

О. Д. ХВОЛЬСОН

КУРС  
ФИЗИКИ

ТОМ ТРЕТИЙ

1923

Р · С · Ф · С · Р

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

БЕРЛИН

В.

М.











О. Д. ХВОЛЬСОН  
ПРОФЕССОР ПЕТРОГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

---

# КУРС ФИЗИКИ

В ПЯТИ ТОМАХ

## СОДЕРЖАНИЕ:

Введение. — Механика. — Некоторые измерительные приборы и способы измерения. — Учение о газах, жидкостях и твердых телах. — Учение о звуке (акустика). Учение о лучистой энергии. — Учение о теплоте. — Учение о магнитных и электрических явлениях. — Учение о магнитных и электрических явлениях (вторая половина).

---

Р. С. Ф. С. Р.  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
БЕРЛИН 1923



55  
ХЗ1  
06  
ЖТ

О. Д. ХВОЛЬСОН  
ПРОФЕССОР ПЕТРОГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

---

# КУРС ФИЗИКИ

ТОМ ТРЕТИЙ

Учение о теплоте.

ИЗДАНИЕ ПЯТОЕ

БИБЛИОТЕКА  
ПЕТРОГРАДСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

Библиотека  
ВИТЕВСКОГО ПЕДАГОГИЧЕСКОГО  
ИНСТИТУТА

---

Р. С. Ф. С. Р.  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
БЕРЛИН 1923

ВЫПУЩЕНО  
В НАЧАЛО

8035  
5508  
16576



53 + 536

22.3 + 22.36

X 31

Alle Rechte, einschließlich  
des Uebersetzungsrechtes,  
vorbehalten

Copyright 1923 by Z. J.  
Grsechin Verlag, Berlin

Напечатано Государствен-  
ным Издательством по  
договору с Издательством  
З. И. Гржебина



## Из предисловия к четвертому изданию.

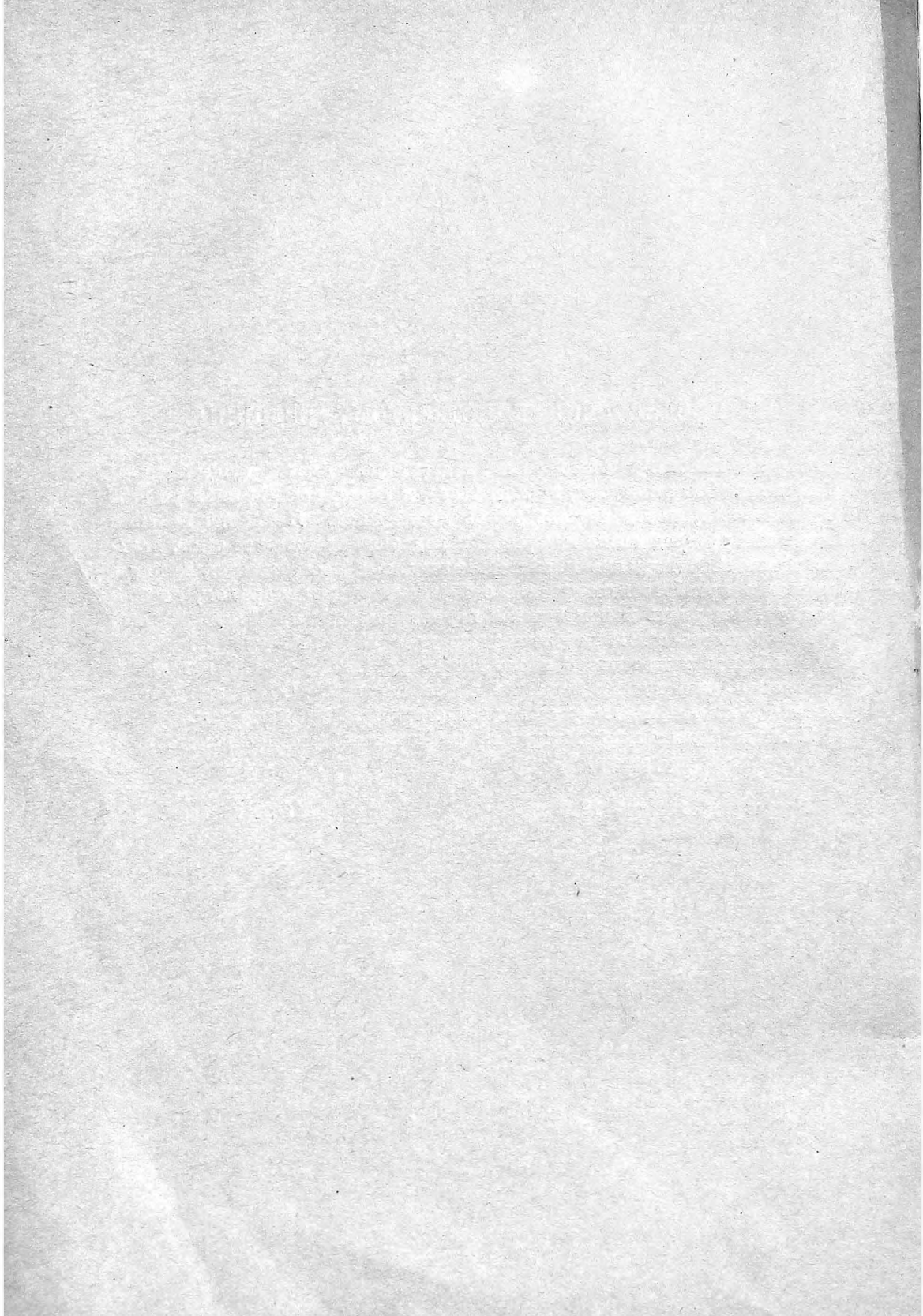
Первая половина этого тома подверглась весьма существенным изменениям. Это относится, прежде всего, к главе, посвященной учению о теплоемкости, почти сплошь вновь написанной. Я вполне изменил общее в ней распределение материала и подробно изложил те замечательные, новые теоретические и экспериментальные исследования, которые совершенно преобразовали учение о теплоемкости; я старался, по возможности, исчерпать накопившийся научный материал.

