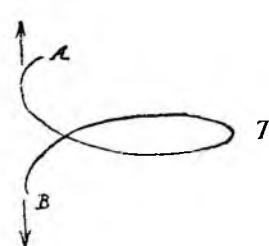


Рис. 99.

так, что точка A поднимается, точка же B на части пружины, обращенной к наблюдателю вогнутой стороной, опускается. Таким образом часть пружины AT вращается около точки T по часовой стрелке, часть BT вращается около той же точки против часовой стрелки, поэтому проволоки около точки T закручиваются. То же, что происходит в точке T , имеет место и во всех других точках проволоки.

ВСЕСТОРОННЕЕ СЖАТИЕ

Пусть некоторое твердое тело сжимается со всех сторон равным давлением p на каждую единицу поверхности по направлению нормали к поверхности. Тогда имеет место деформация, которая называется **всесторонним сжатием**, и которая заключается в уменьшении объема тела.

Пусть первоначальный объем тела есть v . Тогда уменьшение объема Δv при всестороннем сжатии должно быть, по закону Гука, пропорционально внешнему давлению p ; кроме того, оно должно быть пропорционально первоначальному объему v , так как при всестороннем сжатии сжимается каждая единица объема, и общее уменьшение объема тела складывается из уменьшения объема всех единиц. Таким образом, получается выражение:

$$\Delta v = \frac{1}{K} vp.$$

Здесь величина K зависит от вещества тела и называется **модулем всестороннего сжатия**.

Напишем последнюю формулу таким образом:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{p}{K}.$$

Теперь в левой части формулы стоит уменьшение объема, приходящееся на каждую единицу первоначального объема, т. е. уменьшение одной единицы объема. Если мы назовем это сжатие единицы объема через ω , то последняя формула приобретает такой вид:

$$\omega = \frac{p}{K} \quad (49).$$

Формула (49) совершенно аналогична формулам, относящимся к другим деформациям, — (44'') и (44).

МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ

Величина модуля всестороннего сжатия не является независимой величиной, но связана определенным образом с известными нам величинами, характеризующими упругие свойства тела. Представим себе куб из изотропного вещества, подверженный всестороннему сжатию давлением p (рис. 100). Пусть

ребро куба равно 1. Под влиянием давления на грани $ABCD$ и $EFGH$ вертикальные ребра куба укоротятся на величину α , определяемую по формуле (44). Под влиянием давления на грани $ABGF$ и $CDEH$ будут укорачиваться горизонтальные ребра, перпендикулярные этим граням, а вертикальные будут вследствие поперечного расширения удлиняться на величину β , равную по формуле (45) $\alpha\alpha$. Наконец, под влиянием давления на грани $ADEF$ и $BCHG$, те же вертикальные ребра удлиняются еще на величину $\gamma\alpha$.

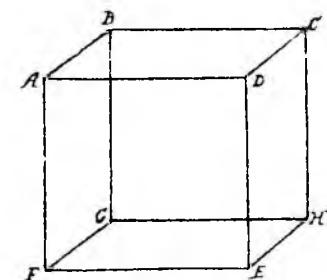


Рис. 100.

Таким образом, вертикальные ребра, под влиянием давления на грани к ним перпендикулярные, укорачиваются на величину α , а под влиянием давления на две пары параллельных им граней — удлиняются два раза на величину $\gamma\alpha$. Поэтому каждое вертикальное ребро куба, первоначально равное 1, после всестороннего сжатия оказывается равным

$$1 - \alpha + 2\gamma\alpha - 1 - (1 - 2\gamma)\alpha.$$

Те же рассуждения относятся и ко всем другим ребрам куба. Отсюда объем куба после деформации равняется

$$\{1 - (1 - 2\gamma)\alpha\}^3,$$

или, если пренебречь второй и третьей степенями малой величины, объем куба можно считать равным

$$1 - 3(1 - 2\alpha) x.$$

Первоначальный объем куба равнялся $1^3 = 1$. Поэтому изменение объема, равное в этом случае ω в формуле (49), выразится так:

$$\omega = 3(1 - 2\alpha) x,$$

или, по формуле (44),

$$\omega = 3(1 - 2\alpha) \frac{p}{E}.$$

Сравнивая это выражение с (49), мы получаем:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\alpha)} \quad (50).$$

Таким образом, из четырех величин, характеризующих упругость вещества, E , α , N , K при помощи соотношений (47) и (50) каждая величина может быть выражена через какие угодно две другие величины.

Формула (50) показывает, что при $\alpha = \frac{1}{2} K = \infty$. Формула (49) дает в этом случае для всякого p

$$\omega = 0,$$

следовательно, при $\alpha = \frac{1}{2}$ вещество несжимаемо. С этим результатом мы уже встречались выше.

СГИБАНИЕ

Представим себе твердое тело, хотя бы в виде бруска, один конец которого укреплен неподвижно, а на другой конец действует сила f , перпендикулярная к длине бруска. Под влиянием этой силы происходит сгибание бруска, показанное на рис. 101, при чем под действием силы f бруск из положения a переходит в положение b . Расстояние s , измеренное от конца оси согнутого бруска по перпендикуляру до первоначального положения его оси, называется стрелкой прогиба.

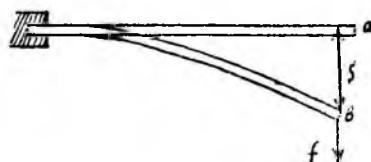


Рис. 101.

Деформация сгибаия заключается в том, что некоторые прямые линии в теле искривляются, превращаясь в плоские кривые, плоскости которых параллельны между собой. На рис. 101 эти плоскости параллельны плоскости чертежа.

Такое определение сгибания приложимо не только к случаю, изображеному на рис. 101, где один конец бруска закреплен неподвижно, а другой свободен и подвержен действию силы. Случаи сгибания могут быть очень разнообразны. Один из простых примеров показан на рис. 102, где концы бруска лежат свободно на двух подпорках, а середина его подвержена действию силы f . Стрелка прогиба измеряется здесь по перемещению середины бруска.

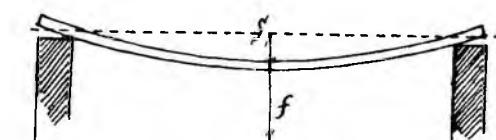


Рис. 102.

Третий простой случай, часто встречающийся в строительной практике, изображен на рис. 103. Он отличается от предыдущего тем, что концы бруска не лежат свободно на подпорках, а закреплены неподвижно так же, как и на рис. 101.

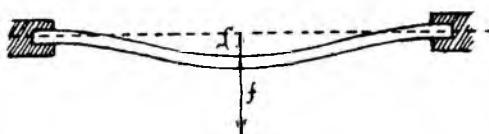


Рис. 103.

РАСТЯЖЕНИЕ И СЖАТИЕ ПРИ СГИБАНИИ

При всяком сгибании тело искривляется, так что у первоначально прямого бруска одна сторона делается выпуклую, другая—вогнутую. При этом выпуклая сторона бруска оказывается в растянутом состоянии, вогнутая—в сжатом. Это можно видеть на каучуковом бруске, изображенном на рис. 104. В положении a представлен прямой брускок, сквозь который продеты на равных расстояниях между собой перпендикулярные его длине куски проволоки. Если согнем брускок в положение b , то концы проволок на выпуклой стороне вследствие растяжения рас-

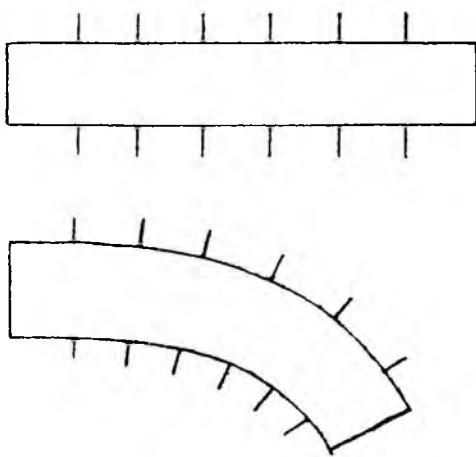


Рис. 104.

ходятся между собой, концы же проволок на вогнутой стороне сближаются вследствие сжатия этой стороны.

Если сгибать стеклянный брускок между скрещенными поляризатором и анализатором, то края бруска, ставшие выпуклым и вогнутым, кажутся светлыми, как это мы видели при растяжении и сжимании стекла. Ось бруска остается при этом темною, так как по оси никакого сжатия и растяжения не происходит.

Если поместить сгибающийся стеклянный брускок между скрещенными поляризатором и анализатором вместе с кристаллической пластинкой, дающей розовый «чувствительный оттенок», как это было описано выше, то при сгибании один край бруска кажется голубым, другой—желтым. Это указывает на то, что если один край при сгибании растягивается, то другой сжимается, и поэтому двойное преломление в них имеет противоположный знак. При сгибании бруска в обратную сторону голубой и желтый цвета меняются местами, так как край, который первоначально растягивался, теперь сжимается, а который сжимался—теперь растягивается.

СТРЕЛКА ПРОГИБА

Так как при сгибании тела одна его половина (выпуклая) растягивается, другая же (вогнутая) сжимается, то ясно, что величина сгибания, или стрелка прогиба такого тела, должна зависеть от способности данного вещества растягиваться или сжиматься, т.-е. от модуля упругости E . Действительно, расчет, которого мы здесь не приводим, позволяет вывести формулы, связывающие величину стрелки прогиба с размерами сгибающегося тела, при чем из величин, характеризующих упругость вещества, в эти формулы входит только модуль упругости.

Все три простейших случая сгибания, показанные на рис. 101, 102 и 103, приводят к следующей формуле для стрелки прогиба s :

$$s = \frac{1}{E} \cdot \frac{k}{12q} \cdot f \cdot L^3.$$

Здесь f —сгибающая сила, L —длина бруска. Величина k различна для различных случаев сгибания, изображенных на рис. 101, 102 и 104: в первом случае k равно 4, во втором $\frac{1}{4}$,

в третьем $\frac{1}{16}$. Что же касается величины q , то для всех трех случаев она зависит от формы и размеров поперечного сечения бруска; для круглого сечения

$$q = \frac{\pi r^4}{4},$$

где r —радиус круга; для прямоугольного сечения

$$q = \frac{ab^3}{12},$$

где b —сторона прямоугольника, параллельная сгибающей силе, a —перпендикулярная сторона; для бруска в виде круглой трубы

$$q = \frac{\pi}{4} (R^4 - r^4),$$

где R —внешний радиус трубы, r —внутренний.

ФОРМА ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ БАЛОК

При расчете балок, которые должны противостоять сгибающей силе, приходится принимать во внимание, что согнутая балка, как мы видели выше, оказывается вытянутой в той ее части, которая прилегает к выпуклой стороне, и сжатой в той части, которая прилегает к вогнутой стороне; в средней же своей части балка не вытянута и не сжата. Эти соображения позволяют экономить материал для балки, т.-е. брать балку более легкую без ущерба для ее прочности.

Представим себе балку, поперечное сечение которой представляет собой прямоугольник (рис. 105а). Пусть балка сгибается в вертикальной плоскости, при чем верхняя ее сторона оказывается выпуклой.

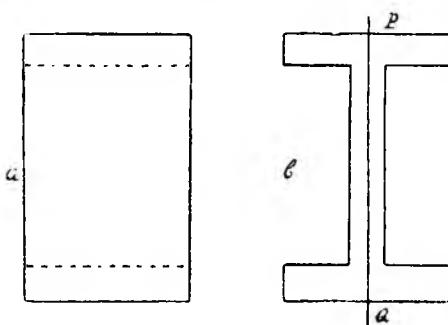


Рис. 105.

Тогда наибольшее растяжение, перпендикулярное к плоскости чертежа, балка испытывает в верхней части прямоугольного сечения, отделенного на чертеже от остального прямоугольника пунктирной линией. Наибольшее сжатие испытывает нижняя часть прямоугольного сечения, также отделенная пунктирной

линией. Чтобы балка была достаточно прочна, нужно, чтобы натяжение и давление в верхней и нижней частях прямоугольника были не слишком велики; а для этого нужно, чтобы площадь этих частей была достаточно велика, так, чтобы на каждую единицу площади приходилась как можно меньшая сила. Что же касается средней части прямоугольника, то она испытывает давление сил значительно меньших, а средняя горизонтальная линия прямоугольника не испытывает, как мы видели, никакой силы. Поэтому площадь средней части

прямоугольника может быть уменьшена без ущерба для прочности балки, и тогда прямоугольное сечение превращается в «двуутавровое», изображенное на рис. 105 b . Такая двутавровая балка при той же прочности, очевидно, легче прямоугольной и экономнее в смысле затраты материала.

По тем же соображениям круглую балку не имеет смысла делать сплошной. Так как растяжение и сжатие приходятся на поверхностные слои балки, а внутренняя часть балки не испытывает действия сил, или, как говорят, не работает на растяжение или на сжатие, то внутренняя часть балки может совершенно отсутствовать, и тогда мы получаем вместо сплошной цилиндрической балки круглую трубу. Такая балка имеет то преимущество перед двутавровой (рис. 105), что может одинаково противостоять сгибу по всем направлениям, тогда как двутавровая наилучшим образом выдерживает сгибание в плоскости PQ на рис. 105.

В технике трубчатые балки находят себе применение, напр., в велосипедных рамах. Кроме того, принцип этих балок мы встречаем непосредственно в природе, например, в костях птиц, для которых легкость костей является одним из важных условий полета; кости конечностей человека также являются примером трубчатых балок, хотя они и не пусты внутри, но содержат внутри менее прочное вещество по сравнению с веществом наружного слоя. В растительном мире пример трубчатых балок мы встречаем в стеблях злаков (ржь, овес, бамбук).

ЭНЕРГИЯ ДЕФОРМИРОВАННЫХ ТЕЛ

Тело, подверженное упругой деформации, содержит в себе некоторый запас потенциальной энергии; примером может служить вытянутая или сжатая пружина. Величина этой энергии, как мы это видели в первой главе, равна работе, которая была затрачена на создание этой энергии, т.-е. в данном случае—работе деформации.

Рассмотрим в качестве примера деформацию растяжения. Пусть некоторый брускок длины L растягивается силой f на длину l . Тогда работа растяжения W , равная произведению силы на путь, выражается формулой

$$W = \frac{1}{2} f \cdot l,$$

так как при растяжении тела конец его прошел путь l под действием силы, возраставшей пропорционально растущей деформации от 0 до окончательной величины f ; среднее значение этой силы можно принять равным $\frac{1}{2}f$.

Далее, если площадь поперечного сечения тела есть S , а напряжение, действующее на единицу площади, есть p , то по формуле (8):

$$f = p \cdot S.$$

Для величины же l мы имеем выражение в виде формулы (44). Подставляя f и l в выражение для W , мы получим:

$$W = \frac{1}{2E} p^2 SL.$$

Но SL есть не что иное, как объем всего бруска v . Отсюда получается энергия вытянутого тела

$$W = \frac{1}{2E} p^2 v \quad (51).$$

Так как в эту формулу p входит в квадрате, то величина энергии W не изменяется от перемены знака p ; другими словами, W в формуле (51) есть энергия не только растянутого, но и сжатого тела.

Далее, формула (51) показывает, что в сжатом или растянутом теле энергия пропорциональна объему тела; это понятно из того, что в таком теле каждая единица объема, каждый кубический сантиметр находится в сжатом или растянутом состоянии, следовательно, энергия всего тела складывается из энергий всех единиц объема. Энергия деформированного тела представляет собой, таким образом, пример объемной энергии. Если разделим W на объем тела v , мы узнаем, какая энергия приходится на каждую единицу объема:

$$\frac{W}{v} = \frac{p^2}{2E} \quad (52).$$

Эта величина называется плотностью энергии.

Нетрудно вычислить по формуле (46), что для случая сдвига плотность энергии выражается аналогичной формулой:

$$\frac{W}{v} = \frac{p^2}{2N} \quad (52')-$$

При растягивании тела температура его обычно понижается. Поэтому, чтобы растягивать тело изотермически, нужно сообщить ему извне некоторое количество теплоты. Отсюда величина в формуле (51) так же, как мы имели это в случае жидкой пленки, не представляет собой полной энергии деформированного тела, но полную энергию за вычетом той теплоты, которую нужно добавить для изотермического растяжения. Так же, как в случае жидкой пленки, W есть, таким образом, свободная энергия тела. Эта часть энергии снова превратится в работу при изотермическом сокращении растянутого тела.

Х. ПЛАВЛЕНИЕ, ВОЗГОНКА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Если твердое кристаллическое тело нагрето до температуры плавления, то оно плавится, т.-е. переходит в жидкое состояние. Температура плавления каждого вещества характерна для него, но не является величиной постоянной, так как зависит от внешнего давления, под которым находится тело. Плавление тела следует представлять себе так, что пространственная решетка кристалла разрушается, и в результате получается хаотическое собрание молекул, испытывающих беспорядочное тепловое движение и образующих собой жидкость.

Когда при нагревании тела его температура достигла температуры плавления данного вещества, и плавление уже началось, то дальнейшее нагревание тела, так же, как в случае кипения, не увеличивает его температуры, так как вся притекающая теплота идет на работу разрушения пространственной решетки кристалла. Только после того, как все вещество расплавилось, дальнейшее нагревание заставляет повышать температуру образовавшейся жидкости.

Наоборот, если жидкость охлаждается до температуры плавления данного вещества, то при этой температуре жидкость начинает переходить в твердое состояние; в жидкости образуются кристаллы, которые по мере охлаждения растут насчет окружающей их жидкости,—происходит кристаллизация. Теперь мы имеем уже перед собой обратное явление, когда беспорядочно двигавшиеся молекулы путем взаимной ориентировки образуют пространственную решетку растущего кристалла. Пока идет кристаллизация, температура жидкости и кристаллов не уменьшается, несмотря на охлаждение, так как при созидании пространственной решетки выделяется тепловая энергия, пополняющая убыль теплоты при охлаждении вещества.

Если кристаллы, соприкасающиеся с жидкостью, находятся при температуре плавления, и теплота не подводится извне и не уводится наружу, то ни плавления, ни кристаллизации не происходит, и кристаллы и жидкость находятся между собою в равновесии.

Следующая таблица дает температуры плавления некоторых веществ при нормальном атмосферном давлении:

Тантал	около 3000°
Платина	1751
Ртуть	— 38,5
Водород	—259.

СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ

Та теплота, которая сообщается плавящемуся телу, но не повышает его температуры, а расходуется на плавление тела, называется скрытой теплотой плавления. Входя в кристалл, эта теплота превращается в работу разрушения пространственной решетки. Наоборот, когда жидкость кристаллизуется, то, несмотря на то, что от нее отнимается теплота, температура ее поддерживается постоянно, так как, при созидании пространственной решетки, та тепловая энергия, которая была затрачена когда-то на работу ее разрушения во время плавления, теперь снова выделяется в виде теплоты.