По обстоятельствам переживаемого времени я был лишен возможности добавить желательное число новых рисунков; только в главе о теплоемкости помещено небольшое число таковых. Объем этого тома увеличился на три листа сравнительно с предыдущим изданием.

Я много обязан моей дочери, В. О. Хвольсон, усердно помогавшей мне при чтении корректур.

Петроград, Январь 1919 г.

О. Хвольсон.





# ГЛАВА ПЕРВАЯ.

## Введение.

§ 1. Тепловая энергия. В т. I мы познакомились с понятием об энергии; мы видели, что энергия проявляется в различных формах, которые разделяются на две группы. К первой группе относятся различные формы энергии кинетической, существенным признаком которой представляется движение вещества; вторую группу составляют разнообразные формы энергии потенциальной, количественно определяемой в зависимости от расположения вещества. Мы указали на возможность несуществования потенциальной энергии, все случаи которой, может быть, сведутся когда-нибудь к пока еще неизвестным формам энергии кинетической. В предыдущих двух томах нами были рассмотрены следующие формы энергии:

1) Кинетическая энергия движущегося тела; она измеряется живую силою

$$J = \frac{1}{2} \sum m v^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

тела, где  $m$  масса,  $v$  скорость тех частей, на которые мы мысленно разделяем тело. Точнее мы напишем

$$J = \frac{1}{2} \int v^2 dm \quad \dots \dots \dots (2)$$

где интегрирование распространено на все элементы  $dm$  массы тела.

2) Потенциальная энергия масс, притягивающихся по закону Ньютона. Она измеряется разностью  $W_0 - W$ , где  $W_0$  наибольшее значение, которого может достигнуть потенциал двух масс друг на друга при крайнем, физически возможном их сближении,  $W$  значение того же потенциала при данном расположении масс. В случае одной системы материальных точек, величина  $W$  представляет потенциал системы самой на себя.

3) Лучистая энергия (т. II), которая представляется энергией особого рода движения, распространяющегося в эфире.

4) Энергия упруго измененного тела. Некоторые частные случаи этой формы энергии были нами указаны в т. I.

Теперь мы приступаем к изучению энергии тепловой, которую мы считаем за кинетическую энергию движения частиц, молекул, а может быть и электронов. Запас  $Q$  тепловой энергии выражается формулою (1)

$$Q = \frac{1}{2} \sum m v^2 \quad \dots \dots \dots (3)$$

если за единицу тепловой энергии принять ту, которая в абсолютной системе единиц вообще принимается за единицу какого бы то ни было рода энергии, т. е. ту, которая эквивалентна единице работы (т. I). Такую единицу мы будем называть механической единицею тепловой энергии или просто теплоты. В формуле (3) под  $m$  следует подразумевать массы всех тех мельчайших частиц тела, которые в данный момент движутся со скоростями  $v$ , вообще неодинаковыми. Современное учение о сложном составе молекул не только химических соединений, но и простого вещества в твердом, жидком и газообразном (с немногими исключениями) состояниях, заставляет нас считать то движение, живую силу (1) которого измеряется запас тепловой энергии в теле, состоящим из движения молекул, а может быть нескольких связанных между собою молекул, движущихся, как одно целое, и из внутреннего „интрамолекулярного“ движения составных частей молекулы, движущихся без разрыва той связи, которая называется химическим сродством и соединяет их в одно целое. Впрочем, мы должны считать весьма вероятным, что при непрерывных столкновениях частиц между собою, как следствие их движения, должно весьма часто происходить раздробление сложных частиц и молекул на их составные части. Допущение таких раздроблений играет важную роль в теории некоторых физических явлений, и мы с ним встретимся, напр., при изложении современного учения об электролизе (разложение вещества, введенного в замкнутую электрическую цепь).

Тепловая энергия есть энергия движения неправильного, беспорядочного; это движение представляет крайнюю противоположность движению данного тела (системы молекул), как целого, при котором скорости всех частиц тесно связаны между собою; в кинематике доказывается, что в каждый данный момент скорость  $v$  частицы складывается из скорости  $v_1$  поступательного движения, общего всем частицам, и скорости  $v_2$  вращательного движения с некоторою угловою скоростью  $\omega$  около оси, параллельной направлению скорости  $v_1$ , при чем положение оси и скорость  $\omega$  одинаковы для всех частиц. Существуют и другие случаи правильного, т. е. упорядоченного движения частиц тела, хотя и не движущегося, как целое. В виде примера можно указать на сложное движение струны, дающей, кроме основного, еще ряд добавочных тонов; далее — на аналогичный случай движения звучащего столба воздуха в трубе, на движение пластинки (Хладниевы фигуры), или вообще на движение частиц какой бы то ни было среды при распространении в ней звуковых колебаний; наконец, сюда же относятся движения частиц, соответствующие вихревым движениям и т. д.

Тепловое движение — наименее правильное; оно не подвержено, насколько известно, никаким условиям, связывающим величины и направления движения частиц, по крайней мере, если эти частицы не соседние. Не трудно понять, что именно такое движение должно быть наиболее вероятным. Действительно, представим себе систему движущихся частиц, при чем характер движения не обусловлен никакими заданиями. Для каждой частицы все направления движения в данный момент одина-



ково возможны, а потому и одинаково вероятны. В этом случае наиболее вероятным является движение вполне беспорядочное, при котором, если число частиц весьма велико, все направления движения встречаются приблизительно одинаково часто. Бесперывные столкновения частиц между собою должны способствовать установлению такого равномерно-беспорядочного движения. Всякое другое распределение скоростей должно быть менее вероятным, а наименее вероятным является такое распределение скоростей, при котором система движется, как целое. Равномерно-беспорядочное движение устанавливается само собою. Всякое упорядоченное движение вызывается определенными внешними причинами, влияющими на систему частиц. Раз такое движение системы установилось, оно, в силу основных законов механики (инерции), может продолжаться неопределенно долго. Но если существует малейшая причина, мешающая беспрепятственному продолжению упорядоченного движения, то должно обнаружиться стремление к переходу системы от упорядоченного движения к движению равномерно-беспорядочному, как более вероятному. Обратного стремления не существует: равномерно-беспорядочное движение частиц лишь при исключительных условиях может перейти в движение упорядоченное.

Нетрудно было бы провести аналогию с толпой людей, в которой порядок установить трудно, и он легко расстраивается. Упорядоченное движение вызывается исключительными обстоятельствами и легко расстраивается, т. е. имеет стремление к переходу в движение равномерно-беспорядочное, как в наиболее вероятное.

Прилагая сказанное к движению тепловому, которое и есть движение равномерно-беспорядочное, мы получаем следующий весьма важный вывод:

Тепловое движение частиц есть движение наиболее вероятное. Всякое не-тепловое движение материи должно иметь стремление к переходу в движение тепловое. Такой переход вызывается малейшими причинами, расстраивающими не-тепловое, т. е. более или менее упорядоченное движение. Иначе:

Не-тепловая энергия движения материи имеет стремление перейти в энергию тепловую. Такой переход мы наблюдаем при всяком ударе, при трении и т. д. Энергия тепловая лишь при исключительных условиях, так сказать, искусственно, может быть преобразована в не-тепловую энергию движения материи.

Что нужно понимать под „исключительными условиями“, будет выяснено впоследствии (см. термодинамику).

Внутренний строй материи определяется, с одной стороны, интенсивностью теплового движения частиц, с другой — теми еще неразгаданными причинами, которые действуют между частицами и которые получили для наглядности название „сил сцепления.“ Под влиянием этих причин сохраняется некоторое среднее расстояние между частицами тел твердых, и, отчасти, тел жидких. При их отсутствии или достаточной

малости, частицы тел удалились бы друг от друга на расстояния, которые зависели бы только от внешних условий, т. е. наличности свободного пространства, и от ньютоновских сил взаимного кажущегося притяжения между частицами. На допущении отсутствия сил сцепления основана, как мы видели, кинетическая теория идеальных газов (т. I), тепловым движением частиц которых определяются и объясняются их свойства.