За величину скрытой теплоты плавления того или другого вещества принимается то количество теплоты, которое требуется затратить, чтобы расплавить один грамм этого вещества, или,— что то же самое,—то количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации одного грамма вещества. Для измерения скрытой теплоты плавления пользуются калориметром совершенно аналогично тому, как это имеет место при измерении скрытой теплоты испарения.

В следующей таблице приведена скрытая теплота плавления некоторых веществ в малых калориях:

Аммиак	108,1
Вода	77,9
Ртуть	2,82.

ИСПАРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Твердые тела, так же, как и жидкости, испаряются в большей или меньшей степени при всякой температуре.

Самый процесс испарения, так же, как и у жидкостей, заключается в том, что тепловое движение молекул в твердом теле заставляет разрываться связи между молекулами, и последние, освободившись, начинают свободно носиться в пространстве уже в качестве молекул пара. Чем выше температура, т.-е. чем быстрее движение молекул, тем быстрее идет и испарение твердого тела. Испарение в особенности заметно на таких твердых телах, которые обладают сильным запахом; таковы нафталин, камфора, ментол. То, что мы ощущаем их запах, происходит именно вследствие их испарения, так как пар их действует на наш обонятельный орган.

Если твердое тело испаряется в закрытом сосуде, то так же, как и в случае жидкости, испарение прекращается, когда пар над твердым телом сделается насыщенным; в этот момент наступает равновесие между твердым телом и его паром. Чем выше температура, тем большая часть вещества переходит в парообразное состояние, тем более плотным оказывается насыщенный пар, и тем больше его давление. Зависимость давления насыщенного пара над твердым телом от температуры может быть изображена в виде кривой, похожей на кривую рис. 64, которая изображает такую же зависимость для насыщенного пара над жидкостью.

ТРОЙНАЯ ТОЧКА

Будем охлаждать жидкость в закрытом сосуде, при чем пусть над жидкостью нет воздуха, а присутствует только ее насыщенный пар. Тогда давление пара над жидкостью будет по мере понижения температуры уменьшаться, так что точка, абсцисса и ордината которой изображают температуру и давление пара над жидкостью, т.-е. точка кривой TC на рис. 64, представляющая собой состояние вещества, будет перемещаться вдоль этой кривой влево и вниз. Пусть при температуре, соответствующей точке T (рис. 64 и 106), жидкость начинает кристаллизоваться; это будет в том случае, если абсцисса точки T есть температура плавления вещества. Пока мы будем охлаждать жидкость при температуре точки T , и пока идет кристаллизация, температура остается неизменной; следовательно, и давление пара не изменяется и продолжает выражаться ординатою точки T . Когда вся жидкость закристаллизуется, над кристаллами будет попрежнему насыщенный пар; но теперь дальнейшее охлаждение вызовет понижение температуры кристаллов и пара, а при уменьшении температуры давление насыщенного пара будет уменьшаться. На рисунке 106 левее точки T начинается новая кривая TG , которая изображает зависимость между температурой и давлением насыщенного пара над твердым телом.

Таким образом, в точке T смыкаются две кривые: кривая GT , расположенная при температуре ниже температуры плавления, дает нам зависимость между температурой и давлением насыщенного пара над твердым телом; кривая TC лежит выше

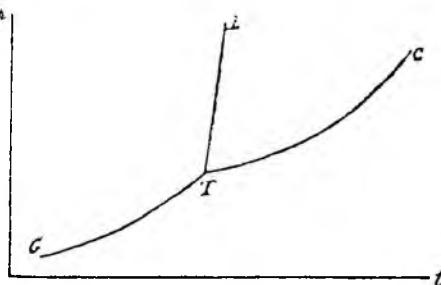


Рис. 106.

температуры плавления и изображает зависимость между температурой и давлением насыщенного пара над жидкостью.

Абсцисса точки T есть температура плавления вещества. Выше этой температуры пар может быть в равновесии только с жидкостью, ниже этой температуры — с твердым телом. При температуре точки T мы имеем кристаллы и жидкость, соприкасающиеся друг с другом и в равновесии между собой. Таким образом, точка T характеризуется тем, что при температуре и давлении, изображаемых ее координатами, пар находится в равновесии одновременно с твердым телом и с жидкостью; в этой точке три состояния одного и того же вещества, или, как говорят, три фазы, находятся в равновесии между собой. Поэтому точка T , в которой встречаются кривые давления насыщенного пара над жидкостью и твердым телом, называется тройной точкой.

КРИВАЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Температура тройной точки есть температура плавления вещества, находящегося под давлением его насыщенного пара. Если же мы будем подвергать вещество большим давлениям, то и температура плавления тела будет изменяться. Для большинства тел при повышении давления температура плавления также повышается. Ниже приведены таблицы для четыреххлористого углерода (CCl_4) и для бромоформа ($CHBr_3$), где показана зависимость температуры плавления (t) от давления (p), выраженного в атмосферах:

CCl_4		$CHBr_3$	
p	t	p	t
1	— 23°	1	7,78°
210	— 19,5	1000	31,5
620	0	4000	94,7
900	+ 10	7000	147,3
1160	— 19,5	10000	194,0
		11000	209,1

Таким образом можно построить кривую, выражающую зависимость между температурой плавления и давлением. Полученная таким образом кривая носит название кривой плавления. Так как абсцисса тройной точки T на рис. 106 представляет собой температуру плавления вещества под давлением насыщенного пара, то ясно, что тройная точка должна быть одной из точек кривой плавления, т.-е. что кривая плавления должна проходить через тройную точку. Эта кривая есть TL на рис. 106.

Для случая равновесия пара и жидкости мы имели выше уравнение Клапейрона-Клаузиуса (41), которое дает зависимость

между изменением температуры ΔT и изменением давления Δp при том условии, чтобы равновесие жидкости и пара не было нарушено:

$$T \frac{\Delta p}{\Delta T} = J \frac{\lambda}{v_1 - v_2} \quad (41).$$

Здесь абсолютная температура T , механический эквивалент теплоты J и скрытая теплота испарения λ —величины положительные; $v_1 - v_2$ —также положительная величина, так как удельный объем пара v_1 всегда больше удельного объема жидкости v_2 . Поэтому изменение давления Δp и температуры ΔT должны быть одного знака, следовательно, при повышении температуры давление насыщенного пара должно увеличиваться.

Как было указано выше, формула (41) приложима не только к случаю жидкости и пара, но и к случаям равновесия между какими угодно двумя состояниями, или двумя фазами одного и того же вещества. В частности, эта формула приложима и к равновесию кристаллов и жидкости; в этом случае T есть температура этого равновесия, т.-е. температура плавления, ΔT —изменение этой температуры, связанное с изменением давления на Δp , при чем подразумевается, что жидкость и кристаллы находятся под одним и тем же давлением, что имеет место и в случае равновесия жидкости и пара. λ есть скрытая теплота плавления. Изменение температуры плавления ΔT можно выразить по формуле (41) следующим образом:

$$\Delta T = \frac{1}{J} \frac{v_1 - v_2}{\lambda} T \Delta p \quad (53).$$

Прежде под v_1 мы подразумевали объем пара, т.-е. той фазы, которая образуется из жидкости с затратой теплоты. В случае плавления мы под v_1 должны разуметь также объем фазы, образующийся с затратой теплоты, т.-е. в данном случае жидкости, под v_2 —объем кристаллов.

Отсюда ясно, что если

$$v_1 > v_2,$$

то ΔT будет положительно при положительном Δp , так как все остальные величины, входящие в формулу (53), положительны. Это значит, что если при температуре плавления удельный объем жидкости больше удельного объема кристаллов, т.-е. плотность кристаллов больше плотности жидкости, то с увеличением давления температура плавления должна увеличиваться. Такой случай мы и имели для четырех-хлористого углерода и бромоформа, и поэтому кривая TL на рис. 106 поднимается одновременно и в сторону более высоких температур и более высоких давлений.

Возможны, однако, случаи, когда

$$v_1 < v_2,$$

т.-е. когда удельный объем жидкости меньше удельного объема кристаллов; это есть случай льда и воды. В этом случае, при положительном Δp , ΔT оказывается отрицательным, т.-е. с повышением давления температура плавления понижается. Следующая таблица дает температуры плавления льда (t) при различных давлениях (p) в атмосферах:

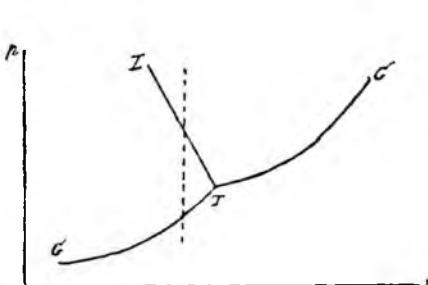


Рис. 107.

p	t
1	0
8,1	-1,0575
16,8	-7,1287

В этих случаях кривая плавления уже не имеет вида TL на рис. 106, но имеет вид TL на рис. 107, т.-е., поднимаясь с повышением давления, ее точки переходят к более низким температурам.

ПЛАВЛЕНИЕ И ВОЗГОНКА.

На рис. 108 изображены кривые давления насыщенного пара над жидкостью и твердым телом TC и TG и кривая плавления TL , которые уже были нами рассмотрены на рис. 106. Температура, соответствующая точке M , ниже температуры точки N , расположенной на кривой плавления TL при том же давлении; поэтому точка M изображает вещество в твердом состоянии, так как температура его ниже температуры плавления. Будем нагревать данное вещество при постоянном давлении; тогда точка M , изображающая состояние вещества, будет двигаться вправо по прямой MNP , параллельной оси Ot . В тот момент, когда точка M попадет на кривую плавления в положение N , начинается плавление, и дальнейший приток теплоты к телу, как мы видели выше, не будет сопровождаться повышением температуры: притекающая к телу теплота затрачивается исключительно на плавление тела и есть не что

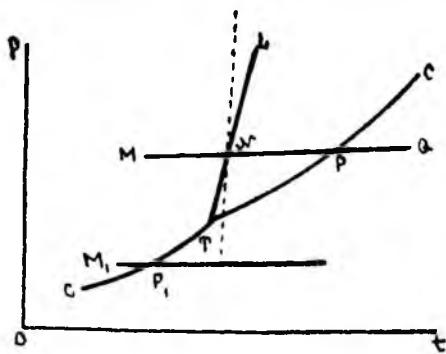


Рис. 108.

иное, как скрытая теплота плавления. Поэтому во все время плавления, пока вещество находится частью в твердом состоянии, частью в жидком, точка M , изображающая состояние вещества, остается на кривой плавления TL . Далее, когда все кристаллы расплавятся, и мы будем иметь перед собой одну только жидкость, дальнейшее нагревание вызовет снова повышение температуры, и точка M будет опять двигаться вправо между точками N и P . В точке P , лежащей на кривой пара TC , начнется кипение жидкости, после которого вещество все окажется в газообразном состоянии, а точка M перейдет по правую сторону кривой TC , двигаясь вдоль PQ . Обратное охлаждение пара при постоянном давлении заставит точку M двигаться по той же горизонтальной прямой влево, при чем в точке P произойдет превращение пара в жидкость, в точке N —кристаллизация жидкости.

В рассмотренном случае, выбранное нами давление, соответствующее точкам прямой MNP , было выше давления тройной точки T . Представим себе теперь случай, когда точка M' на том же рис. 108 изображает состояние вещества при давлении ниже давления тройной точки. Если будем нагревать такое тело при постоянном давлении, точка M' при своем движении вправо уже не может пересечь кривую плавления TL , а пересечет только кривую давления пара над твердым телом GT . Подобно тому, как в точке P мы имели превращение жидкости в пар, так в точке P' произойдет испарение твердого тела, т.-е. то, что называется в озгонкой, или сублимацией. Обратно, при охлаждении пара при постоянном давлении вдоль прямой $Q'M'$ в точке P' должна произойти кристаллизация вещества из парообразного состояния.

Таким образом, если мы будем нагревать твердое тело при давлении выше тройной точки, должно иметь место плавление тела; при нагревании под давлением ниже тройной точки твердое тело расплавиться не может, а будет испаряться или возгоняться (сублимироваться). Если мы нагреваем какое-нибудь твердое вещество при атмосферном давлении, то плавление наступит только при том условии, если давление тройной точки данного вещества ниже атмосферного давления; в противном случае будет иметь место возгонка. Примерами тел, возгоняющихся при атмосферном давлении, служат углекислота и мышьяк; для первой точке P' соответствует температура— 79° , для второго $+450^{\circ}$. Чтобы иметь такие тела в жидком состоянии, необходимо нагревать их под давлением более высоким, чем давление тройной точки данного вещества.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ

Каждая точка на диаграмме рис. 108 изображает определенное состояние вещества, при чем координаты этой точки представляют собой температуру и давление в этом состоянии.

То же относится и к рис. 107. При этом все точки, лежащие ниже кривых GT и TC , изображают вещество в газообразном состоянии, выше кривой TC и вправо от TL —жидкое состояние, влево от TL и выше GT —состояние кристаллическое. Если точка лежит на кривой TC , это значит, что при температуре и давлении, выражаемых координатами точки, вещество может быть и в жидком и в газообразном состояниях, т.-е в состоянии насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Точки кривой GT изображают температуры и давления, при которых возможно равновесие пара и твердого тела; вдоль кривой TL находятся в равновесии твердое тело и жидкость. Тройная точка T дает единственную температуру и единственное давление, при которых все три состояния могут быть в равновесии между собой.

Диаграмма такого рода, на которой каждая точка изображает определенное состояние вещества, называется *диаграммой состояния*. В рассматриваемом случае, представленном на рис. 108 или 107, три кривых равновесия TC , TG , и TL делят всю плоскость диаграммы на три области: область существования твердого состояния, или твердой фазы LTC , область жидкой фазы LTC и область газообразной фазы GTC . В точках самих кривых осуществляется равновесие двух фаз, для области которых данная кривая является границей. Все три области сходятся в тройной точке T , в которой имеет место равновесие всех трех фаз одновременно. Всякая линия, проходящая по плоскости диаграммы, изображает непрерывное изменение температуры и давления данного тела; в точках пересечения этой линии с кривою TC , TG и TL тело превращается из одного состояния в другое. Примеры таких линий мы имели на рис. 108 в виде прямых MQ и $M'Q'$. Изменения состояния вещества возможны и при постоянной температуре, но при изменяющемся давлении; тогда точки, изображающие состояния, перемещаются по вертикальной прямой, например, по пунктирной прямой на рис. 107 и 108.

На рис. 106, 107 и 108 представлены диаграммы состояния, в которых за координаты приняты температура и давление. В других диаграммах состояния можно принимать за координаты и другие величины, определяющие состояние тела. Так, в диаграмме, представленной на рис. 71, за координаты приняты температура и объем, на рис. 63—объем и давление.

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ

Если жидкость охлаждается до температуры плавления, то вообще происходит кристаллизация жидкости. Однако, при достаточно быстром охлаждении жидкости кристаллизация не всегда успевает начаться, и жидкость оказывается ниже температуры плавления, сохраняя свое жидкое состояние. Это

явление называется **переохлаждением жидкости**. В различных жидкостях переохлаждение осуществляется не одинаково легко; некоторые жидкости могут переохлаждаться на десятки и даже сотни градусов ниже своей температуры плавления, другие кристаллизуются при самом незначительном переохлаждении.

Состояние переохлажденной жидкости неустойчиво так же, как и состояния пересыщенного пара или перегретой жидкости, рассмотренные нами выше. Некоторые жидкости в переохлажденном состоянии, например, воду, достаточно встряхнуть, чтобы вызвать быструю кристаллизацию; вообще же кристаллизация переохлажденной жидкости вызывается тем, что она приводится в соприкосновение с кристаллом того же вещества. Кристаллы самого ничтожного размера уже заставляю переохлажденную жидкость закристаллизоваться. В качестве примера веществ, легко сохраняющихся в переохлажденном состоянии, можно указать на гипосульфит натрия, салол, α -нафтиламин и др.

Таким образом, при движении некоторой точки, изображающей состояние вещества, по прямой QM на рис. 108 влево, при быстром переходе через кривую TL , может быть задержка кристаллизации, и жидкость остается в переохлажденном состоянии. Точка M может изображать, следовательно, при той же температуре и при том же давлении два различные состояния вещества: устойчивое кристаллическое состояние и неустойчивое состояние переохлажденной жидкости. Равновесия между этими двумя состояниями быть не может, так как при соприкосновении с кристаллом переохлажденная жидкость должна закристаллизоваться; равновесие между жидкостью и кристаллами возможно только в точках кривой TL .

При переходе через кривую TL вправо, т.-е. при повышении температуры, можно было бы ожидать задержки плавления так же, как наблюдается задержка кристаллизации. Однако, такая задержка плавления в телах физических однородных на опыте не наблюдается, и тело начинает плавиться всегда в тот момент, когда достигается температура плавления.

Если переохлажденная жидкость кристаллизуется адиабатно, т.-е. без отдачи теплоты окружающим телам, то выделяющаяся при кристаллизации скрытая теплота плавления нагревает получающуюся систему из кристаллов и жидкости. Если переохлаждение при этом было не слишком велико, т.-е. если первоначальная температура жидкости была не очень много ниже температуры плавления, то выделяющаяся при кристаллизации теплота может нагреть всю систему до температуры плавления. Тогда кристаллизация прекращается, так как при температуре плавления достигается разновесие между твердым и жидким состояниями, и дальнейшая кристаллизация потребовала бы отнятия теплоты от жидкости. При сильных

переохлаждениях температура может не достигнуть до температуры плавления, и тогда кристаллизация должна произойти полностью.

АМОРФНОЕ СОСТОЯНИЕ

До сих пор мы рассматривали плавление и затвердевание исключительно кристаллических тел. Между тем, аморфные тела, не имеющие кристаллической формы и кристаллического строения, как стекло или твердая смола, также способны плавиться и затвердевать. Однако, между плавлением кристаллов и аморфных тел существует глубокая разница. Кристаллы обладают при данном давлении определенною температурой плавления; аморфные тела не имеют определенной температуры плавления, но по мере нагревания постепенно размягчаются, превращаясь в жидкость все менее и менее вязкую; при охлаждении эта жидкость непрерывно увеличивает свою вязкость, пока незаметно не застынет в аморфно-твердое тело. При плавлении и затвердевании кристаллов мы имеем всегда перед собой две фазы вещества—жидкую и кристаллическую, резко отделенные одна от другой, например, лед и воду, при чем количество одной фазы увеличивается, другой — уменьшается. При плавлении же и затвердевании аморфных тел мы всегда имеем только одну фазу, которая непрерывно, без каких-нибудь резких изменений, становится то жидкостью, то твердою. Затвердевание кристаллического тела есть кристаллизация, затвердевание аморфного тела есть застывание.

Причина указанного различия заключается в том, что плавление кристаллов и кристаллизация жидкости представляют собою глубокие изменения молекулярного состояния вещества, а именно разрушение пространственной решетки на отдельные беспорядочно движущиеся молекулы и, обратно, образование из беспорядочно движущихся молекул пространственной решетки. В аморфных твердых телах молекулы расположены так же беспорядочно, как и в жидкостях, и поэтому переход аморфного тела в жидкость и обратно не сопровождается изменением молекулярного состояния вещества, а заключается только в непрерывном изменении подвижности молекул. Таким образом, аморфно-твердое состояние и жидкое состояние не представляют собой двух разных состояний вещества; аморфное состояние есть жидкость, в которой подвижность молекул вследствие вязкости стеснена в достаточно сильной степени.