Первоначальное представление о теплоте получается на основании особого рода ощущения, вызываемого телами, до которых мы дотрагиваемся, или которые находятся близко от нас. Эти ощущения распределяются по своей интенсивности в непрерывный ряд, идущий как бы от некоторого нуля в обе стороны. Ощущения, соответствующие двум частям этого ряда, качественно различны; они называются ощущениями тепла и холода. Положение нуля зависит от случайного теплового состояния частей нашего тела, воспринимающих ощущения. Параллельно с изменением теплового ощущения, вызываемого материей, наблюдаются изменения разнообразных других ее свойств. Относительно сущности причины, обуславливающей как эти ощущения, так и эти свойства, т. е. относительно природы теплоты, существовали в разное время различные теории. Если не считать мнения отдельных лиц, то можно сказать, что до сороковых годов XIX-го столетия теплота считалась за особое рода вещество, за одно из „невесомых“, от наличного запаса которого в теле зависит тепловое состояние этого последнего. Некоторые подробности из истории возникновения нового учения, рассматривающего теплоту, как форму кинетической энергии, будут указаны в главе, посвященной термодинамике, всецело опирающейся, как мы увидим, на два начала, из которых первое и заключается в том, что теплота есть форма энергии, между тем как некоторый намек на второе начало заключается в том, что выше было сказано о тепловом движении, как наиболее вероятном движении частиц и о стремлении других форм кинетической энергии материи переходить в энергию тепловую.

С изменением запаса тепловой энергии меняются почти все свойства материи, а потому нам приходилось уже в предыдущих двух томах указывать на зависимость большого ряда явлений от теплового состояния материи. В виде примера укажем хотя бы на зависимость поверхностного натяжения жидкостей, скорости звука, коэффициента преломления и т. д. от теплового состояния материи. Большое число сюда относящихся данных было приведено в учении о газах, в особенности в главе, посвященной кинетической теории газов. Выведенное или указанное раньше мы, вообще говоря, в этой части нашего курса повторять не будем, за исключением тех случаев, когда более подробный разбор нам даст возможность обобщить то, что уже было изложено.

Различные отделы учения о теплоте еще теснее между собою связаны, чем отделы других физических учений, хотя бы, напр., учения о лучистой энергии. В особенности это относится к тем отделам, с которых по необходимости приходится начинать изучение тепловых явлений: в главе об измерении температуры, как самой основной из величин, встре-

чающихся в учении о теплоте, мы, между прочим, имеем дело с явлением теплового расширения тел: главу же о тепловом расширении тел неудобно излагать ранее рассмотрения способов измерения температур. Чтобы выйти из этого затруднения, мы предпосылаем обеим главам краткий обзор некоторых понятий и фактов, впрочем, более или менее известных из элементарного курса физики. На некоторые из них уже было указано в начале т. I, и мы неоднократно на них ссылались в т. I и т. II; подробное же их изложение помещено ниже в различных главах этого тома.

**§ 2. Температура.** Ощущение дает нам представление о возможности у одного данного тела различных степеней нагретости, которые мы можем представить себе расположенными в непрерывный ряд. Степень нагретости тела характеризуется термином „температура.“ Сравнение температур двух различных тел на основании ощущения при соприкосновении нашего тела к ним невозможно. Температуры двух различных тел называются одинаковыми, если при взаимном их соприкосновении не меняется их температура, т. е. степень нагретости; при этом предполагается, что тела при соприкосновении не действуют друг на друга химически. В противном случае равенство температур двух тел обнаруживается равенством каждой из них с температурой третьего тела. Из двух тел  $M$  и  $N$ , не действующих химически друг на друга, обладает более высокою температурою то тело, которое при соприкосновении (смешении) тел  $M$  и  $N$  охлаждается. При этом другое тело непременно нагревается, если только соприкосновение тел не вызывает перемены состояния одного из них или обоих. В противном случае одно из двух тел может сохранить свою температуру (напр., если горячее тело поместить в лед при  $0^{\circ}$  или весьма холодное тело в воду при  $0^{\circ}$ ). В этом случае изменение температуры другого тела укажет, которое из них обладало более высокою температурой. Впрочем, бывают случаи, когда смешение тел  $M$  и  $N$  не дает нам ответа на вопрос о том, которое из них было теплее; это те случаи, когда, при смешении, температуры обоих тел уменьшаются (лед и  $NaCl$ ). Смешение тел  $M$  и  $N$  не может вызвать повышения температур обоих тел, если только эти тела не действуют химически друг на друга.

Более глубокое исследование понятия о температуре можно найти в книге Mach'a „Die Principien der Wärmelehre“, Leipzig 1896 (стр. 39 до 57) и в замечательной статье Н. Н. Шиллера „Возникновение и развитие понятия о температуре“, Киев 1899 г.

Впоследствии мы увидим, что существует возможность дать следующее определение понятия о более высокою температуре: тело  $A$  обладает более высокою температурою, чем тело  $B$ , если существует возможность какими бы то ни было манипуляциями перенести теплоту от  $A$  к  $B$  без того, чтобы этот переход сопровождался какими-либо изменениями в других телах.

При достаточно тесном соприкосновении (смешении) двух или нескольких тел всегда само собою устанавливается равенство их температур. В этом заключается один из результатов упомянутого выше стремления к равномерно-беспорядочному движению,



при котором среднее значение живой силы движения частиц, определяющей, как мы предполагаем, температуру, одинаково во всех не очень малых частях системы. Это особенно ясно, когда тела  $M$  и  $N$  по природе одинаковы.