По наблюдениям Таммана, переохлажденная жидкость при сильных переохлаждениях становится все более и более вязкой, переходя постепенно в аморфное состояние. Такое аморфное состояние, хотя и является переохлажденным, т.-е. неустойчивым, однако, может сохраняться иногда очень долго даже в соприкосновении с кристаллами того же вещества,

так как, вследствие чрезвычайно малой подвижности молекул в аморфно-твёрдом теле, кристаллизация в нем должна происходить чрезвычайно медленно. Если расплавить кристаллы кодеина или салицина и охлаждать получающуюся жидкость, то легко наступает переохлаждение, при чём жидкость постепенно становится аморфно-твёрдою, напоминающей стекло; в соприкосновении с кристаллами она не кристаллизуется. Если же подогреть полученное аморфно-твёрдое тело, чтобы оно сделалось несколько более текучим, сейчас же начинается кристаллизация; когда температура достигает температуры плавления, рост кристаллов останавливается, и кристаллы вновь начинают плавиться. Случай кристаллизации аморфных тел мы можем видеть также в «засахаривании» аморфного сахара (леденца), а также в «расстекловании» стекла; последнее явление заключается в том, что аморфное стекло при подогревании иногда мутнеет вследствие образования в нем кристаллов.

Отсюда следует, что было бы неправильно считать жидкое и твёрдое состояния по существу различными: существенно различны жидкое и кристаллическое состояния.

XI. МНОГООБРАЗИЕ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

ПОЛИМОРФИЗМ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Помимо газообразного и жидкого состояний, химически однородное вещество может быть в нескольких кристаллических состояниях. Примером может служить углерод, который, кроме аморфного угля, является в кристаллических формах графита и алмаза. Если при плавлении и кристаллизации вещество с изменением температуры переходит из кристаллического состояния в жидкое и обратно, совершенно так же повышение и понижение температуры могут вызывать превращение вещества из одной кристаллической формы в другую и обратно. В качестве примера можно указать на иодную ртуть (HgI_2); это вещество при комнатной температуре имеет вид красных кристаллов; если нагревать эти кристаллы, то при температуре 126° они превращаются в другую форму кристаллов, отличающуюся своим желтым цветом; при 253° желтые кристаллы плавятся. Если охлаждать получившуюся таким образом жидкость, то при температуре плавления (253°) из жидкости образуются снова желтые кристаллы, которые при 126° вновь изменяют свою форму, превращаясь в красные.

Такое свойство вещества—обладать несколькими кристаллическими состояниями—носит название полиморфизма. Различные кристаллические формы одного и того же вещества называются его модификациями. Температура, при которой одна модификация превращается в другую (в случае иодной ртути 126°), называется температурой превращения; эта температура вполне аналогична температуре плавления вещества с тою разницей, что при температуре плавления тело переходит из твердого состояния в жидкое, а при температуре превращения—из твердого в другое твердое состояние. Если плавление вещества есть разрушение его пространственной решетки, то полиморфное превращение есть перестройка его решетки по другому геометрическому закону, при чем с изменением формы решетки изменяются и все физические свойства тела: кристаллическая форма, цвет, плотность и т. д. Так же, как и в случае плавления тел, изменение кристаллического состояния сопровождается затратою или выделением скрытой теплоты—скрытой теплоты превращения.

При охлаждении жидкости ниже температуры плавления возможна задержка кристаллизации — переохлаждение жидкости. Такое переохлаждение наблюдается и при охлаждении кристаллов ниже температуры превращения. Так, желтая иодная ртуть может быть охлаждена ниже 126°, не превращаясь в красную; это неустойчивое состояние может быть нарушено, если привести желтые кристаллы в соприкосновение с красным кристаллом, устойчивым ниже 126°, после чего все желтые кристаллы превращаются в красные. В отличие от плавления, полиморфное превращение вещества обладает тем свойством, что задержка кристаллизации возможна как при охлаждении, так и при нагревании; кристаллы, устойчивые ниже температуры превращения, можно иметь в неустойчивом состоянии и выше этой температуры; превращение и в этом случае может быть вызвано соприкосновением с кристаллом, устойчивым выше температуры превращения.

Полиморфизм не есть какое-нибудь исключительное или редкое явление. Наоборот, как общее правило, можно утверждать, что вещество в твердом состоянии обладает не одной, а несколькими кристаллическими модификациями, при чем число модификаций может быть как угодно велико. Так, например, азотно-кислый аммоний (NH_4NO_3) может быть в пяти кристаллических состояниях; если охлаждать это вещество в расплавленном состоянии, то при температуре 166° (температура плавления) из жидкости появляются кристаллы первой формы; эти кристаллы превращаются во вторую форму при 125°; третья форма получается при 83°, четвертая — при 35°, пятая — при —16°. Превращение кристаллов азотно-кислого аммония удобно наблюдать под микроскопом между скрещенными поляризатором и анализатором, так как каждое превращение сопровождается изменением величины двойного преломления кристаллов, что выражается в резком изменении цветов; первая модификация принадлежит к кубической системе кристаллов и поэтому двойного преломления не имеет.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ

Рис. 108 представляет собой диаграмму состояния вещества для случая отсутствия полиморфизма. Вся плоскость температур и давлений разделяется кривыми TC , $7L$ и TG на три области, точки которых изображают газообразные, жидкие и кристаллические состояния. Если же вещество обладает некоторыми кристаллическими модификациями, то каждая из них должна иметь свою область температур и давлений на диаграмме состояния.

На рис. 109 для примера представлена в упрощенном виде диаграмма состояния серы. Все точки ниже сложной кривой $GSTC$ так же, как и на рис. 108, изображают газообразное

состояние серы, а точки области $FLTC$ —жидкое состояние. Все точки внутри треугольника SLT представляют собой состояние первой кристаллической модификации—монооклинической, т.е. имеющей вид наклонных призм; влево от кривых $GSLF$ расположена область второй ромбической модификации, имеющей вид двойных четырехугольных пирамид, сложенных своими основаниями. Таким образом, кривая TC есть попрежнему кривая давления насыщенного пара над жидкостью; кривая ST —кривая давления пара над монооклиническими кристаллами; кривая GS —над ромбическими. Кривая TL , аналогично такой же кривой на рис. 108, есть кривая плавления монооклинических кристаллов, LF —кривая плавления ромбических

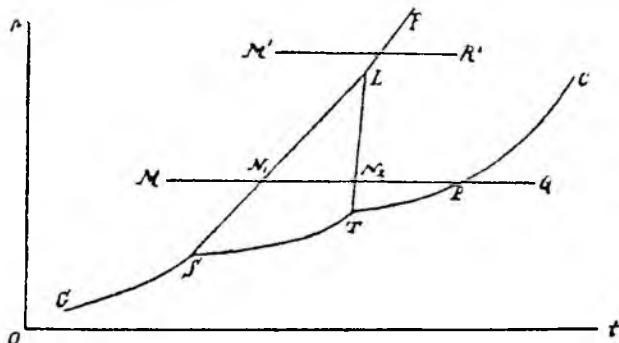


Рис. 109.

кристаллов. Кривая SL есть кривая превращения двух модификаций, указывающая зависимость температуры превращения от давления, аналогично тому, как кривая плавления дает такую же зависимость для температур плавления.

На рассматриваемой диаграмме имеются три тройные точки: T —тройная точка, при температуре которой находятся в равновесии пар, жидкость и моноклиннические кристаллы; S —тройная точка для пара, моноклинических и ромбических кристаллов; L —тройная точка моноклинических, ромбических кристаллов и жидкости.

Если мы возьмем ромбические кристаллы серы при атмосферном давлении ниже температуры превращения, то они изобразятся на диаграмме какою-нибудь точкой M . Будем нагревать кристаллы при постоянном давлении. Тогда, так же, как и на рис. 108, точка M будет двигаться по прямой MQ , параллельной оси Ot . В точке N_1 , лежащей на кривой превращения, ромбические кристаллы превратятся в моноклинические; при атмосферном давлении точке N_1 соответствует температура $95,5^\circ$. Дальше при повышении температуры вдоль отрезка $N_1 N_2$, расположенного в области существования моноклинических кристаллов, все вещество будет иметь вид именно этих

кристаллов. В точке N_2 кристаллы расплавляются при температуре $119,2^\circ$, в точке P жидккая сера закипит при температуре $444,5^\circ$, как мы имели это на рис. 108. При охлаждении вещества те же превращения произойдут в обратном порядке.

Если нагревать ромбические кристаллы M' под давлением выше давления тройной точки L (1320 килогр. на квадр. сантиметр), то прямая постоянного давления $M' R'$ проходит выше области моноклинических кристаллов SLT ; поэтому превращение одних кристаллов в другие не происходит, но ромбические кристаллы плавятся непосредственно в точке N' .

При большем числе модификаций данного вещества мы имеем и большее число областей на диаграмме состояния. Рис. 110

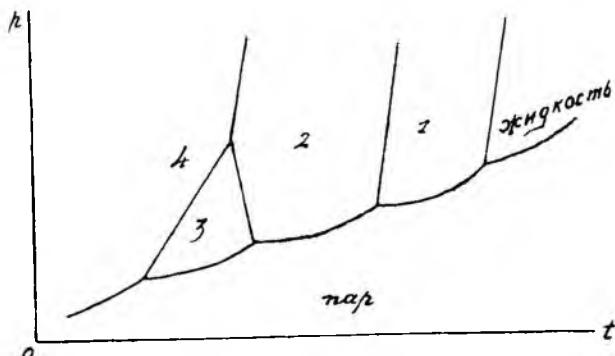


Рис. 110.

изображает диаграмму азотно-кислого аммония; области существования четырех его модификаций отмечены цифрами; пятая модификация на чертеже не изображена. Диаграмма показывает, что замкнутой областью существования, наподобие SLT на рис. 109, обладает только модификация 3.

ОБРАТИМЫЕ И НЕОБРАТИМЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Нагревая кристаллы при температуре плавления, мы заставляем их плавиться; наоборот, охлаждая получившуюся жидкость, мы получаем из нее при той же температуре снова кристаллы. Мы можем сказать, таким образом, что плавление кристаллов происходит обратимым путем. Чтобы выразить это символически, обозначим кристаллы через S , жидкость — через L и напишем следующее соотношение:

$$L \rightleftharpoons S;$$

здесь стрелки показывают в двух направлениях, как символ того, что превращение жидкости L в кристаллы S и наоборот может идти в том и в другом направлениях.

Превращение рассмотренных нами кристаллических модификаций, например, красной и желтой иодной ртути или ромбической и моноклинической серы, также происходит обратимым образом. Если мы обозначим одну из модификаций, существующую при более высокой температуре, через S_1 , другую же, устойчивую при более низкой температуре,— через S_2 , то обратимость их взаимного превращения выразится формулой

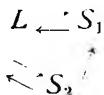


Взаимные же превращения жидкого состояния или жидкой фазы и обеих твердых фаз можно выразить таким соотношением:



Состояния S_1 и S_2 , так же, как и жидкость L , являются устойчивыми каждое в определенном промежутке температур, вне этого промежутка состояние неустойчиво. Такое соотношение между твердыми состояниями, выражаемое формулой (54), когда вещество может при изменении температуры переходить из одного состояния в другое обратимым образом, носит название энантитропии.

Могут, однако, быть случаи, когда при охлаждении жидкости из нее могут выкристаллизоваться две твердых модификации, из которых одна всегда неустойчива по отношению к другой. Такое соотношение двух твердых модификаций S_1 и S_2 и жидкости L может быть представлено следующей формулой:



При медленном охлаждении жидкости L из нее образуется более устойчивая кристаллическая форма S_1 ; при быстром охлаждении кристаллизуется менее устойчивая форма S_2 : молекулы жидкости как бы не успевают занять свои наиболее устойчивые места, соответствующие форме S_1 . Кристаллизация как S_1 , так и S_2 происходит из жидкости L обратимым способом, превращение же S_2 в S_1 происходит необратимо, так как S_1 , как более устойчивая форма, не может превращаться в менее устойчивую форму S_2 ; это обстоятельство указано в формуле (55) тем, что стрелка, изображающая превращение S_2 в S_1 , имеет только одно направление. Такое соотношение двух твердых фаз, кристаллизующихся из одной и той же жидкости, когда одна твердая фаза всегда неустойчива относительно другой, носит название монотропии.

Монотропная модификация S_2 , как менее устойчивая, всегда бывает более легкоплавкою по сравнению с S_1 , т.-е. ее температура плавления ниже, чем для S_1 . Поэтому кристаллизация

формы S_2 получается только в том случае, когда жидкость L охладится ниже температуры плавления S_1 т.-е. когда жидкость по отношению к S_1 является переохлажденною. Если температура кристаллов S_2 не слишком высока, кристаллы могут сохраняться долгое время, не превращаясь в S_1 . При подогревании увеличивается подвижность молекул, и тогда начинается превращение S_2 в S_1 , или так называемое по оданнике кристаллов S_2 кристаллами S_1 . Если нагреть кристаллы S_2 выше их температуры плавления, но ниже температуры плавления S_1 , то можно видеть замечательное явление, когда кристаллы S_1 растут в то время, как кристаллы S_2 плавятся. Явление монотропии легко наблюдать на кристаллах бензоина и ментола. Число монотропных модификаций S_2 данного вещества может быть различно. Так, в случае серы, кроме указанных выше двух энантиотропных форм, известно в настоящее время шесть монотропных.

МОДИФИКАЦИИ, УСТОЙЧИВЫЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Если монотропные кристаллы S_2 в формуле (55) неустойчивы относительно S_1 при атмосферном давлении или при давлении своего насыщенного пара, это может быть связано с двумя обстоятельствами: или модификация S_2 не может быть устойчивой ни при каких температурах и давлениях, или она имеет свою область устойчивого существования при высоких давлениях.

Последний случай можно видеть на примере углекислоты, к которому относится диаграмма состояния, изображенная на рис. 111. Здесь область существования модификации S_2 , неустойчивой при давлении насыщенного пара, заключается между кривыми LE и LF . Кривая TL есть кривая плавления формы S_1 ; LF — кривая плавления S_2 , LE — кривая превращения S_1 и S_2 . L есть тройная точка обеих твердых модификаций и жидкости. Понятно, что при давлениях более высоких, чем давление, соответствующее этой тройной точке, модификации S_1 и S_2 находятся между собой в отношении энантиотропии; ниже этого давления форма S_2 монотропна.

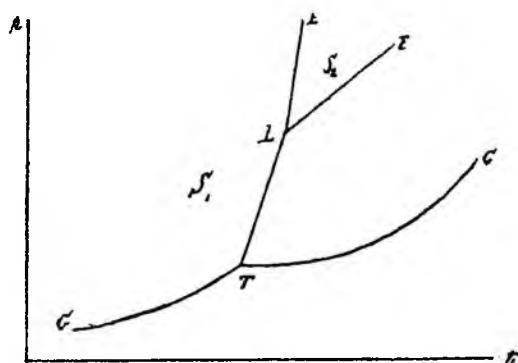


Рис. 111.

Пример вещества с несколькими твердыми состояниями, устойчивыми при высоких давлениях, представляет вода.

ПОЛИМОРФИЗМ ЖИДКИХ СОСТОЯНИЙ

Если полиморфизм твердых состояний представляет собой одно из основных свойств вещества, обнаруживающееся в чрезвычайно большом количестве случаев, многообразие жидких состояний одного и того же вещества есть явление очень редкое. Два жидких состояния известны только у серы, хотя взаимное равновесие двух жидких фаз у серы неустойчиво. Цетиловый спирт при охлаждении из жидкого состояния превращается в твердую аморфную фазу, которая выделяется из жидкой фазы, напоминая выделение кристаллов. Выше было указано, что на аморфное состояние можно смотреть, как на очень вязкую жидкость; с этой точки зрения аморфную фазу цетилового спирта можно рассматривать, как вторую жидкую фазу, обладающую устойчивым существованием в своем температурном промежутке. Гелий при низких температурах также образует две жидкые фазы.

Для объяснения полиморфизма жидкостей необходимо предположить, что при превращении из одного жидкого состояния в другое изменяется строение молекул вещества. Это изменение может заключаться в соединении отдельных молекул в более или менее сложные группы (полимеризация) или в перегруппировке атомов внутри молекулы.

ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

У многих органических соединений полиморфизм жидких состояний наблюдается в совершенно своеобразной форме. При охлаждении из обыкновенного жидкого состояния в жидкости образуются при определенной температуре капли второй жидкой фазы при чем эта вновь образующаяся жидкость отличается от обычных жидкостей присутствием в ней двойного преломления, так что ее капли, подобно кристаллам, кажутся светлыми, если рассматривать их под микроскопом между скрещенными поляризатором и анализатором. Этот особый вид полиморфизма был открыт Рейницером и Леманом. Так как двойное преломление появляющихся при этом капель второй жидкой фазы не вызвано какими-либо случайными причинами, но является постоянным признаком этого особого состояния вещества, в такой же мере, как и в кристаллах, то капли эти получили название **жидких кристаллов**.

По мере охлаждения обычной изотропной жидкости, количество и величина жидких кристаллов увеличиваются, пока все вещество не превратится в **жидко-кристаллическое состояние**. При наблюдении такой «кристаллической жидкости» в поляризационный микроскоп, между скрещенными

поляризатором и анализатором можно заметить, что вся жидкость обладает двойным преломлением, хотя в отдельных ее участках направление линий кристаллического строения различно. Двойное преломление таких жидкостей может быть объяснено тем, что молекулы ее действуют друг на друга ориентирующими силами, подобно магнитным стрелкам, так что внутри жидкости образуются ряды молекул, которые можно до некоторой степени сравнить с рядами атомов или молекул в кристаллических решетках. Эти ряды могут изменять свою форму при течении жидкости, но, несмотря на подвижность жидкости, взаимная ориентировка ее молекул сохраняется благодаря непрерывно действующим между молекулами ориентирующими силам. Сравнение молекул жидких кристаллов с магнитными стрелками приобретает особенное значение на основании того факта, что способность к образованию жидких кристаллов встречается только у тех сложных органических веществ, молекулам которых, исходя из химических данных, следует приписывать удлиненную форму. Примерами таких веществ могут служить пара-азокси-анизол, этиловый эфир пара-азокси-бензойной кислоты, бензойно-кислый холестерин и многие другие.

Если поместить «кристаллическую жидкость» между предметным и покровным стеклами микроскопа, то можно иногда наблюдать однородную ориентировку всех молекулярных рядов перпендикулярно к поверхности стекол. Такой слой жидкого кристалла ведет себя в оптическом отношении, как тонкая пластиинка, вырезанная из твердого кристалла перпендикулярно к его оптической оси.