В т. I мы указали на температуру, как на одно из понятий, встречающихся в физике, которые не могут называться величинами, и потому не могут быть измерены. В непрерывном ряду температур мы можем только отметить определенные точки или реперы (французское слово, часто употребляемое на русском языке, напр., нашими геодезистами); это дает нам возможность построить шкалу температур и при ее помощи измерять температурные интервалы. Обычными реперами служат температуры таяния льда ( $0^{\circ}\text{C}$ ) и кипения воды ( $100^{\circ}\text{C}$ ) при внешнем давлении в 760 мм. ртутного столба. Но кроме этих двух основных, ныне установлено еще большое число других репер, лежащих выше  $100^{\circ}$  и ниже  $0^{\circ}$ . Соответствующие температуры относятся к водородной шкале, о которой будет сказано ниже. Сюда относятся точки плавления (или затвердевания) и точки кипения различных веществ, которые могут быть получены в весьма чистом виде. Reichsanstalt в Шарлоттенбурге принимает с 1916 г. следующие числа. Выше  $100^{\circ}$  точки плавления  $\text{Cd } 320,9^{\circ}$ ,  $\text{Zn } 419,4^{\circ}$ ,  $\text{Sb } 630^{\circ}$ ,  $\text{Ag } 960,5^{\circ}$ ,  $\text{Au } 1063^{\circ}$ ,  $\text{Cu } 1083^{\circ}$ ,  $\text{Pd } 1557^{\circ}$ ,  $\text{Pt } 1764^{\circ}$ . Важнейшие реперы отмечены жирным шрифтом. Далее точки кипения серы

$$t = 444,7 + 0,0091(p - 760) - 0,00004(t - 760)^2,$$

где  $p$  давление в мм. ртутного столба; нафталина

$$t = 217,96 + 0,058(p - 760);$$

бензофенона

$$t = 305,9 + 0,063(p - 760).$$

Ниже  $0^{\circ}$ . Точка плавления ртути —  $38,89^{\circ}$ ; точка кипения  $\text{CO}_2$  (сублимация)

$$t = -78,52 + 0,01595(p - 760) - 0,000011(p - 760)^2;$$

кислорода

$$t = -183,0 + 0,01258(p - 760) - 0,0000079(p - 760)^2.$$

Burgess (1913) дает числа, мало отличающиеся от приведенных. Кроме указанных, Reichsanstalt принимает еще точку превращения  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  при  $32,38^{\circ}$ . Дело в том, что Richards и его сотрудники Churchill, Wells и Wrede указали целый ряд постоянных температур, которые могут служить основными реперами. Это „точки превращения“ некоторых полиморфных веществ из одного состояния (формы) в другое. Сюда относятся, напр., еще точки превращения  $\text{NaBr}$  при  $50^{\circ},67$ ,  $\text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  при  $58^{\circ},089$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  при  $19,85^{\circ}$ ,  $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  при  $61,0^{\circ}$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  при  $73,4^{\circ}$ ,  $\text{BaO}_2\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  при  $77,9^{\circ}$  и др. В указателе литературы мы приводим некоторые дальнейшие работы.

Richards и Churchill (Zeitschr. f. Phys. Chem. 26 p. 690, 1898, 28 p. 313, 1899), затем Richards и Wells (ibid. 56 p. 348, 1906) и Richards и Wrede (ibid. 61 p. 313, 1907) указали еще ряд таких постоян-

ных температур, которые могут служить постоянными точками в шкале температур. Они соответствуют тем инвариантным состояниям системы тел, о которых будет сказано впоследствии. Особенный интерес представляет уже упомянутая „точка превращения“ соли  $Na_2SO_4 + 10H_2O$ , которая, по измерениям Richards'a, находится при  $32^{\circ},383$  водородной шкалы (см. ниже).

Всякое так называемое „измерение температуры“ есть в сущности определение, по шкале, интервала или расстояния измеряемой температуры от одной из репёр. Шкала сама состоит из ряда репёр, распределенных внутри температурного интервала, ограниченного двумя главными репёрами, а также в обе стороны от них, вне этого интервала. Установив репёры определенным образом, мы называем температурный интервал между двумя соседними репёрами одним градусом.

Весьма существенным является вопрос о способе распределения репёр, совокупность которых составляет термометрическую шкалу. Строго научный, т.е. рациональный метод построения такой шкалы, был указан W. Thomson'ом (Lord Kelvin); с этою шкалою, которая получила название абсолютной Томсоновской шкалы температур; мы познакомимся впоследствии. Теперь нам важно лишь запомнить, во-первых, что рациональная шкала температур существует, и, во-вторых, что шкалу водородного термометра в широких пределах можно считать за тождественную с абсолютною шкалою Томсона.