Если нагревать жидкие кристаллы, то при той же температуре, при которой они появились из обыкновенной изотропной жидкости, происходит их «плавление», т.е. превращение их в изотропную жидкость. Плавление жидких кристаллов, таким образом, совершенно аналогично плавлению твердых кристаллов: оно происходит при определенной температуре и совершается с затратой определенного количества скрытой теплоты.

При охлаждении жидких кристаллов они обычно превращаются при определенной температуре в обыкновенные твердые кристаллы, при чем это превращение вполне аналогично превращению вещества из одной твердой модификации в другую, с тою только разницей, что в рассматриваемом случае одна из модификаций является твердой, другая же — жидкокристаллической.

Таким образом, рассмотренные нами примеры жидких кристаллов имеют к жидкому и твердому состояниям такое же отношение, как твердая модификация S_1 — к жидкости L и твердой фазе S_2 в формуле (54). Поэтому, если мы обозначим жидкие кристаллы буквой F , обыкновенную жидкость — попрежнему через L , а твердое состояние — через S , то превращение

жидких кристаллов в жидкость и в твердые кристаллы мы можем изобразить формулой, аналогичной (54):



В следующей таблице приведены для некоторых веществ температуры превращения твердых кристаллов в жидкую (t_1) и жидких кристаллов — в изотропную жидкость (t_2).

	t_1	t_2
Пара-азокси-фенетол	137°	168°
Этиловый эфир пара-азокси-бензойной кислоты . . .	113	121
Бензойно-кислый холестерин . .	145	179
Пара-метокси-коричная кислота	169	185

РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Есть вещества, жидкие кристаллы которых образуют шарообразные капли, которые отличаются от капель обыкновенной жидкости только двойным преломлением. Пример таких веществ представляет собой пара-азокси-анизол, жидкие кристаллы которого показаны на рис. 112, представляющем собой вид жидкокристаллических капель под микроскопом между скрещенными поляризатором и анализатором. Светлые кружки на

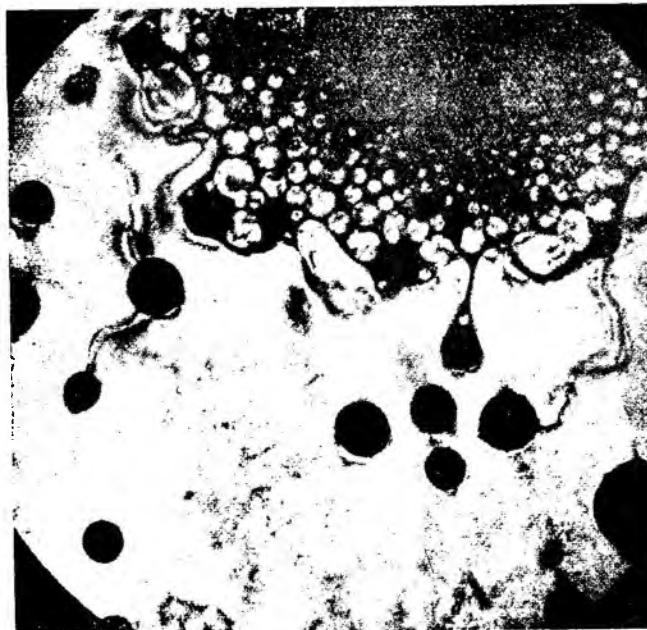


Рис. 112.

верхней части рисунка, слившиеся внизу в сплошную массу. Черные кружки — пузырьки воздуха. Молекулярные оси в таких каплях располагаются определенным образом около некоторых линий, которые имеют вид нитей, и потому исследователь жидких кристаллов Фридель назвал такой тип жидким кристаллом *н е м а т и ч е с к и м* типом (по-гречески *нить*).

Существуют, однако, жидкие кристаллы и другой формы, анизотропия которых выражается не только в двойном преломлении, но также и в том, что капли их обладают не шарообразной, а удлиненной формой. На рис. 113 приведен

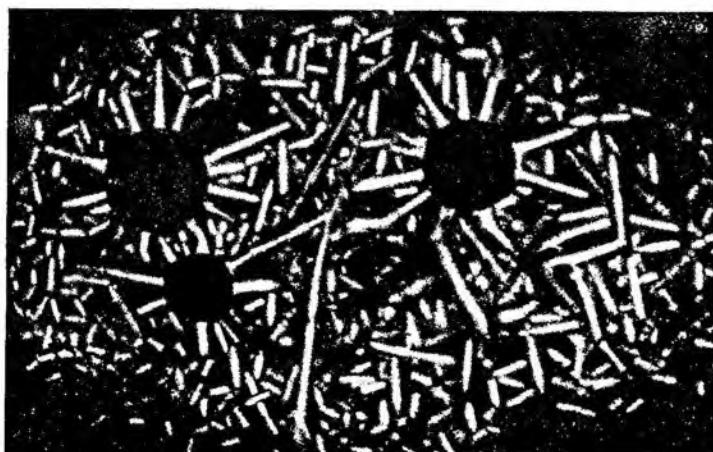


Рис. 113.

микрофотографический снимок с жидких кристаллов этилового эфира пара-азокси-бензойной кислоты, которые группируются около пузырьков воздуха, заключающихся в изотропно-жидкой фазе. Несмотря на свою удлиненную форму, капли эти оказываются совершенно жидкими и при взаимном соприкосновении сливаются между собою. Жидкие кристаллы такой формы встречаются у различных видов мыла, т.-е. у солей жирных кислот, например, у олеиново-кислого аммония; поэтому этот тип жидких кристаллов получил название с м е к т и ч е с к о г о типа (по-гречески *smegma* — мыло).

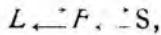
Третий тип жидких кристаллов обладает очень мелкими двояко-преломляющими каплями, которые, как и в обоих предыдущих случаях, после своего выделения из изотропной жидкости сливаются в общую жидкокристаллическую массу, и эта масса обнаруживает некоторое слоистое строение. Этот последний тип отличается совершенно своеобразными оптическими свойствами, которые обнаруживаются в избирательном

металлическом отражении кругообразно-поляризованного света. В отраженном свете слой жидких кристаллов, заключенный между предметным и покровным стеклами микроскопа, блестит яркими цветами, изменяющимися с изменением температуры. В связи с сильным избирательным отражением, а, следовательно, и поглощением кругообразно-поляризованного света, в жидких кристаллах этого типа наблюдается аномальное вращение плоскости поляризации. Этот последний тип жидких кристаллов наблюдается главным образом в сложных эфирах холестерина (бензойно-кислый, уксусно-кислый, корично-кислый холестерин и т. д.) и поэтому получил название холестерического типа. Из веществ другого состава в качестве примера можно указать на активный амиловый эфир пара-цианобензал-амино-коричной кислоты.

Исследования Фриделя приводят к тому результату, что жидкие кристаллы нематического и смектического типов следует рассматривать, как особые самостоятельные состояния вещества, равноправные с газообразным, изотропно-жидким и кристаллическим состояниями. Что же касается холестерического типа, то он является разновидностью типа нематического, и потому его не следует рассматривать, как особое состояние вещества.

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Целый ряд жидких кристаллов, рассмотренных нами выше, стоит к твердому состоянию в отношении энантиотропии, т.-е. обратимости превращения. Это выражается формулой (56)



аналогично формуле (54) для твердых состояний. Есть, однако, вещества, в которых жидкокристаллическая фаза стоит к твердой в отношении монотропии, подобно отношению кристаллов S_2 к S_1 в формуле (55). В этом случае одна жидкокристаллическая фаза, обладающий двумя жидкокристаллическими состояниями всегда неустойчива относительно твердой фазы, и взаимное отношение фаз выражается формулой, аналогичной (55):

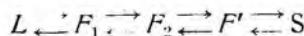


Примером вещества такого рода может служить каприново-кислый холестерин, обладающий двумя жидкокристаллическими состояниями.

МНОГООБРАЗИЕ СОСТОЯНИЙ

Все сказанное о жидких кристаллах приводит нас к тому заключению, что вещество, кроме газообразного, нескольких жидких и нескольких твердых состояний может быть также

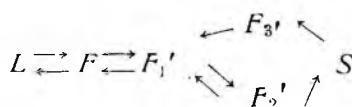
и в особых состояниях жидкокристаллических, которые в свою очередь разделяются на нематические и смектические состояния. При этом полиморфизм возможен не только в твердых и жидких, но также и в жидкокристаллических состояниях, т.е. одно и то же вещество может иметь несколько жидкокристаллических фаз. Как правило, при этом можно указать, что нематические состояния устойчивы при более высоких температурах, смектические — при более низких. Примером может служить этиловый эфир этокси-бензаль-пара-амино-метил-коричной кислоты, обладающий тремя энантиотропными жидкокристаллическими фазами. Соотношение фаз этого вещества можно представить в виде следующей формулы, где буква F с указаниями изображает нематические состояния, F' — смектические:



В некоторых случаях соотношения фаз бывают более сложными. Например, для уксусно-кислого холестерина мы имеем такие состояния:

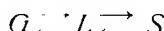


Здесь нематическая фаза F монотропна относительно монотропного твердого состояния S_2 . Другой пример мы имеем в этиловом эфире анизал-пара-амино-коричной кислоты:



Здесь твердая фаза получается только из жидкокристаллического состояния F_2' , при нагревании же превращается в другое жидкокристаллическое состояние F_3' .

Примеров такого рода можно было бы привести очень много. Все они показывают, что старая точка зрения, согласно которой вещество может быть в трех состояниях — газообразном (G), жидком (L) и твердом (S) — совершенно не соответствует действительности. Вместо прежней формулы соотношений фаз при одном и том же постоянном давлении



мы имеем в простейшем случае:



где многоточия указывают на возможность нескольких состояний—жидких (аморфных), нематических, смектических и твердых. В более сложных случаях эта прямая цепь состояний может давать и боковые ответвления, подобные тем, какие мы имели в формулах (55) и (57) или в последних примерах жидкокристаллических состояний.

При изменении температуры и давления число возможных состояний вещества может быть неопределенно велико.

XII. СВОЙСТВА СМЕСЕЙ

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Смесь двух веществ может считаться физически однородной, когда молекулы этих веществ настолько тесно перемешаны между собой, что наличие двух видов молекул нельзя обнаружить оптическими способами (при помощи микроскопа или ультрамикроскопа). Такая физически однородная смесь считается за одну определенную фазу вещества; пример такой фазы представляет собой водный раствор соли, в котором мы не можем оптическим путем разделить друг от друга составных частей—воды и соли. Если же из раствора выделились хотя бы микроскопические или ультрамикроскопические кристаллы соли, смесь уже не является физически однородной и представляет собой совокупность двух фаз—жидкого раствора и твердых кристаллов.

Смеси из двух составных частей, химически различных, называются бинарными смесями, из трех составных частей—тернарными смесями, из четырех—кватернарными и т. д. Существующие до настоящего времени исследования большую частью относятся к смесям, число составных частей в которых не превышает четырех. В дальнейшем мы ограничим наше рассмотрение почти исключительно бинарными смесями.

СМЕСИ ГАЗОВ

Все газы смешиваются между собой в любой пропорции. Если два газа приведены между собой во взаимное соприкосновение, они будут перемешиваться между собой путем взаимной диффузии, и равновесие между ними будет достигнуто только тогда, когда смесь газов во всех своих частях будет вполне однородна.

Пусть в данном объеме V мы имеем смесь газов, производящую давление p . Пусть первый из газов, входящий в состав смеси, занимая тот же объем V один, оказывал бы давление p_1 ; пусть второй газ, будучи один в том же объеме V , производил бы давление p_2 , третий— p_3 и т. д. Существует опытный закон, на основании которого давление смеси газов p

равно сумме давлений отдельных газов, входящих в смесь, если бы они занимали тот же объем каждый в отдельности:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Этот закон называется законом Дальтона. Давления p_1, p_2, p_3, \dots отдельных газов в том же объеме носят название парциальных давлений. Закон Дальтона показывает, что каждый газ, входящий в состав смеси, производит свое давление на стенки сосуда независимо от того, присутствуют ли в этом же сосуде другие газы или нет.

СМЕСИ ЖИДКОСТЕЙ

Взаимное смешение или растворение жидкостей не всегда происходит во всех пропорциях. Бывают случаи, когда жидкости могут растворяться одна в другой в любой пропорции, например, вода и этиловый спирт, этиловый спирт и эфир. Но существуют и такие случаи, когда одна жидкость растворяется в другой не больше, чем до известного предела, когда получается насыщенный раствор. Если смешивать между собой, например, воду и эфир или воду и анилин, то после смешения получаются вообще два жидкых слоя, или две жидкими фазами, располагающиеся одна над другой: насыщенный раствор первой жидкости во второй и насыщенный раствор второй жидкости в первой. Один слой получается при этих условиях только тогда, если одна жидкость взята в количестве, недостаточном для получения насыщенного раствора в другой жидкости. Предельный случай такой ограниченной растворимости жидкостей может получиться при том условии, когда одна жидкость совсем не растворяется в другой, например, вода и ртуть.

Количество жидкости, растворяющейся в другой до насыщения, зависит от температуры. Обычно наблюдается тот факт, что с повышением температуры взаимная растворимость жидкостей увеличивается, и при некоторой определенной температуре жидкости могут начать смешиваться между собой во всех пропорциях. Эта температура носит название критической температуры смешения. Если охлаждать жидкость, насыщенную другую при высокой температуре, то избыток растворенной жидкости выделяется в виде мелких капелек, которые,—например, в случае анилина, выделяющегося из раствора в воде,—делают воду до такой степени мутной, что она становится похожа на молоко. Эти капли постепенно оседают на дно сосуда и образуют там слой анилина, содержащий в насыщенном растворе воду. Для смеси воды с анилином критическая температура смешения равна 167° . Для смеси воды и эфира критическая температура смешения недостижима, так как еще

при более слабом нагревании достигается критическая температура испарения для эфира, выше которой эфир не может существовать в жидком состоянии. Критическая температура смешения жидкостей зависит от внешнего давления.

Бывают, однако, случаи, когда взаимное растворение двух жидкостей увеличивается не при нагревании, а при понижении температуры; такова, например, смесь воды с диэтиламином, для которой имеется нижняя критическая температура смешения, ниже которой взаимное растворение жидкостей становится полным. В случае смеси воды с никотином мы имеем пример двух критических температур, верхней и нижней одновременно. Такая смесь может существовать в виде двух жидких слоев только в определенном температурном интервале, для воды и никотина—от 61° до 210°. Взаимная растворимость в этом случае при определенной температуре имеет наименьшую величину и увеличивается как при повышении, так и при понижении температуры.

РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Если в замкнутом сосуде заключены газ и жидкость, то часть газа растворяется в жидкости. По закону Генри, количество газа, растворяющегося в единице объема данной жидкости при постоянной температуре, пропорционально давлению газа над жидкостью.

При повышении температуры растворимость газов в жидкостях обычно уменьшается. Однако, можно указать на некоторые случаи, например, растворение углекислоты в расплавленной меди, где растворимость увеличивается с повышением температуры. При охлаждении расплавленного металла, насыщенного газом, можно наблюдать нечто в роде кипения, когда избыток растворенного газа выделяется в виде пузырьков.

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОСТЯХ

При растворении твердого кристаллического вещества в жидкости, крепость или концентрация раствора изменяется обычно массой растворенного вещества в единице объема или в единице массы растворителя, т.-е. той жидкости, в которой вещество растворяется. Во втором случае концентрация измеряется процентным отношением массы растворенного вещества к массе растворителя. Концентрация раствора может дойти до некоторого предела, когда дальнейшее растворение невозможно, и раствор становится насыщенным, как мы это видели в случае взаимного растворения жидкостей. Концентрация насыщенного раствора обычно тем выше, чем выше

температура, и служит мерой растворимости вещества при данной температуре.

Растворение тела в жидкости имеет большое сходство с испарением тел. При испарении жидкости L на рис. 62 образующийся пар стремится занять как можно больший объем и потому заполняет все пространство V , ограниченное поршнем S . Представим себе кристаллы K , растворяющиеся в жидкости V (рис. 114). При растворении, как и при испарении, вещество стремится занять как можно больший объем и распределяется по всему объему растворителя V , при чем уровень растворителя N играет при растворении ту же роль, ограничивающую распространение вещества, какую играет поршень S при испарении на рис. 62.

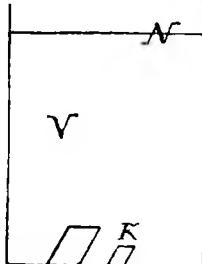


Рис. 114.

Испарение кончается в тот момент, когда пар в объеме V на рис. 62 делается насыщенным; аналогично этому и растворение кончается в тот момент, когда раствор V на рис. 114 становится насыщенным. Если поднимать поршень S , пар занимает больший объем, и тогда происходит испарение жидкости, пока плотность пара не сделается снова равной плотности

насыщенного пара. Такому поднятию поршня на рис. 114 соответствует поднятие уровня жидкости N путем приливания новой порции чистого растворителя, вследствие чего увеличивается объем V , предоставляемый растворяющемуся телу. Аналогично испарению в этом случае происходит растворение кристаллов, пока концентрация в растворе не дойдет до насыщения. Наоборот, опускание поршня S на рис. 62 ведет к сгущению пара в жидкость; аналогичное опускание уровня на рис. 114 можно производить путем испарения растворителя, и тогда избыток растворимого вещества выделяется в форме кристаллов так, чтобы раствор все время имел концентрацию, соответствующую насыщенному раствору.

При нагревании жидкости, соприкасающейся с насыщенным паром, мы наблюдаем испарение жидкости, при охлаждении—превращение пара в жидкость. Аналогично этому, при нагревании насыщенного раствора, соприкасающегося с кристаллами, происходит растворение последних, при охлаждении—кристаллизация; концентрация насыщенного раствора возвращается, таким образом, при повышении температуры так же, как и плотность насыщенного пара. При этом предполагается, что кристаллы растворенного вещества выделяются из раствора в чистом виде, без примеси растворителя; если же выделяющиеся кристаллы содержат внутри себя растворитель, то указанная закономерность оправдывается не во всех случаях. В следующей таблице приведена растворимость, т.-е. концентрация с

насыщенных растворов нашатыря (NH_4Cl), в граммах на 100 граммов воды при различных температурах:

	<i>c</i>
0°	23,0 g
20	27,1
40	31,4
60	35,6
80	39,6
100	43,6

При охлаждении насыщенного раствора, который не соприкасается с кристаллами растворенного вещества, кристаллизация может не произойти. Такой раствор будет содержать больше растворенного вещества, чем соответствует насыщенному раствору при данной более низкой температуре. Мы получаем таким образом пересыщенный раствор, находящийся в неустойчивом состоянии, аналогично пересыщенному пару или переохлажденной жидкости. Если бросить в такой раствор кристалл растворенного вещества, происходит кристаллизация, пока концентрация раствора не уменьшится до величины, соответствующей насыщенному раствору при данной температуре. Упомянутое выше «расстеклование» стекла следует рассматривать как кристаллизацию из пересыщенного раствора.

СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА РАСТВОРЕНИЯ

При растворении тел так же, как при испарении и при плавлении, затрачивается скрытая теплота. Если растворить какое-нибудь вещество, например, азотно-кислый аммоний, в воде, то получается сильное охлаждение раствора, так как от него отнимается теплота, которая расходуется на растворение.

При растворении некоторых тел происходит не охлаждение, а нагревание, что служит обычно указанием на химическую реакцию. Если растворить в 400 грамм-молекулах воды одну грамм-молекулу водной соли $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, раствор охлаждается, при чем поглощается 16,16 калорий теплоты. При растворении же безводной соли Na_2CO_3 выделяется теплота в размере 5,64 калорий на грамм-молекулу. Это указывает на то, что безводная соль при растворении присоединяет к каждой молекуле 10 молекул воды, при чем образующаяся при этой реакции теплота с избытком покрывает скрытую теплоту растворения, так что остается еще лишних 5,64 калорий.

СПЛАВЫ

Когда мы имеем два вещества в расплавленном состоянии и смешаем их между собой, то получаем сплав, который мы можем рассматривать, как раствор одного вещества в другом.

При охлаждении такого сплава из него могут выделяться кристаллы той или другой из составных частей в чистом виде,

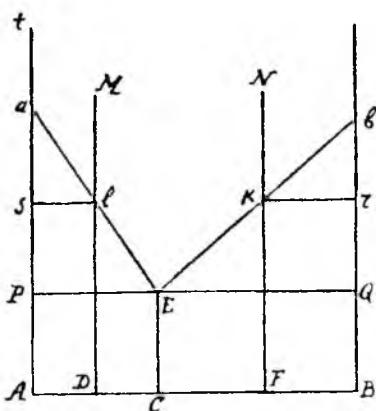


Рис. 115.

одержащие в твердом растворе иод. Оба вида кристаллов резко отличаются друг от друга по цвету.

ЗАТВЕРДЕВАНИЕ СПЛАВА БЕЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Пусть два вещества в жидком состоянии смешиваются между собой во всех пропорциях, но при охлаждении этой смеси из нее выделяются кристаллы составных частей в чистом виде, без примеси другой составной части, без образования твердых растворов. Примером такого сплава может служить сплав висмута и олова. Рассмотрим, как будет происходить затвердевание такого сплава при различных его концентрациях.

На рис. 115 вдоль оси AB откладывается концентрация сплавов; точка A изображает первую составную часть, или первую компоненту сплава (например, висмут) в чистом виде; точка B изображает вторую компоненту (например, олово). всякая точка C , лежащая на отрезке, изображает сплав с тем большим содержанием компоненты A , чем ближе точка C расположена по отношению к A . Удобнее всего отношения массы компонент A и B в сплаве выражать отношением отрезков CB и CA таким образом:

$$\frac{\text{масса компоненты } A}{\text{масса компоненты } B} = \frac{CB}{CA}.$$

При этом способе изображения концентраций, при равных массах обеих компонент, точка C должна лежать как раз посередине отрезка AB . По мере увеличения содержания компоненты A , отношение отрезков CB и CA должно увеличиваться, и точка C должна передвигаться по направлению к A . Когда

как выделяются кристаллы растворенного вещества при охлаждении раствора. Может, однако, случиться, что каждый выделяющийся кристалл представляет собой однородную смесь обеих составных частей; такие кристаллы называются смешанными кристаллами, или твердыми растворами. Так, например, если охлаждать слабый раствор иода в параксилоле, то выделяющиеся кристаллы состоят из чистого параксилола; при охлаждении же раствора иода в бензоле выделяются кристаллы бензола, со-

сплав будет состоять из чистой компоненты *A*, его концентрация выразится точкою *A*.

Вдоль оси ординат откладывается та температура, при которой из охлаждающегося сплава начинают выделяться кристаллы. Если сплав состоит из одной только компоненты *A* или *B*, то температура появления кристаллов есть температура плавления той или другой компоненты, изображенная на рис. 115 ординатами *Aa* и *Bb*.

Опыт показывает, что выделение кристаллов *A* из сплава начинается при тем более низкой температуре, чем больше сплав содержит вещества *B*. Поэтому кривая, изображающая температуру кристаллизации *A*, понижается от точки *a* по мере увеличения концентрации *B*. Таким же образом прибавление компоненты *A* понижает температуру плавления кристаллов *B*, и поэтому кривая кристаллизации *B* также понижается от точки *b* по мере увеличения в сплаве содержания *A*. Обе кривые пересекаются в точке *E*, которая называется эвтектической точкой; сплав, концентрация которого изображается абсциссою эвтектической точки, обладает самой низкой температурой кристаллизации и называется эвтектическим сплавом, а температура его кристаллизации или плавления, изображаемая ординатою *CE*, носит название эвтектической температуры.

Возьмем жидкий сплав, концентрация и температура которого определяются координатами точки *M*. При охлаждении такого сплава, когда температура понизится до точки *l*, расположенной на кривой *aE*, из жидкости начнут выпадать кристаллы компоненты *A*; эти кристаллы состоят из чистого вещества *A* и поэтому изображаются точкою *s* на оси *Aa*; так как температура кристаллов *s* равна температуре жидкости *l*, то точки *s* и *l* должны иметь равные ординаты, т.-е. прямая *sl* должна быть параллельна *AB*. Как только из жидкости *l* выделились кристаллы *s*, жидкость стала беднее веществом *A* и, следовательно, богаче веществом *B*; поэтому, по мере понижения температуры и по мере того, как из жидкости все больше выделяются кристаллы компоненты *A*, точка *l* должна двигаться не только вниз, но и вправо, к большим содержаниям *B*, т.-е. должна двигаться вдоль кривой *aE*. При этом всегда точка *l*, движущаяся по кривой, изображает своими координатами температуру и концентрацию жидкого сплава, находящегося в равновесии с кристаллами, представляемыми точкою *s*, движущейся вниз по прямой *Aa* и имеющей ординату, равную ординате точки *l*. Наконец, наступает момент, когда температура понизится до эвтектической температуры. В этот момент точка *l* попадает в точку *E*, а точка *s* в точку *P*. Так как точка *E* расположена одновременно на кривых *aE* и *bE*, то это значит, что из жидкости выпадают одновременно кристаллы обеих компонент *A* и *B*. Эти кристаллы, выделяющиеся

в эвтектической точке, очень мелки и тесно перемешаны между собой; они носят название эвтектики. Эвтектика затвердевает при постоянной температуре, после чего весь сплав оказывается твердым. При микроскопическом исследовании такого сплава можно видеть первоначально выделившиеся кристаллы *s*, включенные в массу эвтектики из мелких кристаллов *A* и *B*. На рис. 116 изображен при увеличении в 100 раз сплав висмута с 30% олова; крупные кристаллы принадлежат висмуту, который начал выделяться при высоких температурах; эти кристаллы включены в мелкозернистую массу эвтектики. Чем больше сплав содержит висмута, тем больше выделяется крупных кристаллов по сравнению с эвтектикой.

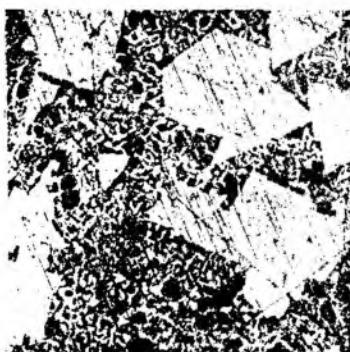


Рис. 116.

вещества *B*, то он изображается точкой *E*. При охлаждении такого сплава из него в точке *k* начинают выделяться кристаллы *B*, состояние которых изображается точкой *r*. Все явления сплава *M*, только вместо кристаллов *A* выделяются кристаллы *B*. При эвтектической температуре, когда точка *k* попадает в *E*, вся жидкость превращается в эвтектику из мелких кристаллов *A* и *B*. На рис. 117 изображен сплав висмута (*A*) с 50% олова (*B*), где первоначально выделившиеся кристаллы олова включены в образовавшуюся затем эвтектику.

Если жидкий сплав имеет концентрацию эвтектической точки, то точка, изображающая состояние жидкости, при понижении температуры не попадает ни на кривую *aE*, ни на кривую *bE*, а прямо в эвтектическую точку *E*. При затвердевании сплав состоит из одной эвтектики, не содержащей крупных кристаллов той или другой компоненты.

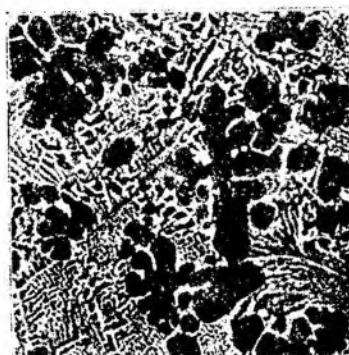


Рис. 117.

Таким образом оказывается, что кристаллизация сплавов, в отличие от кристаллизации чистых жидкостей, происходит вообще не при постоянной температуре: она начинается с температуры точек l или k , тем более низкой, чем ближе концентрация сплава к эвтектической, и заканчивается при эвтектической температуре. Единственный сплав, который весь затвердевает при постоянной температуре, есть эвтектический сплав.

Наоборот, при нагревании твердого сплава концентрации D или F все явления идут в обратном порядке. Прежде всего при эвтектической температуре плавится эвтектика. Затем в получившейся жидкости начитают растворяться кристаллы той компоненты, A или B , которая находится в избытке. По мере повышения температуры, точка, изображающая температуру и концентрацию жидкой фазы, передвигается вверх по кривой Ea или Eb , а точка, изображающая твердую фазу, — вверх по Aa или Bb . Когда последние кристаллы s или r растворяются, жидкий сплав l или k будет иметь концентрацию первоначального твердого сплава D или F , и при дальнейшем нагревании мы имеем жидкость M или N . Таким образом, плавление сплава происходит также не при постоянной температуре, в отличие от чистых веществ, у которых температура плавления постоянна и во время плавления не меняется. Единственный сплав, который плавится при постоянной температуре, есть сплав эвтектический. Так как температура его плавления ниже температуры плавления обеих компонент, то этим часто пользуются на практике для приготовления легкоплавких сплавов.

Диаграмма, представленная на рис. 115 и изображающая зависимость температуры плавления сплава от его концентрации, называется диаграммой состояния сплава.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Пусть растворенное тело кристаллизуется из раствора в чистом виде, без примеси растворителя (без твердого раствора); пусть, с другой стороны, при затвердевании растворителя его кристаллы не содержат в себе примеси растворенного вещества. Тогда диаграмма состояний раствора будет иметь тот же вид, какой показан на рис. 115. Пример подобного случая мы имеем в водном растворе хлористого калия.

В этом случае Aa есть температура плавления растворенного вещества (для KCl 778°), Bb — температура плавления, или замерзания чистого растворителя (для воды 0°). Если концентрация раствора соответствует эвтектической точке, то при охлаждении такого раствора образуется эвтектика из мелких перемешанных между собой кристаллов растворителя и растворенного вещества. Для водных растворов эвтектика носит название криогидрата. В случае раствора KCl

температура образования криогидрата равна—11,1, при чем раствор, затвердевающий полностью в криогидрат, должен иметь концентрацию около 74%.

Если концентрация раствора больше концентрации криогидрата, и раствор содержит в себе больше растворенного вещества, чем эвтектический раствор, то при охлаждении выделяются кристаллы растворенного тела, как мы это видели на рис. 114. Когда температура дойдет до эвтектической, оставшаяся жидкость замерзает в криогидрат. Если же концентрация раствора меньше концентрации криогидрата, то при охлаждении его растворенное вещество не выделяется, а начинают образовываться кристаллы растворителя, т.-е. растворитель будет замерзать. Когда температура опустится до температуры криогидрата, и в этом случае остающаяся жидкость замерзает в криогидрат. Рис. 115 показывает, что в случае веществ, не образующих твердых растворов, жидкие растворы этих веществ замерзают всегда при температурах более низких, чем температура затвердевания чистого растворителя *Bb*. Наиболее низкую температуру затвердевания имеет криогидрат.

ОХЛАЖДАЮЩИЕ СМЕСИ

Криогидрат, как и всякая эвтектика, представляет собой неоднородную смесь кристаллов льда и растворимого в воде вещества, например, соли. Поэтому, если мы смешаем мелко истолченный лед или снег с солью в пропорции криогидрата, то температура плавления этой системы есть температура криогидрата (*CE* на рис. 115), и если смесь приготовлена при 0° (*Bb* на рис. 115), то смесь оказывается неустойчивой и стремится перейти в жидкое состояние. Соприкасающийся с солью лед начинает плавиться, и в получающейся воде растворяются кристаллы соли. На это растворение тратится скрытая теплота, и температура смеси вследствие этого понижается до температуры криогидрата.

Таким образом приготавляются охлаждающие смеси, получающиеся смешением мелко истолченного льда или снега с солью в пропорции криогидрата. Каждая смесь понижает температуру до температуры криогидрата соответствующей смеси. Так смесь льда с кристаллами хлористого натрия (на 100 частей льда 33 части $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) понижает температуру до $-21,85^\circ$, смесь льда с хлористым кальцием (на 100 частей льда 143 части $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) — до -55° .

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Пусть два вещества способны образовать между собой однородные смеси как в жидком, так и в кристаллическом состоянии во всех пропорциях. Тогда при охлаждении жидкого

сплава из него выпадают кристаллы не чистых компонент, а смешанные кристаллы обеих компонент, или твердые растворы одной компоненты в другой. Концентрация твердого раствора вообще не равна концентрации того жидкого сплава, из которого данный твердый раствор кристаллизуется. В этом случае диаграмма состояния сплава уже совершенно непохожа на рис. 115 и может иметь довольно разнообразную форму.

В простейшем случае диаграмма состояния сплавов с образованием твердых растворов имеет вид, представленный на рис. 118. Пример такой диаграммы мы имеем в случае сплавов золота с серебром. Здесь попрежнему Aa и Bb изображают температуры плавления чистых компонент. При температурах выше кривой alb все сплавы находятся в жидком состоянии, ниже asb —в твердом. При охлаждении жидкости M до температуры l из жидкости выпадают смешанные кристаллы, температура и концентрация которых изображаются точкой s , лежащей на кривой asb , при чем так же, как и на рис. 115, температура кристаллов s одинакова с температурой жидкости l . Так как кристаллы s богаче компонентом A , чем жидкость l , то по мере понижения температуры точка l , как мы видели это на рис. 115, должна поддвигаться не только вниз, но и вправо, в сторону большего содержания компонента B . Подобно тому, как на рис. 115 точка l , изображающая жидккий сплав, двигалась по кривой aE , так на рис. 118 точка l движется вправо по кривой alb . Точка s , изображающая твердый сплав, на рис. 115 двигалась вниз по прямой Aa , так как кристаллы состояли из чистого вещества A ; на рис. 118 кристаллы s представляют собой твердый раствор, т.-е. однородную твердую смесь обеих компонент, и поэтому точка s движется по кривой asb . Различные точки этой кривой соответствуют различным концентрациям твердого раствора, и поэтому движение точки s по кривой asb вправо указывает на то, что выделяющиеся кристаллы содержат тем большее относительное количество компоненты B , чем позднее они выделились, т.-е. чем ниже температура их образования. При этом так же, как и на рис. 115, точка s всегда имеет ординату, равную ординате точки l , изображающей жидкость, находящуюся в равновесии с кристаллами s . Когда точка s придет в точку p , выделяющиеся

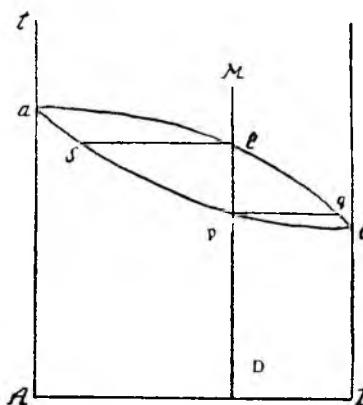


Рис. 118.

из жидкости кристаллы будут иметь концентрацию первоначального жидкого сплава M ; последняя капля жидкого сплава должна иметь при этом концентрацию точки q . С этого момента весь сплав оказывается твердым, и температура его понижается вдоль прямой pD .

Если охлаждение сплава происходит быстро, то твердый сплав оказывается состоящим из кристаллов различных концентраций, выделившихся на участке sp . При медленном охлаждении успевает установиться равновесие концентраций между имеющейся при данной температуре жидкостью и выделившимися ранее кристаллами, так что концентрация последних изменяется, принимая ту величину, которая соответствует данной температуре. Таким образом, при медленном охлаждении сплава, в момент достижения температуры точки p все кристаллы должны иметь концентрацию, соответствующую точке p , т.-е. концентрацию первоначального жидкого сплава M .

При нагревании твердого сплава D в точке p начинается плавление, при чем образуется жидкость концентрации q . По мере дальнейшего нагревания точка q , изображающая температуру и концентрацию жидкого сплава, подвигается влево по кривой alb , а точка p , изображающая температуру и концентрацию кристаллов,—влево по кривой ash . Когда точка p дойдет до l , весь сплав оказывается жидким и будет иметь первоначальную концентрацию твердого сплава D . Последний исчезающий кристалл изображается точкой s . Таким образом, в случае образования твердых растворов, плавление и кристаллизация сплавов происходят не при постоянной температуре, но в температурном промежутке pl ; такое непостоянство температуры плавления мы видели и на тех сплавах, в которых твердые растворы не образуются.

Фиг. 118 представляет собой простейший пример диаграммы состояния сплавов с образованием твердых растворов во всех пропорциях. В более сложных случаях на кривых alb и ash может быть максимум или минимум температуры, при чем в этих случаях можно доказать термодинамически, что в максимуме или минимуме обе кривые должны касаться друг друга. Еще более сложные диаграммы получаются в тех случаях, когда твердые растворы образуются не во всех пропорциях; тогда возможно получение насыщенных твердых растворов одной компоненты в другой и второй компоненты в первой подобно тому, как мы это видели у жидкостей, смешивающихся между собой не во всех пропорциях.

СПЛАВЫ С ОБРАЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

Пусть две компоненты, входящие в состав сплава, могут образовать между собой химическое соединение определенного состава. Тогда диаграммы состояния таких сплавов могут быть

чрезвычайно разнообразны в зависимости от того, дает или нет химическое соединение твердые растворы в той или другой компоненте, и если дает, то во всякой ли пропорции; кроме того, форма диаграммы зависит от того обстоятельства, плавится ли химическое соединение, не разлагаясь, или оно разлагается ниже температуры своего плавления. Мы ограничим наше рассмотрение простейшим случаем, когда химическое соединение не образует твердых растворов ни с одной из компонент, и когда оно плавится без разложения.

Относящаяся сюда диаграмма состояния изображена на рис. 119. Здесь попрежнему Aa и Bb — температуры плавления чистых компонент A и B . Если компоненты образуют между собой соединение состава C , то температура плавления его изображается ординатою Cc .