В следующей главе мы увидим, что существует возможность практически осуществить или построить температурную шкалу, исходя из тех законов лучеиспускания, которые были подробно рассмотрены в т. II.

Напомним, как получаются температурные, промежуточные и внешние репёры, т.е. как строится температурная шкала так называемого водородного термометра, оставляя пока в стороне вопрос о практическом выполнении этой задачи. О водородном термометре уже было упомянуто в т. I.

Обозначим через  $V_1$  объём данного количества водорода при температуре тающего льда и произвольном давлении  $p$ , и через  $V_2$  объём того же газа под тем же давлением  $p$  при температуре паров воды, кипящей под давлением 760 мм. Пусть  $N$  число равных температурных интервалов, на которые мы желаем разделить весь интервал между теми главными репёрами, которым соответствуют объёмы  $V_1$  и  $V_2$ . Разделим разность  $V_2 - V_1$  на  $N$  равных частей и примем за один градус то изменение температуры, которое увеличивает взятый объём водорода при неизменном давлении  $p$  на одну такую часть. Если объём  $V$  водорода равен

$$V = V_1 + t \frac{V_2 - V_1}{N} \dots \dots \dots (4)$$

то мы можем принять, что его температура на  $t$  градусов выше (если  $t > 0$ ) или ниже (при  $t < 0$ ) температуры таяния льда.

В шкале Цельзия  $N = 100$ ,  $V_1$  и  $V_2$  соответствуют температурам, условно принимаемым равным  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ . Отличие шкал Реомюра ( $R$ )

и Фаренгейта ( $F$ ) от шкалы Цельзия известно из элементарного курса физики. Шкала W. Thomson'a обозначается буквою К (Kelvin).

Вместо того, чтобы наблюдать об'ем данного количества водорода при постоянном давлении  $p$ , предпочитают, по некоторым причинам, наблюдать изменяющееся с температурою давление  $p$  при постоянном об'еме  $V$ . Пусть  $p_1$  и  $p_2$  давления водорода при двух главных репер'ах; если

$$p = p_1 + t \frac{p_2 - p_1}{N} \dots \dots \dots (4, a)$$

то температура на  $t$  градусов выше или ниже температуры таяния льда.

Итак, равные приращения об'ема или давления водорода дают нам возможность отметить температурные репер'ы и таким образом построить шкалу температур.

Международная Комиссия Мер и Весов 3 (15) октября 1887 г. в Париже еще точнее установила принцип определения нормальной температурной шкалы, а именно: начальное давление  $p_1$  водорода должно равняться давлению ртутного столба в 1 м. вышины (1,3158 атмосферы) и самое наблюдение должно вестись соответственно формуле (4, a), т. е. при постоянном об'еме, а не соответственно формуле (4).

Приборы, служащие для измерения температур, называются термометрами. Они будут рассмотрены в следующей главе.

Большой интерес представляет вопрос о возможности введения понятия о температуре пустоты. E. Wiedemann (Wied. Ann. 34 p. 448, 1888) первый указал на возможность такого расширения понятия о температуре. Решение вопроса дал Planck (1897—1901), который ввел новую величину — температуру лучистой энергии. Он рассмотрел случай стационарного состояния лучистой энергии в пустоте, полагая, что все лучи прямолинейно поляризованы и монохроматичны. Он показал, что за абсолютную температуру  $T$  такой пустоты следует принять величину, определяемую равенством

$$\frac{1}{T} = \frac{k}{nh} \lg \frac{hn^2}{c^2 K} \dots \dots \dots (4, b)$$

Здесь  $n$  число колебаний для данных лучей,  $c$  скорость света,  $K$  напряжение лучистой энергии,  $k$  и  $h$  две мировые постоянныя, из которых  $k$  имеет размер (эрг: градус),  $h$  размер (работа  $\times$  время). В системе сантиметр-грамм-секунда-градус Цельзия Planck находит

$$\left. \begin{aligned} h &= 6,548 \cdot 10^{-27} \text{ эрг. сек.} \\ k &= 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{градус}} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4, c)$$

Основываясь на этих двух постоянных, на скорости света и на постоянной всемирного притяжения, Planck построил „естественную“ систему единиц, не зависящую от размеров или свойств каких-либо тел (эталон длины) или веществ (вода).



До сих пор мы предполагали, что каждая построенная нами шкала температур может служить для измерения температуры всех тел. Существует, однако, возможность поступить и иначе, а именно построить для всякого тела (вещества) свою особенную, только для него пригодную шкалу температур, которые называются приведенными температурами. Исходною точкою служит при этом критическая температура (т. I) данного вещества, которая принимается равною единице. Пусть она равна  $T_c$  по абсолютной шкале; тогда приведенная температура  $m$ , соответствующая абсолютной температуре  $T$ , равна

$$m = \frac{T}{T_c} \dots \dots \dots (4, d)$$

Когда температуры различных веществ одинаковы в обычном смысле слова, их приведенные температуры совершенно различны. В гл. XIII мы увидим, какое значение имеют эти приведенные температуры.

§ 3. Температурные коэффициенты. С изменением температуры тела (материи) меняются, вообще говоря, все его свойства; иначе говоря, всевозможные физические свойства, с которыми мы имеем дело, суть функции температуры  $t$ . Но температура еще не определяет состояния тела, которое, как мы видели (т. I), вообще характеризуется двумя величинами. Положим, что одна из них есть температура  $t$ ; другую обозначим через  $x$ . Пусть  $z$  некоторая физическая величина, которая есть функция состояния (т. I), т. е. меняется с изменением состояния тела. В общем случае имеем

$$z = f(t, x) \dots \dots \dots (5)$$

Допустим, что  $t$  меняется, между тем как  $x$  остается неизменным, и пусть  $z_0, z_1$  и  $z_2$  частные значения, соответствующие  $t = 0^0, t_1^0$  и  $t_2^0$ , так что

$$z_0 = f(0, x), \quad z_1 = f(t_1, x), \quad z_2 = f(t_2, x);$$

полагаем  $t_2 > t_1$ . В этом случае величина

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{z_2 - z_1}{t_2 - t_1} \dots \dots \dots (6)$$

т. е. отношение среднего изменения величины  $z$  при повышении температуры на  $1^0$  в интервале между  $t_1^0$  и  $t_2^0$  к значению величины при  $0^0$ , называется средним температурным коэффициентом величины  $z$ , между температурами  $t_1^0$  и  $t_2^0$  при  $x = \text{Const.}$  Условие  $x = \text{Const.}$  на практике весьма часто сводится к условию  $p = \text{Const.}$ , т. е. мы наблюдаем влияние температуры на вещество, находящееся под постоянным давлением. Бывают и исключения, в особенности для газообразных тел, в которых роль величины  $x$  может играть, напр., объем  $v$ .

Полагая  $t_1 = 0^0$  и  $t_2 = t^0$ , получаем средний температурный коэффициент между  $0^0$  и  $t^0$

$$\alpha_{0,t} = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{z - z_0}{t} \dots \dots \dots (7)$$

Полагая в (6)  $t_1 = t$  и  $t_2 = t + \Delta t$ ,  $z_1 = z$  и  $z_2 = z + \Delta z$ , имеем средний температурный коэффициент между температурами  $t$  и  $t + \Delta t$ , равный

$$\frac{1}{z_0} \frac{\Delta z}{\Delta t};$$

предел этой величины, т. е.

$$\alpha = \frac{1}{z_0} \left( \frac{dz}{dt} \right)_{x=\text{Const.}} \dots \dots \dots (7, a)$$

называется температурным коэффициентом величины  $z$  при температуре  $t$  и при условии  $x = \text{Const.}$  Когда не может быть сомнения насчет того, какая величина  $x$  остается постоянной при изменении температуры, пишут просто

$$z = \frac{1}{z_0} \frac{dz}{dt} \dots \dots \dots (8)$$

Понятно, что в общем случае

$$\alpha = \varphi(t, x) \dots \dots \dots (8, a)$$

т. е. что  $\alpha$  зависит от температуры  $t$  и от величины  $x$ , или что  $\alpha$  также есть некоторая функция состояния.

Если  $\alpha$  от  $t$  не зависит, то (8) дает  $z = \alpha t z_0 + C$ . Но  $z = z_0$  при  $t = 0$ , след.,  $C = z_0$  и потому

$$z = z_0(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (9)$$

Если  $z$ , как функция от  $t$ , может быть представлена в виде ряда

$$z = z_0[1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \dots] \dots \dots \dots (10)$$

где коэффициенты  $A, B, C \dots$  определяются хотя-бы эмпирически, то (8) дает

$$\alpha = A + 2Bt + 3Ct^2 + \dots \dots \dots (11)$$

Наоборот, если температурный коэффициент выражен в виде ряда

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \dots \dots \dots (12)$$

то вытекающее из (8) выражение для  $dz$  дает приращение  $z_2 - z_1$  величины  $z$  при переходе от  $t_1^0$  к  $t_2^0$  в виде

$$z_2 - z_1 = z_0 \int_{t_1}^{t_2} \alpha dt = z_0 \left[ \alpha_0(t_2 - t_1) + \frac{\alpha_1}{1}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{\alpha_2}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \dots \right] \quad (13)$$

Если  $t_1 = 0$ ,  $t_2 = t$ , то  $z_1 = z_0$ , и для  $z = z_2$  имеем

$$z = z_0 \left( 1 + \alpha t + \frac{1}{2} \alpha_1 t^2 + \frac{1}{3} \alpha_2 t^3 + \dots \right) \dots \dots \dots (14)$$

что вытекает и непосредственно из сравнения (10) и (11). Само собою разумеется, что температурные коэффициенты, в общем случае, как функции температуры, сами обладают определенными температурными коэффициентами. Вместо величины (8), рассматривают иногда величину

$$\alpha' = \frac{1}{z} \frac{dz}{dt} \dots \dots \dots (15)$$

Обратимся к некоторым частным случаям.