Из диаграммы видно, что температура плавления соединения соответствует максимуму или заострению на кривой плавления. При этом ордината Cc , изображающая температуру плавления соединения, делит всю диаграмму на две части, из которых каждая представляет собой уже знакомую нам диаграмму состояния, изображенную на рис. 115. Таким образом, в рассматриваемом случае химическое соединение является как бы самостоятельной компонентой, образующей сплав как с компонентою A , так и с компонентою B . Пример диаграммы рис. 119 мы встречаем в сплавах цинка с магнием; эти два металла дают между собой соединение $MgZn_2$.

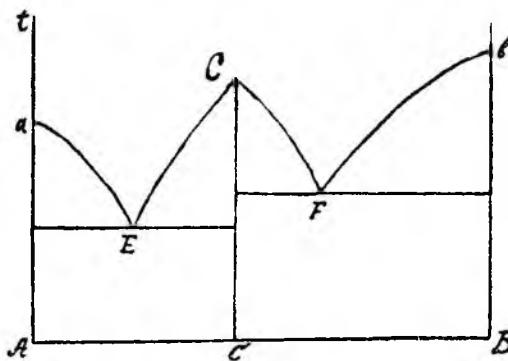


Рис. 119.

РАЗНООБРАЗИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СПЛАВОВ

Диаграммы состояния сплавов, изображенные на рис. 115, 118 и 119, представляют собой простейшие случаи из бесчисленного множества разнообразных диаграмм состояния. Как было уже сказано выше, значительное усложнение диаграмм вносится в том случае, когда твердые растворы образуются не во всех пропорциях. Еще сложнее диаграммы получаются тогда, если и в жидким состоянии смешение происходит не во всех пропорциях, так что образуются две несмешивающиеся жидкие фазы, представляющие собой насыщенные растворы одной

компоненты в другой. Бывают также случаи, когда та или другая компонента, или обе вместе, или их химические соединения обладают полиморфизмом или образуют жидкые кристаллы; при этом диаграммы состояния получают значительные усложнения очень разнообразного характера. Сложность диаграмм возрастает в случае образования нескольких химических соединений между теми же компонентами, а также если химические соединения разлагаются ниже температуры своего плавления.

ЗАКАЛКА

Когда сплав находится в твердом состоянии, изменение температуры может вызвать в нем разнообразные изменения: полиморфные превращения тех или других кристаллов, входящих в состав сплава, образование и распадение химических соединений, изменение концентрации твердых растворов в связи с увеличением и уменьшением растворимости веществ в твердом состоянии. Если охлаждение происходит медленно, то все эти изменения успевают произойти, и сплав при данной температуре оказывается в том состоянии, которое для данной температуры является устойчивым. При быстром охлаждении, изменения в сплаве могут не успеть произойти, и сплав при более низкой температуре остается в том состоянии, которое устойчиво при температурах более высоких. Такое переохлажденное состояние сплава может сохраняться неопределенно долго благодаря медленности изменений, происходящих в твердом состоянии.

Этими явлениями часто пользуются на практике, чтобы для тех или иных технических целей сообщить сплаву при более низкой температуре те свойства, которыми сплав обладает в состоянии, соответствующем более высокой температуре. Для этой цели производится закалка: сплав нагревается до той температуры, при которой происходит желаемое изменение состояния, и затем быстро охлаждается; при быстром охлаждении состояние и кристаллическое строение сплава не успевают измениться, и желаемое строение оказывается зафиксированным. Если желательно такой закаленный сплав отпустить, т.-е. вернуть в состояние, устойчивое при данной температуре, то производится отжиг: сплав нагревается до такой температуры, чтобы превращение в устойчивое состояние могло произойти, и затем охлаждается настолько медленно, чтобы все изменения, происходящие при понижении температуры, имели время совершиться до конца.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Выше был указан один из способов получения твердых растворов—путем охлаждения смеси из расплавленного состояния; если два данные вещества способны образовать между

собой твердые растворы, то из расплавленной смеси выпадают кристаллы, представляющие собой однородную смесь обеих компонент, т.-е. смешанные кристаллы, являющиеся не чем иным, как твердыми растворами одной компоненты в другой. Такой способ получения твердых растворов не является, однако, единственным. Если два вещества, способные образовать между собой твердые растворы, растворить в одном и том же растворителе, то при охлаждении или испарении раствора из него выпадают смешанные кристаллы. В качестве примера можно указать на обыкновенные квасцы $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и хромовые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; первое вещество бесцветно, второе—густо окрашено, и при совместной кристаллизации из одного раствора выпадают смешанные кристаллы с тем более густой окраской, чем больше содержат хромовых квасцов в твердом растворе. Эти два вещества интересны в том отношении, что представляют собой пример изоморфизма, т.-е. сходства двух веществ по их химическому строению и по кристаллической форме: оба вида квасцов кристаллизуются в форме правильных октаэдров. Изоморфные вещества обычно образуют между собой твердые растворы во всех пропорциях, так называемые изоморфные смеси. Это объясняется тем, что сходство химического строения часто ведет за собой и сходство в форме пространственной решетки кристалла, что в свою очередь вызывает и сходство во внешней кристаллической форме. Поэтому молекулы или ионы, образующие решетку одного из изоморфных веществ, легко могут быть заменены молекулами или ионами другого изоморфного вещества без нарушения размеров пространственной решетки, что и объясняет ту легкость, с которой изоморфные вещества образуют между собой твердые растворы. Вещества не изоморфные также часто могут образовать твердые растворы, но в этом случае внедрение молекул или ионов одного вещества в пространственную решетку другого вызывает более или менее заметное искажение кристаллической формы. Изоморфные тела обладают еще тем свойством, что кристалл одного из них, помещенный в пересыщенный раствор другого, вызывает кристаллизацию; если поместить кристалл хромовых квасцов в пересыщенный раствор обыкновенных квасцов, то густо окрашенный кристалл обрастает слоем прозрачных обыкновенных квасцов и оказывается как бы в прозрачном футляре, имеющем ту же кристаллическую форму, что и внутренний окрашенный кристалл.

Третий способ получения твердых растворов имеет место при взаимной диффузии твердых тел. Если сдавить между собой две металлические пластиинки, то по прошествии некоторого времени можно заметить проникновение одного металла внутрь другого. Такая диффузия металлов происходит тем скорее, чем выше температура.

К случаям образования твердых растворов можно отнести также явление о^кклюзии, т.-е. поглощение газов твердыми телами, которое следует отличать от адсорпции газов, т.-е. уплотнения газов на поверхности твердых тел, аналогичного рассмотренной нами адсорпции растворенного вещества. Временным образованием твердых растворов можно также объяснить проникновение газов сквозь нагретые металлические стенки сосудов.

МИЕЛИНОВЫЕ ФОРМЫ

Некоторые вещества в жидкокристаллическом (смектическом) состоянии способны впитывать в себе постороннюю жидкость. Это явление можно представлять себе в простейшем случае, как растворение постороннего вещества в жидкокристаллическом растворителе. При этом жидкые кристаллы принимают весьма своеобразные формы, называемые миелиновыми формами, так как они были впервые открыты. Вирховом в миелине, полученном из нервной ткани человека, задолго до того времени, когда были открыты жидкые кристаллы. При испарении спиртового раствора олеиново-кислого аммония

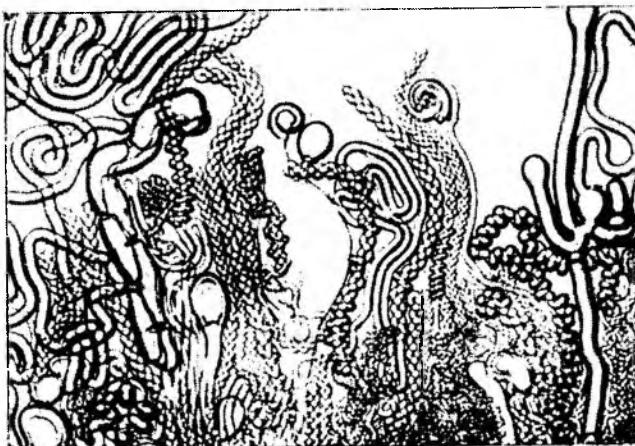


Рис. 120.

вещество выделяется в виде жидких кристаллов смектического типа; эти жидкые кристаллы получают большую устойчивость, если раствор содержит небольшое количество воды. При избытке воды жидкые кристаллы впитывают ее в себя, образуя миелиновые формы, показанные на рис. 120. При охлаждении расплавленного этилового эфира пара-азокси-коричной кислоты, при определенной температуре, образуются

жидкие кристаллы, которые при дальнейшем охлаждении до температуры превращения принимают форму твердых кристаллов. Если же к этому веществу примешано небольшое количество α -монацетона, то образующиеся жидкие кристаллы впитывают в себя эту примесь и превращаются в миелиновые формы, имеющие вид более или менее длинных нитей, представленных на рис. 121. Эти нити похожи на червей, обладающих как бы самопроизвольным движением, вызванным по всей вероятности изменением поверхностного натяжения.



Рис. 121.

Такие миелиновые формы, названные Леманом «как бы живыми кристаллами», являются неустойчивыми и могут внезапно стянуться в жидкокристаллическую каплю; это обстоятельство заставляет подозревать, что такого рода «живые кристаллы» представляют собой пересыщенные растворы в жидкокристаллической среде, стремящееся выделить из себя растворенное вещество и перейти в устойчивую жидкокристаллическую форму.

Миелиновые формы обладают двойным преломлением, при чем кристаллические оси направлены в каждой точке нормально к поверхности.

Различного рода миелиновые формы, образующиеся в различных жидкокристаллических веществах, часто бывают похожи на описанные выше и представленные на рис. 120 и 121. В некоторых случаях миелиновые формы могут принимать весьма своеобразный вид, например, в случае френозина, впитывающего в себя воду, как показано на рис. 122.

Многие вещества, входящие в состав живой ткани (липоиды), способны образовывать жидкие кристаллы, которые в организме

имеют вид миелиновых форм. Изучение этих миелиновых форм представляет большой интерес для патологии и патологической анатомии.

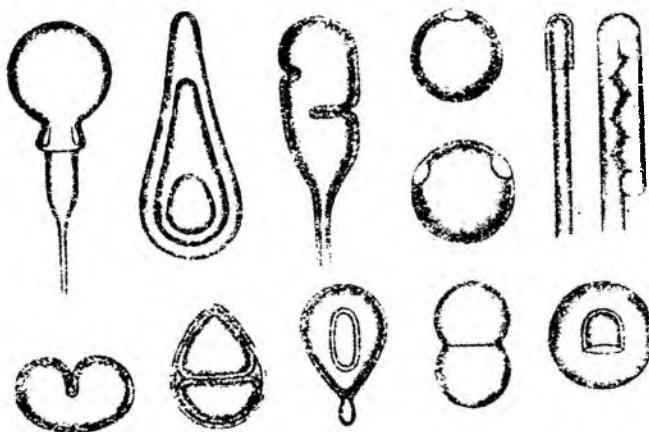


Рис. 122.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Если в один и тот же сосуд налит слой раствора, а сверх него—слой чистого растворителя, то происходит диффузия, т.-е. проникновение растворенного вещества в слой чистого растворителя. Это явление, рассмотренное уже нами в главе V, можно охарактеризовать так, что растворенное вещество стремится занять как можно больший объем, и равновесие в растворе может быть достигнуто только тогда, когда растворенное вещество заполнит равномерно весь предоставленный ему объем растворителя. Явление диффузии растворенного вещества внутри растворителя чрезвычайно похоже на расширение газа, при котором равновесие достигается в тот момент, когда газ занимает наибольший объем, т.-е. заполняет равномерно весь объем заключающего его сосуда.

На рис. 12 изображен сосуд, содержащий газ, при чем газ, стремясь расширяться, производит давление на поршень S . Так как растворенное вещество также стремится расширяться внутри растворителя, то можно ожидать, что и оно будет производить давление на поршень, если этот поршень непроницаем для молекул растворенного тела так же, как поршень S на рис. 12 непроницаем для молекул газа. В сосуде, представленном на рис. 123, ниже поршня S находится раствор, выше—чистый растворитель. Растворенное вещество, стремясь расширяться и проникнуть из пространства под поршнем

в пространство над поршнем, давит на поршень S снизу и стремится его поднять. Но для этого необходимо, чтобы поршень мог двигаться вверх и вниз внутри растворителя, а для этого в свою очередь необходимо, чтобы растворитель мог свободно проходить сквозь поршень. Таким образом, чтобы наблюдать перемещение поршня под действием растворенного вещества, поршень необходимо сделать таким, чтобы он был непроницаем для растворенного вещества, но в то же время он должен быть проницаем для растворителя. Вещество, удовлетворяющее этому требованию, носит название полуупроницаемого вещества.

Растворенное тело, стремясь поднять поршень S , производит на него давление подобно тому, как газ производит давление на поршень S на рис. 12. Это давление растворенного вещества на полуупроницаемую перегородку, какую в рассматриваемом случае является поршень, называется осмотическим давлением. Происходящее под действием этого давления поднятие поршня связано с тем, что растворитель, находящийся первоначально над поршнем, проникает в пространство под поршнем. Это просачивание растворителя сквозь полуупроницаемую перегородку носит название осмоза.

Поднятие поршня S и связанный с этим осмоз прекращаются в том случае, если поместить на поршень груз f , давление которого на поршень равно осмотическому давлению. Подбирая вес этого груза, мы могли бы, таким образом, по формуле (8)

$$p = \frac{f}{S}$$

рассчитывать величину осмотического давления p . В этой формуле под буквой f следует разуметь вес одного только груза, но не вес находящегося над поршнем растворителя; последний, хотя и находится над поршнем, однако, не задерживает его подъема, так как может просачиваться сквозь поршень.

Показанный на рис. 123 опыт связан с техническими трудностями, и потому осмотическое давление удобнее наблюдать другим путем. Возьмем два сообщающиеся сосуда A и B , представленные на рис. 124. В сосуде A налит раствор, в сосуде B чистый растворитель. Буквы A и B на чертеже поставлены около уровней жидкости в обоих сосудах; при небольшой разнице в плотностях раствора и чистого растворителя оба уровня стоят почти на одинаковой высоте. Пусть, далее, в трубке, соединяющей между собой сосуды, помещена полуупроницаемая перегородка S . Если бы она могла двигаться внутри трубки,

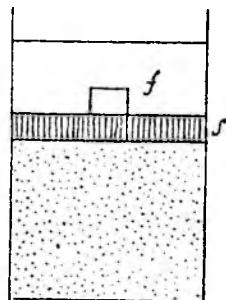


Рис. 223.

то она двигалась бы вправо под действием осмотического давления раствора, а растворитель при этом просачивался бы сквозь эту перегородку справа налево. Но если даже перегородка укреплена в трубке неподвижно, все равно растворитель будет просачиваться через перегородку, т.е. будет происходить осмоз в направлении, указанном стрелкою, так же, как он происходит в опыте, показанном на рис. 123. И в этом случае растворенное вещество, находящееся в сосуде *A*, стремится занять как можно больший объем; это и достигается перетягиванием воды из сосуда *B* в сосуд *A*. Получается такое впечатление, как будто растворенное вещество расширяется подобно

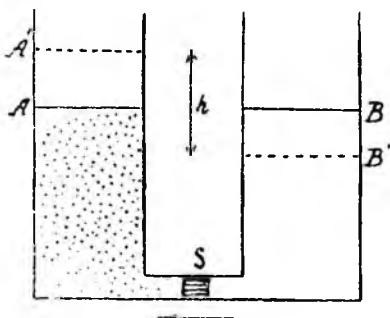


Рис. 124.

газу и при этом поднимает уровень жидкости в сосуде *A*, вследствие чего вода и переходит в сосуд *A* из сосуда *B*, т.е. происходит осмоз. На самом деле сходство между расширением растворенного тела и расширением газа только внешнее, так как ясно, что уровень жидкости не есть какая-нибудь твердая стенка, в которую ударяются молекулы растворенного тела, подобно ударам газовых молекул, обусловливающим давление газа.

Внутреннюю природу осмотического давления нельзя считать вполне выясненою, хотя внешнее сходство между осмотическим давлением и давлением газа, как мы увидим ниже, чрезвычайно велико.

Под действием осмотического давления уровень в сосуде *A* повышается и переходит в положение *A'*; в то же время в сосуде *B* уровень понижается и переходит в положение *B'*. Разность уровней *h* создает в сосуде *A* избыток гидростатического давления, которое стремится двигать жидкость обратно из сосуда *A* в сосуд *B*. Вследствие этого осмоз происходит тем более медленно, чем большее разность уровней *h*, и, наконец, совсем останавливается в тот момент, когда гидростатическое давление столба раствора *h*, стремящееся двигать растворитель слева направо, как раз уравновешивает осмотическое давление, двигающее растворитель справа налево.

ИЗМЕРЕНИЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Если мы желаем судить о величине осмотического давления данного раствора, то наливаем его в сосуд *A*, а в сосуд *B*, отделенный от *A* полупроницаемой перегородкой, наливаем чистый растворитель. Тогда происходит осмоз, и равновесие

достигается в тот момент, когда осмотическое давление в растворе равно гидростатическому давлению столба раствора высоты h , где h — разность уровней в обоих сосудах. (Если выразиться точнее, h есть высота, на которую раствор поднялся над тем уровнем, который он занимал бы в сосуде A без полупроницаемой перегородки, если бы уровень растворителя находился на высоте B . Если плотность раствора близка к плотности чистого растворителя, то под h можно просто разуметь разность уровней A' и B' , что мы в дальнейшем и будем делать).

Как известно из гидростатики, давление p столба жидкости высоты h представляется формулой

$$p = gdh,$$

где d — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести. В случае равновесия эта величина p и равна осмотическому давлению раствора.

Однако, равновесие в обоих сосудах A и B будет достигнуто только после того, как в сосуд A перейдет из B некоторый объем растворителя AA' ; таким образом раствор в момент равновесия оказывается более разбавленным по сравнению с первоначально взятым раствором, и измеренное на опыте осмотическое давление не соответствует давлению первоначального раствора. Для избежания этой ошибки необходимо объем AA' сделать как можно меньше по сравнению с объемом всего сосуда A , т.-е. сделать верхнюю часть сосуда A по возможности уже. Это осуществляется в приборе, употребляемом для измерения осмотического давления и называемом осмометром. Прибор этот в упрощенном виде показан на рис. 125. Здесь сосуд с раствором A и сосуд с растворителем B попрежнему разделены между собой полупроницаемой перегородкой S , образующей дно сосуда A . Эта перегородка часто делается из животного пузыря, пропитанного железисто-цианистой медью, обладающей свойством полупроницаемости. Разница с рис. 124 заключается в том, что теперь сосуд A помещен внутри сосуда B , и верхняя часть сосуда A имеет вид узкой трубки. Иногда весь сосуд A делается из пористой глины, пропитанной полупроницаемою железисто-цианистой медью. Когда наступает равновесие в таком осмометре, осмотическое давление раствора уравновешивается давлением столба раствора высоты h в узкой трубке. Величина гидростатического давления

$$p = gdh$$

не зависит от ширины трубки, но благодаря тому, что трубка достаточно узка, заключающийся в ней объем мал по сравнению с объемом всего сосуда A , и поэтому в момент равновесия раствор является чрезвычайно мало разбавленным по сравнению с первоначально взятым раствором, так как проникающий

в сосуд *A* вследствие осмоза растворитель имеет ничтожный объем, равный объему столба жидкости в узкой трубке.

Растворы, с которыми мы имеем дело на практике, часто обладают довольно высоким осмотическим давлением. Так, например, кусок сахара (8 граммов) в стакане чая (250 см³)

при 60° дает раствор, осмотическое давление которого равно приблизительно 2½ атмосферам. Чтобы уравновесить осмотическое давление такого раствора, трубку осмометра на рис. 125 следовало бы сделать высотою около 26 метров. Поэтому для измерения сколько-нибудь значительных осмотических давлений трубка осмометра соединяется со ртутным манометром.

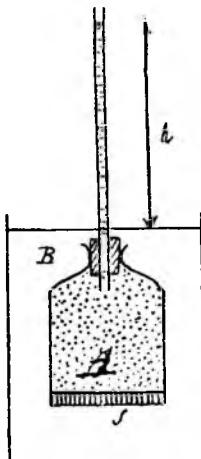


Рис. 125.

ЗАКОН ВАНТ ГОФФА.

Опыт показывает, что для достаточно слабых растворов осмотическое давление раствора пропорционально его концентрации, т.-е. пропорционально массе растворенного вещества, содержащегося в данном объеме растворителя. При этом предполагается, что температура имеет постоянную величину, и что растворенное вещество при своем растворении не разлагается.

Если мы прильем к раствору равный ему объем растворителя и размешаем так, чтобы получилась однородная смесь, то этим путем мы разбавляем раствор в два раза, т.-е. заставляем растворенное тело распределиться в двойном объеме; концентрация такого раствора уменьшается при этом в два раза, так как из первоначального объема раствора половина растворенного вещества уйдет во вновь прибавленный равный объем растворителя. Таким образом ясно, что концентрация раствора обратно пропорциональна объему, в котором растворено данное количество растворенного вещества; но так как осмотическое давление раствора пропорционально его концентрации, то, следовательно, оно обратно пропорционально объему раствора, или, иначе, произведение pv осмотического давления p на объем v , в котором растворено данное количество растворенного вещества, есть постоянная величина при данной температуре. Этот закон совершенно одинаков с законом Бойля-Мариотта (9), которому подчиняется давление газа.

Зависимость осмотического давления от температуры определяется тем законом, что произведение осмотического давления на объем раствора pv пропорционально абсолютной температуре:

$$pv = RT \quad (58),$$

откуда следует, что при постоянном объеме само осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре. Формула (58) совершенно похожа на формулу Клапейрона (12) для газов. Это сходство превращается в полную тождественность тем обстоятельством, что постоянная величина R для растворов равна газовой постоянной, т.-е. для одной грамм-молекулы всякого растворенного вещества, не разлагающегося при растворении, число R в литрах и атмосферах равно

$$R = 0,08210.$$

Отсюда получается важное положение, что осмотическое давление, производимое растворенным веществом, равно тому давлению, которое производило бы это же вещество в газообразном состоянии в том же объеме при той же температуре. Этот закон, выраженный формулой (58), носит название закона ван't Гоффа (van't Hoff). Пусть на рис. 123 растворенное вещество, находящееся под поршнем, производит на поршень осмотическое давление p . Если бы из сосуда исчез весь растворитель, а молекулы растворенного тела остались бы под поршнем в виде свободно летающих молекул газа, то по закону ван't Гоффа этот газ продолжал бы оказывать на поршень то же давление p .

РАЗНОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Пусть на рис. 124 сосуд B содержит не чистый растворитель, как мы предполагали первоначально, а раствор той же концентрации, что и в сосуде A . При равенстве концентраций оба раствора должны обладать и одинаковым осмотическим давлением; стремление растворенного вещества к увеличению объема будет в обоих случаях одинаково, и потому оба раствора будут между собой в равновесии. Такие два раствора, обладающие равным осмотическим давлением, называются изотоническими растворами.

Пусть теперь концентрация, а, следовательно, и осмотическое давление раствора в сосуде A больше, чем в B . Тогда растворенное вещество в A будет сильнее стремиться к расширению, чем в B , и будет перетягивать к себе растворитель из B , так что произойдет осмоз в сторону, указанную стрелкой. При этом раствор в A , к которому притекает растворитель, будет становиться более разбавленным его концентрация будет уменьшаться; наоборот, из B растворитель будет уходить, и поэтому концентрация раствора в B должна увеличиваться. Отсюда видно, что осмоз протекает всегда так, чтобы более крепкий раствор становился более слабым, более слабый— более крепким, т.-е. осмоз стремится выравнивать разность концентраций. Тот же результат получается и при отсутствии

полупроницаемой перегородки, когда разность концентраций выравнивается путем непосредственной диффузии, т.-е. перехода растворенного вещества из более концентрированной части раствора в менее концентрированную. При наличии же полупроницаемой перегородки, задерживающей диффузию растворенного вещества, разность концентраций выравнивается передвижением растворителя, т.-е. осмозом.

Явление осмоза, вызываемое разностью концентраций растворов, играет большую роль в живых организмах и составляет предмет изучения в физиологии животных и растений.

ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛ ЖИДКОСТИ

Выведенная нами для газов формула (21) дает нам возможность вычислить среднюю энергию поступательного движения молекул газа:

$$\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} \frac{p v}{N} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T \quad (59).$$

По закону ван't Гоффа, постоянная R одна и та же для газов и для растворенных тел, а N есть одинаковое для всех веществ число Авогадро, т.-е. число молекул в грамм-молекуле любого вещества. Если допустить по аналогии, что уравнение (59) применимо к растворенному телу, то при одной и той же температуре средняя энергия поступательного движения молекулы растворенного тела $\frac{1}{2} m u^2$ оказывается равной той же величине для газовой молекулы, так как и та и другая энергия зависят от одной только температуры T . Отсюда получается следствие, что средняя энергия поступательного движения молекулы всякого газа и всякого растворенного тела есть величина постоянная при постоянной температуре.

Рассмотрим теперь не раствор, а чистую жидкость. На такую жидкость можно также смотреть, как на раствор, а именно как на раствор вещества в самом себе, когда молекулы растворенного вещества одинаковы с молекулами растворителя. Применяя к такому раствору формулу (59), мы можем сказать, что средняя кинетическая энергия поступательного движения молекулы всякой жидкости равна той же величине

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N} T,$$

как и для всякого растворенного тела и для всякого газа при температуре T . Отсюда и получается то важное заключение, которое выражено выше формулой (26), а именно, что при одной и той же температуре средняя энергия поступательного движения молекул всех газов и всех жидкостей имеет одну и

ту же величину. Это заключение оправдывается на опыте с брауновским движением, где формула (26) позволяет найти число N , при чем это число оказывается одинаковым с найденными другими способами.

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Формула ван't Гоффа (58), как было указано выше, применима только к тем веществам, молекулы которых при растворении не разлагаются. Эта формула неприменима к электролитам, т.-е. к веществам, растворы которых проводят электричество, так как молекулы электролитов при растворении распадаются на положительные и отрицательные ионы; так хлористый натрий NaCl распадается на положительный ион Na и отрицательный Cl , серная кислота H_2SO_4 распадается на два положительных иона H и отрицательный ион SO_4 . Это явление электролитической диссоциации оказывает большое влияние на осмотическое давление раствора.

Уравнение (58) мы относили к одной грамм-молекуле растворенного вещества; так как величина pv пропорциональна массе растворенного тела, то для n грамм-молекул (т.-е. для $n\mu$ граммов, где μ —молекулярный вес) мы будем иметь:

$$pv = nRT.$$

где R попрежнему относится к одной грамм-молекуле. Далее, если мы обозначим среднюю энергию поступательного движения молекулы

$$\frac{1}{2} m u^2 = \varepsilon.$$

то из формулы (59) мы получаем

$$RT = \frac{2}{3} N \varepsilon.$$

откуда уравнение ван't Гоффа получает следующий вид:

$$pv = \frac{2}{3} n N \varepsilon.$$

Здесь N есть попрежнему число Авогадро, т.-е. число молекул в одной грамм-молекуле любого вещества; так как растворенное тело мы взяли в количестве n грамм-молекул, то произведение nN есть общее число молекул растворенного вещества; это число мы можем обозначить через N' , и тогда получаем:

$$pv = \frac{2}{3} N' \varepsilon.$$

Так как средняя энергия ε одинакова при одной и той же температуре для молекул всех веществ, то последнее равенство

показывает, что при данной температуре и данном объеме осмотическое давление зависит исключительно от N' , т.-е. от числа молекул, независимо от того, каковы эти молекулы, так как энергия всех молекул ε при данных условиях одна и та же.

При электролитической диссоциации молекула распадается на ионы, и под буквой N' мы должны разуметь общее число ионов общего знака вместе с неразложившимися нейтральными молекулами. В слабых растворах NaCl каждая молекула распадается на два иона; так как число последних в два раза больше числа молекул NaCl , то вместо числа N' в последнем равенстве мы должны поставить $2N'$, и, следовательно, при полной диссоциации NaCl осмотическое давление возрастает в два раза, В растворах более концентрированных не все молекулы распадаются на ионы, и поэтому число N' возрастает не в два раза, а меньше. Пусть при диссоциации данного электролита число ионов вместе с неразложившимися молекулами больше числа целых молекул в i раз, при чем для NaCl

$$1 < i < 2;$$

тогда последнее равенство получает вид:

$$pv = \frac{2}{3} i N' \varepsilon,$$

где N' попрежнему есть число первоначальных неразложившихся молекул. Заменяя снова N' через nN , а $\frac{2}{3} N \varepsilon$ — через RT , получаем видоизмененный закон ван't Гоффа для электролитов:

$$pv = in RT,$$

или, для одной грамм-молекулы,

$$pv = i RT \quad (60).$$

Здесь множитель i есть мера диссоциации электролита в данном растворе; ее можно определить на опыте, пользуясь уравнением (60). Если в этом уравнении положить $i = 1$, мы получаем уравнение (58) для недиссоциированных растворов.

Степень диссоциации растворенного вещества, т.-е. отношение числа разложившихся молекул к общему их числу, зависит от концентрации раствора; поэтому и зависящий от диссоциации множитель i должен зависеть от концентрации или, что то же, от объема v , в котором растворено данное вещество. Поэтому, так как i зависит от v , произведение pv при данной температуре для раствора электролита не должно оставаться постоянным, в чем и выражается отступление от закона ван't Гоффа для электролитов.

ИСКУССТВЕННЫЕ КЛЕТКИ

Если в водный раствор медного купороса ($Cu SO_4$) положить кристалл железисто-цианистого калия (желтой кровяной соли, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), то на поверхности кристалла образуется нерастворимый осадок железисто-цианистой меди. Эта нерастворимая оболочка обладает свойством полупроницаемости, и сквозь нее сейчас же после ее образования начинается осмоз воды из окружающего раствора. Так как внутри оболочки все время находится кристалл, то окружающая его вода превращается в насыщенный раствор железисто-цианистого калия; этот раствор обладает большим осмотическим давлением, чем окружающий слабый раствор медного купороса, и поэтому все время осмоз внутрь оболочки не прекращается. Оболочка при этом раздувается действием осмотического давления и растет, образуя так называемую «искусственную клетку». Когда такая клетка в каком-нибудь месте лопается, содержащийся в ней раствор частично выливается наружу; но на границе этого раствора и окружающего раствора медного купороса сейчас же образуется полупроницаемая оболочка, так что отверстие клетки закрывается, и, кроме того, самая клетка принимает более или менее ветвистую форму.

Способность образовывать полупроницаемую оболочку свойственна не только указанной паре веществ, но есть явление довольно распространенное. «Искусственные клетки» получаются, например, при помещении солей кобальта, никеля, марганца и др. в раствор жидкого стекла (кремниевого натрия). В зависимости от выбора веществ и от концентрации раствора получаются очень разнообразные формы «искусственных клеток».

КОЛЛОИДАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

В рассмотренных нами растворах растворимое вещество является разделенным на молекулы или ионы, перемешанные с молекулами растворителя. Вследствие теплового движения молекул растворителя, молекулы растворенного вещества также находятся в постоянном движении. Грубое подобие раствора мы можем получить, если размещаем в жидкости более или менее крупные твердые частицы или капельки какой-нибудь другой жидкости; в последнем случае мы получаем эмульсию, в первом — супензию, как об этом уже было сказано выше. Если размещенные или, как говорят, взвешенные в жидкости частицы или капельки достаточно малы, имеют микроскопический размер, то они, подобно молекулам растворенного вещества, также движутся, т.е. испытывают то, что мы рассматривали выше под названием брауновского движения. Это движение препятствует мелким частицам и капелькам осесть на дно сосуда или всплыть на поверхность жидкости. Примером такого

рода эмульсии может служить молоко, где капельки жира взвешены в водянистой жидкости.

Если взвешенные в жидкости частицы или капельки настолько малы, что уже не видны в микроскоп, эмульсия или суспензия нам кажется уже вполне однородной; измельчая ее частицы все дальше и дальше, мы можем дойти до того, что каждая частица будет состоять из одной молекулы, и тогда мы будем иметь настоящий раствор. Таким образом, между грубыми суспензиями и эмульсиями с одной стороны и настоящими растворами с другой могут быть переходные формы с различной степенью измельченности, или дисперсности растворенного вещества, вплоть до молекулярно-дисперсных или ионно-дисперсных систем, какими являются настоящие растворы. Такие переходные формы между суспензиями и растворами, где размер частиц больше молекулярного, но в то же время достаточно мал, чтобы содержащая их жидкость казалась даже в микроскоп совершенно однородною, называются коллоидальными растворами или коллоидно-дисперсными системами.

Примером коллоидального раствора может служить раствор золота в воде, полученный или осаждением металлического золота в растворе хлорного золота при помощи формалина, или путем зажигания под водой вольтовой дуги между золотыми электродами. Размер частиц золота в таких растворах—от 1 до 200 миллимикронов (миллионных долей миллиметра). Мельчайшие из этих частиц содержат в себе около 100 атомов золота. В зависимости от размера частиц цвет коллоидального раствора золота может быть желтоватым, пурпурно-красным, фиолетовым или голубым; первый из этих цветов соответствует наиболее мелким частицам, последний—наиболее крупным. Вообще вещество в данном растворителе образует коллоидно-дисперсную систему только в том случае, если оно не может образовать в этом растворителе настоящего раствора, так как в этом последнем случае измельчение частиц идет до молекулярного или ионного размера, и мы получаем настоящий, а не коллоидальный раствор.

Способностью к образованию коллоидальных растворов обладают очень многие вещества, как, например, металлы, их окислы, сернистые соли, органические краски. Белковые вещества также образуют в воде коллоидальные растворы, изучение которых очень важно для понимания биологических вопросов.

Часто одно и то же вещество в одних растворителях дает коллоидальный раствор, в других—настоящий. В качестве примера можно указать на щелочные соли жирных кислот (различные виды мыла), которые дают молекулярно-дисперсную систему в спирте и коллоидно-дисперсную в воде.

Вязкость коллоидальных растворов часто очень велика при незначительной концентрации; отсюда и происходит название

коллоид, что в переводе с греческого языка значит клеебающийся. 10% раствор желатины обладает настолько большой вязкостью, что представляет собой уже не жидкость, а студень; вообще студни различного состава являются коллоидами с достаточно большой вязкостью; примером может служить водный раствор кремнекислоты.

Неоднородность коллоидальных растворов вообще так мала, что отдельные частицы невидимы в микроскоп. Причина этого, как было указано нами выше, заключается в дифракции света около коллоидальных частиц. Однако, неоднородность коллоидов часто легко обнаруживается при боковом освещении присутствием описанного выше тиндалевского эффекта. Во многих коллоидах частицы видимы в ультрамикроскоп. Вследствие своего большого размера по сравнению с молекулами коллоидальные частицы задерживаются не только полупроницаемыми перегородками из железисто-цианистой меди, но также и сравнительно грубо-пористыми перегородками из животного пузыря или пергамента.

Коллоидальные частицы остаются взвешенными в жидкости в течение неопределенного долгого времени и не оседают. Причина этого заключается в том, что вследствие своей малости частицы испытывают чрезвычайно энергичное, беспорядочное брауновское движение, вызываемое толчками молекул жидкости. Кроме того, коллоидальные частицы всегда заряжены электричеством благодаря способности их присоединять к себе заряженные ионы определенного знака из растворителя. Взаимное электрическое отталкивание препятствует частицам образовывать более или менее крупные скопления, и поэтому частицы, сохранив свою незначительную величину, поддерживаются во взвешенном состоянии молекулярным движением.

Если ввести в коллоидальный раствор электролит, распадающийся при растворении на ионы, то ионы противоположного знака с теми, которые связаны с коллоидальными частицами, входят в реакцию и нейтрализуют частицу. Вследствие этого частицы сцепляются между собой, образуя хлопья, и коллоид выпадает из раствора. Это явление называется сгущением или коагуляцией коллоида. Свернувшийся коллоид представляет собой аморфную неоднородную массу из коллоидальных частиц, перемешанных с растворителем. Иногда бывает возможно действием определенных растворов эту массу снова перевести в коллоидальный раствор; такое явление называется пептизацией коллоида. Свертывание коллоида может происходить не только под действием электролитов, но и при помощи нагревания; примером может служить затвердование белка при варке яиц.

Учение о коллоидах представляет собой целую обширную науку, которая находит себе громадное применение в биологии и в самых разнообразных областях техники.

ДОБАВЛЕНИЕ

УЧЕНИЕ ОБ ЭНТРОПИИ

ОБОБЩЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Во многих вопросах термодинамики играет большую роль понятие энтропии. Для выяснения этого понятия мы обратимся прежде всего к выражению второго закона термодинамики в виде формулы (40): для всякого цикла, в котором работающее тело берет от нагревателя с абсолютной температурой T_1 количество теплоты H_1 и отдает холодильнику с температурой T_2 количество теплоты H_2 , должно существовать соотношение:

$$\frac{H_1 - H_2}{H_1} = \frac{T_1 - T_2}{T} \quad (40);$$

Здесь знак $=$ имеет место для обратимого цикла, знак $<$ — для цикла необратимого.

Выражение (40) можно написать в таком виде:

$$1 - \frac{H_2}{H_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

откуда следует, что

$$\frac{H_2}{H_1} > \frac{T_2}{T_1}.$$

Переставим в этом выражении средние и крайние члены:

$$\frac{H_2}{T_2} > \frac{H_1}{T_1},$$

откуда можно получить

$$\frac{H_1}{T_1} - \frac{H_2}{T_2} < 0.$$

Здесь первый член содержит величины, относящиеся к нагревателю, второй — относящиеся к холодильнику. Знак — перед вторым членом указывает на то, что количество теплоты не берется от холодильника, а отдается ему; если же вообще условимся теплоту, которая берется от данного источника теплоты, считать положительной, а которое ему отдается — отрицательной, то последнее выражение можно написать в более обобщенном виде:

$$\frac{H_1}{T_1} + \frac{H_2}{T_2} = 0,$$

при чем в этом новом выражении мы считаем отрицательным или H_1 или H_2 , смотря по тому, который из двух источников теплоты в данном опыте играет роль холодильника.

Представим себе теперь, что работающее тело в данном цикле приходит в соприкосновение не с двумя только источниками теплоты, а с

несколькими; тогда в левой части последнего выражения будет стоять столько членов, сколько различных источников теплоты участвуют в цикле:

$$\frac{H_1}{T_1} + \frac{H_2}{T_2} + \frac{H_3}{T_3} + \dots < 0.$$

или, в сокращенном виде

$$\Sigma \frac{H}{T} < 0.$$

Из членов этой суммы одни положительны, другие отрицательны, смотря по тому, является ли данный источник теплоты нагревателем или холодильником. Буква T в каждом члене есть пограничному абсолютная температура источника теплоты.

При непрерывном изменении состояния работающего тела, можно представить себе, что оно приходит постепенно в соприкосновение с непрерывным рядом источников теплоты с непрерывно изменяющейся температурой; при этом каждый из источников дает телу или берет от него бесконечно малое количество теплоты dH . Тогда в последнем выражении сумма превращается в интеграл. Таким образом мы приходим к выражению второго закона термодинамики, более обобщенному, чем формула (40) для всякого цикла должно существовать соотношение:

$$\int \frac{dH}{T} < 0 \quad (61).$$

Здесь пограничному знак = относится к обратимым циклам, знак < — к необратимым.

ЭНТРОПИЯ

Заставим некоторое тело совершать цикл (под телом мы будем в дальнейшем разуметь или отдельно взятое тело, или систему тел). Для этого переведем тело из некоторого начального состояния, которое мы обозначим цифрой 1, в некоторое другое состояние 2; чтобы цикл был закончен, необходимо далее снова перевести тело из состояния 2 в 1. При этом переход от 1 к 2 может происходить через один ряд промежуточных состояний (например, ABC на рис. 75), или, как говорят, одним путем, переход от 2 к 1 — через другой ряд промежуточных состояний, другим путем (например, CDA на рис. 75). Тогда интеграл, входящий в формулу (61), мы можем разбить на два слагаемых.

$$(I) \int_1^2 \frac{dH}{T} + (II) \int_2^1 \frac{dH}{T} < 0 \quad (61');$$

здесь знаки (I) и (II) указывают, что первый интеграл берется по первому пути, второй — по второму; пределы интегралов 1 и 2 соответствуют начальному и конечному состояниям, между которыми данный интеграл берется.

Рассмотрим сначала случай обратимого цикла. Для этого в последнем выражении мы должны взять знак $=$. Перенесем, кроме того, второй интеграл в правую часть равенства:

$$(I) \int_1^2 \frac{dH}{T} = -(II) \int_2^1 \frac{dH}{T}.$$

Так как рассматриваемый цикл обратим, то изменение состояния на пути (II) мы можем провести в обратном порядке, т.е. не от 2 к 1, а от 1 к 2; для этого мы должны переставить пределы второго интеграла, а от этого самый интеграл должен переменить знак:

$$(I) \int_1^2 \frac{dH}{T} = (II) \int_1^2 \frac{dH}{T}.$$

Последнее равенство показывает, что, каким бы обратимым путем мы ни переходили из состояния 1 в состояние 2, величина интеграла

$$\int_{-1}^2 \frac{dH}{T}$$

не зависит от пути, т.е. не зависит от того, через какие промежуточные состояния проходит данное тело, а зависит исключительно от начального и конечного состояний тела. Это значит, что рассматриваемый интеграл представляет собой изменение некоторой величины, зависящей только от состояния тела, или, как говорится, функции состояния, которая изменяется при изменении состояния данного тела. Эта функция состояния, изменение которой при обратимых процессах выражается интегралом

$$\int_{-T}^* \frac{dH}{T},$$

носит название энтропии; мы будем обозначать ее буквой η . В каждом состоянии тело имеет совершенно определенную величину энтропии, так же, как оно имеет определенную температуру, объем, энергию и т.д. Если обозначим величину энтропии в состояниях 1 и 2 соответственно через η_1 и η_2 , то по определению энтропии следует написать:

$$\eta_1 - \eta_2 = \int_{-1}^2 \frac{dH}{T} \quad (62).$$

При этом, как и раньше, необходимо помнить, что изменение состояния 1–2 происходит обратимым способом.

Представим себе теперь, что рассматриваемый цикл необратим, и пусть необратимость его происходит от необратимости пути I, тогда как путь II попрежнему остается обратимым. Тогда в выражении (61') мы должны взять знак $<$, и после перенесения второго интеграла в первую часть неравенство преобразуется такой вид:

$$(I) \int_{-1}^2 \frac{dH}{T} < -(II) \int_{-2}^1 \frac{dH}{T}.$$

Так как второй интеграл мы попрежнему считаем соответствующим обратимому процессу, то мы можем, как и в предыдущем случае, переставить его пределы и переменить знак:

$$(I) \int_{-1}^2 \frac{dH}{T} < (II) \int_{-1}^2 \frac{dH}{T}.$$

Это выражение показывает, что рассматриваемый интеграл, взятый по необратимому пути, всегда меньше, чем взятый по обратимому пути. Так как последний равен изменению энтропии между данными двумя состояниями, то полученное неравенство можно написать так:

$$\int_{-1}^2 \frac{dH}{T} < \eta_2 - \eta_1;$$

в отличие от формулы (62), это последнее неравенство относится исключительно к необратимым процессам. Если объединить обе формулы в одну, мы можем написать

$$\eta_2 - \eta_1 = \int_{-1}^2 \frac{dH}{T} \quad (63).$$

Это выражение показывает, что изменение энтропии при обратимых процессах равно рассматриваемому интегралу, при необратимых—больше последнего. При этом, так как энтропия зависит исключительно от состояния

тела, то изменение энтропии $\eta_2 - \eta_1$ в обоих случаях одинаково, и знак $<$ зависит от того, что при необратимых процессах интеграл

$$\int_1^2 \frac{dH}{T}$$

меньше, чем изменение энтропии в данном процессе.

Формула (63) есть новое выражение второго закона термодинамики. Так как энтропия зависит от состояния тела, то всевозможные явления природы, изменяя состояние тела, изменяют вместе с тем и его энтропию; поэтому второй закон термодинамики в виде формулы (63) представляет собой закон чрезвычайно общий, приложимый ко всевозможным явлениям природы.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Величину энтропии данного тела нельзя измерить непосредственно на опыте, но можно ее вычислить, пользуясь формулой (63). Эта формула дает величину не энтропии, а разность энтропий в двух состояниях тела, если мы вычисляем входящий в нее интеграл для обратимого изменения состояния; абсолютная же величина энтропии во втором состоянии η_2 вычисляется по получающейся при этом условии формуле

$$\eta_2 = \int_1^2 \frac{dH}{T} + \eta_1,$$

если энтропия в первом состоянии η_1 нам известна.

Разность энтропий в двух состояниях особенно легко вычисляется в тех случаях, когда обратимый переход из одного состояния в другое происходит при постоянной температуре; тогда формула (63) приобретает такой вид:

$$\eta_2 - \eta_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 dH = -\frac{H}{T},$$

где H — полное количество теплоты, полученное телом при переходе из состояния 1 в 2. Последняя формула приложима для вычисления изменения энтропии при обратимом плавлении тел, испарении, превращении из одной кристаллической формы в другую и т. д.; во всех этих случаях T представляет собой абсолютную температуру данного изменения состояния, H — скрытую теплоту этого изменения.

Так как формула (63) дает нам только разность энтропий, то ясно, что абсолютная величина энтропии должна выражаться неопределенным интегралом

$$\eta = \int \frac{dH}{T} \quad (64).$$

Величина произвольной постоянной при вычислении этого интеграла не получается из формулы (63). Для вычисления этой произвольной постоянной имеется только указание в так называемой теореме Нернста, согласно которой, при абсолютном нуле, энтропия всякой «конденсированной системы», т. е. системы тел, не содержащей газообразной фазы, должно равняться 0. Эта теорема ведет к многочисленным следствиям, подтверждаемым на опыте.

ЭНТРОПИЯ ГАЗА

Для примера вычислим по формуле (64) энтропию идеального газа. По формулам (14) и (18) мы можем написать для газа

$$dH = c_v dT + \frac{1}{J} pdv,$$

и тогда выражение энтропии получает вид

$$\eta = \int \frac{c_v dT + \frac{1}{R} pdv}{T} ,$$

Для идеального газа

$$pv = RT ,$$

откуда

$$T = \frac{pv}{R}$$

и

$$dT = \frac{pdv + vdp}{R} .$$

Подставим T и dT в выражение для η , при чем помножим числитель и знаменатель на R :

$$\eta = \int \frac{c_v (pdv + vdp)}{pv} - \frac{R}{J} pdv .$$

По формуле (16) мы имеем

$$\frac{R}{J} = c_p - c_v ,$$

откуда получается выражение для η после раскрытия скобок

$$\eta = \int \frac{c_v pdv + c_v vdp + c_p pdv - c_v pdv}{pv} ,$$

или, после приведения подобных членов,

$$\eta = \int \frac{c_v vdp + c_p pdv}{pv} .$$

Это последнее выражение можно написать так:

$$\eta = \int \left(c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} \right) .$$

Так как для идеального газа c_p и c_v постоянны, их можно вынести за знак интеграла, и тогда получается

$$\eta = c_v \int \frac{dp}{p} + c_p \int \frac{dv}{v} = c_v \lg p + c_p \lg v + C ,$$

где C —произвольная постоянная. Последнее выражение энтропии идеального газа можно написать иначе:

$$\eta = \lg \left(p^{c_v} \cdot v^{c_p} \right) + C \quad (65).$$

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ АДИАБАТНЫХ ПРОЦЕССАХ

Применим второй закон термодинамики в формуле (63) к адиабатным процессам. Последние характеризуются тем, что для них

$$dH = 0;$$

следовательно, интеграл в формуле (63) обращается в нуль, и самая формула приобретает такой вид:

$$\tau_2 - \tau_1 > 0 \quad (66).$$

Таким образом, если адиабатный процесс обратим, то сопровождающее его изменение энтропии равно 0, т.е. энтропия во время адиабатного обратимого процесса не изменяется.

Напишем условие неизменности энтропии для идеального газа. Тогда по формуле (65) можно написать:

$$\lg (p^{c_v} \cdot v^{c_p}) = \lg A,$$

где A —постоянная величина, откуда

$$p^{c_v} \cdot v^{c_p} = A.$$

Извлечем из обеих частей этого равенства корень степени c_v ; обозначив, как и раньше,

$$\frac{c_p}{c_v} = k;$$

получаем:

$$p v^k = \sqrt[c_v]{A}.$$

Так как A и c_v —постоянные числа, то правая часть равенства постоянна, а, следовательно, и левая постоянна; мы получили таким образом известное уже нам уравнение Пуассона, т.е. уравнение адиабаты идеального газа (19). Следовательно, обратимый процесс, в течение которого энтропия не изменяется, есть действительно процесс адиабатный.

Рассмотрим теперь необратимый адиабатный процесс. В этом случае в выражении (66) мы должны взять знак $>$. Это значит, что

$$\tau_2 > \tau_1,$$

или энтропия в конечном состоянии всегда больше, чем в начальном. Таким образом мы приходим к закону, что при всяком адиабатном необратимом процессе энтропия всегда увеличивается. Так как процессы, в действительности происходящие в природе, всегда необратимы, то отсюда следует, что во всякой адиабатной системе, вообще в в каждой системе, разобщенной от окружающих тел, при всех происходящих в ней процессах энтропия всегда возрастает.

Этот последний закон указывает на важное значение энтропии в термодинамических вопросах: мы можем предсказать направление того или другого процесса в разобщенной от внешних тел системе, так как все процессы идут всегда в том направлении, при котором энтропия увеличивается; зная величину энтропии в различных состояниях системы, тем самым мы можем предсказать и направление данного процесса.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ РАСШИРЕНИИ ГАЗА

Представим себе сосуд, внутри которого отделен перегородкою некоторый объем v_1 , содержащий идеальный газ. Если мы откроем отверстие в перегородке, газ выйдет из отверстия и заполнит равномерно весь сосуд, объем которого обозначим через v_2 . Если сосуд окружен не проводящими теплоту стенками, то расширение газа происходит адиабатно. Мы можем доказать, что расширение газа при данных условиях сопровождается увеличением энтропии.

Рассматриваемый нами процесс необратим, так как каждое промежуточное состояние газа, выходящего из открытого отверстия в перегородке, не является состоянием равновесия. Кроме того, заметим, что в рассматриваемом опыте расширяющийся газ не совершает работы, а поэтому он не охлаждается, т.-е. процесс его адиабатного расширения происходит в данном случае при постоянной температуре.

Так как данный процесс необратим, то в формуле (63) к нему относится знак $>$, и поэтому формула (63) не позволяет нам вычислить изменение энтропии при расширении газа. Для вычисления энтропии мы должны придумать обратимый процесс, переводящий газ из того же начального состояния с объемом v_1 в то же конечное состояние с объемом v_2 ; для этого процесса изменение энтропии можно вычислить по формуле (63), так как для обратимого процесса в формуле берется знак $-$; но так как изменение энтропии не зависит от характера процесса, а зависит только от начального и конечного состояний, то, будучи вычислено для воображаемого обратимого процесса, оно оказывается таким же и для действительного необратимого процесса между теми же состояниями.

Чтобы заставить газ расширяться от объема v_1 до объема v_2 обратимым путем, необходимо, чтобы в каждый момент давление газа в сосуде было равно внешнему давлению, т.-е. чтобы состояние газа в каждый момент было состоянием равновесия. Для этого необходимо заставить газ расширяться в цилиндре, изображенном на рис. 76; сбрасывая песок со столика T на полки P , мы заставляем газ расширяться обратимым образом. Однако, расширение газа на рис. 76 сопровождается работой поднятия поршня; поэтому, если газ расширяется адиабатно, он должен охлаждаться, и при объеме v_2 он будет иметь меньшую температуру, чем при объеме v_1 , тогда как в действительном процессе расширения без затраты работы газ должен иметь при объеме v_2 ту же температуру, что и при v_1 . Поэтому, если мы желаем, чтобы воображаемый обратимый процесс приводил газ к тому же конечному состоянию, этот процесс должен быть не адиабатным, а изотермическим, т.-е. мы должны поставить цилиндр, изображенный на рис. 76, на нагреватель данной постоянной температуры T , как мы это делали в цикле Карно. Изменение энтропии при таком изотермическом процессе мы вычисляем по формуле (63):

$$\eta_2 - \eta_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 dH = \frac{H}{T}.$$

Здесь T —постоянная температура, при которой находится газ, как в воображаемом обратимом, так и в действительно необратимом процессе; H —количество теплоты, которое поглощено газом при его обратимом расширении. Так как при постоянной температуре газа его энергия не изменилась, то, совершенно так же, как мы имеем это в цикле Карно, теплота H пошла исключительно на работу расширения газа W и равна этой работе, деленной на механический эквивалент теплоты J :

$$H = \frac{1}{J} W,$$

или по формуле (13''');

$$H = \frac{1}{J} RT \lg \frac{v_2}{v_1}.$$

Отсюда искомое изменение энтропии:

$$\eta_2 - \eta_1 = \frac{1}{J} R \lg \frac{v_2}{v_1} \quad (67).$$

Так как J и R — положительные числа, а $v_2 > v_1$, то $\eta_2 - \eta_1$ положительно, т.е. при адиабатном расширении газа энтропия действительно возросла. Выражение (67) легко получить из равенства (65), применяя последнее к воображаемому обратному изотермическому процессу.

Приведенное вычисление показывает, каким образом вообще мы можем вычислять изменение энтропии при всяких необратимых адиабатных процессах: мы находим воображаемый обратимый процесс между теми же начальными и конечными состояниями и вычисляем изменение энтропии по формуле (63), беря в ней знак $-$; найденное изменение энтропии равно искомому.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТРОПИИ ПРИ ДИФФУЗИИ РАСТВОРА

Пусть мы имеем раствор объема v_1 . Прильем к нему сверху слой чистого растворителя так, чтобы общий объем сделался равным v_2 . Тогда будет происходить диффузия растворенного тела, пока последнее не займет всего объема v_2 . Адиабатная диффузия представляет собой необратимый процесс, аналогичный адиабатному расширению газа в предыдущем примере. Для вычисления изменения энтропии при этом процессе заменяем его обратимым процессом, для чего разделяем раствор объема v_1 от слоя чистого растворителя полупроницаемым поршнем, как показано на рис. 123, так, чтобы внешнее давление на поршень уравновешивало осмотическое давление. Чтобы осуществить обратимое расширение растворенного вещества, помещаем на поршень столик с песком, как на рис. 76, и производим изотермическое поднятие поршня действием осмотического давления совершенно так же, как это имело место в предыдущем примере. Изменение энтропии вычисляется по той же формуле, как и в предыдущем случае, так как осмотическое давление подчиняется тому же закону (12) или (58), как и давление газа, а потому и работа изотермической диффузии выразится той же формулой (13'''). Отсюда изменение энтропии при действительной адиабатной диффузии должна выразиться той же формулой (67). В случае раствора отношение объемов v_1 и v_2 можно заменить обратным отношением концентраций c_1 и c_2 , и тогда изменение энтропии при диффузии выражается так:

$$\eta_2 - \eta_1 = \frac{1}{J} R \lg \frac{c_1}{c_2}.$$

Так как окончательная концентрация раствора меньше первоначальной,

$$c_2 < c_1,$$

то и в этом случае энтропия возрастает.

ЭНТРОПИЯ И РАВНОВЕСИЕ

Всякая механическая система достигает своего равновесия, когда ее потенциальная энергия имеет наименьшее значение. Пример этого был уже указан на рис. 59. Пусть мы имеем изолированную от внешних тел систему, и пусть в ней происходят какие угодно процессы. Так как

в изолированной системе все процессы адиабатны, то энтропия системы все время возрастает. Когда все процессы в системе остановятся, и наступит равновесие, остановится и возрастание энтропии, следовательно, в момент равновесия энтропия имеет наибольшее возможное значение. Таким образом, равновесие в какой угодно изолированной от внешних тел системе определяется максимумом ее энтропии.

Понятно, что чем данная система ближе к состоянию равновесия, тем больше ее энтропия. Отсюда вытекает физический смысл энтропии: энтропия системы есть мера близости ее к состоянию равновесия, если система изолирована от внешних тел. Какие процессы при этом в системе происходят, является совершенно безразличным, так как формула (63), служащая основанием для данного определения энтропии, приложима ко всем явлениям природы.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

PL 53 C.

5665

85

Nov
16