I. Пусть  $z = l$ , где  $l$  один из линейных размеров тела и пусть  $x = p$ , так что изменение температуры происходит при постоянном внешнем давлении; величина

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt} \dots \dots \dots (16)$$

называется линейным коэффициентом расширения („теплового“ прибавляется только в редких случаях, когда возможно недоразумение) тела или вещества, из которого тело состоит. При  $\alpha = \text{Const.}$  имеем, согласно (9),

$$l = l_0(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (17)$$

II. Пусть  $z = v$ , т. е. объему данного количества вещества и пусть опять  $x = p$ . Величина

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt} \dots \dots \dots (18)$$

называется, для краткости, коэффициентом расширения вещества (напр. воды, ртути, меди). При  $\alpha = \text{Const.}$  имеем

$$v = v_0(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (19)$$

Если (16) обозначить через  $\alpha_l$ , (18) через  $\alpha_v$ , то, как известно из элементарного курса физики, для изотропных тел приблизительно

$$\alpha_v = 3\alpha_l \dots \dots \dots (20)$$

Выводя величину  $\alpha$  по формуле (16) или (18), мы за величину  $x$ , которая при изменении температуры должна оставаться постоянною, приняли давление  $p$ . Вообще говоря, это имеет существенное значение только для газообразных тел.

III. Пусть  $z = p$ , т. е. давлению, под которым тело находится. Тогда величина

$$\alpha = \frac{1}{p_0} \frac{dp}{dt} \dots \dots \dots (21)$$

есть температурный коэффициент давления, зависящий, конечно, от выбора той величины  $x$ , которая при изменении температуры должна оставаться постоянною. Величина (21) имеет особый интерес для газообразных тел, когда за  $x$  принят объем  $v$ , т. е. когда нагревание газа происходит при постоянном объеме.

Для газообразных тел введем, вместо (18) и (21), символические обозначения

$$\left. \begin{aligned} \alpha_v &= \frac{1}{v_0} \left( \frac{dv}{dt} \right)_p \\ \alpha_p &= \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (22)$$

где буква, поставленная внизу под второю скобкою, обозначает ту величину, которая при нагревании остается постоянною. Величину  $\alpha_p$  весьма неудачно иногда называют коэффициентом расширения газа при

постоянном объеме; точное название должно быть: температурный коэффициент давления при постоянном объеме. Условно мы можем его короче назвать температурным коэффициентом давления.

Для идеальных газов, строго следующих законам Бойля и Гей-Люссака, имеем

$$\alpha_v = \alpha_p \dots \dots \dots (23)$$

Действительно, мы видели (т. I), что уравнение состояния таких газов определяется равенством  $p v = R T = R(273 + t)$ , где  $R$  для данного количества данного газа величина постоянная. Это уравнение дает

$$v_0 = \frac{273 R}{p} \quad \text{и} \quad p_0 = \frac{273 R}{v},$$

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{R}{p} \quad \text{и} \quad \left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v}.$$

Подставляя эти величины в (22), мы находим, что

$$\alpha_v = \alpha_p = \frac{1}{273} \dots \dots \dots (24)$$

Выбрав водород за тело, которое должно послужить нам для построения температурной шкалы, мы принимаем, что в определенных пределах, а именно при не очень больших давлениях, водород почти обладает свойствами идеального газа. Для него  $\alpha_p$  действительно почти постоянное число, но оно больше  $\alpha_v$  (для других газов  $\alpha_v > \alpha_p$ ) и мы видели, выше, что Международная Комиссия Мер и Весов определила, чтобы построение нормальной температурной шкалы производилось путем наблюдения изменения давления водорода, нагреваемого при постоянном объеме. Это и соответствует специальному предположению, что для водорода именно  $\alpha_p = \text{Const.}$

**§ 4. Некоторые предварительные сведения.** Единица количества теплоты, т. е. единица тепловой энергии, может быть выбрана различно. На стр. 2 мы уже упомянули о механической единице теплоты, эквивалентной единице работы и соответствующей приращению живой силы движения частиц тела на одну единицу. Таким образом, напр., эрг, мегаэрг и джоуль суть единицы количества теплоты (т. I). Если количество теплоты  $Q$  выражено в механических единицах и  $R$  работа, эквивалентная тепловой энергии  $Q$ , то мы имеем численное равенство

$$Q = R \dots \dots \dots (25)$$

Если  $Q$  выражено в других единицах, то

$$Q = A R = \frac{1}{E} R \dots \dots \dots (26)$$

где  $E$  механический эквивалент теплоты,  $A$  — термический эквивалент работы. Не входя пока ни в какие подробности, мы назовем малой калорией то количество теплоты, которое нагревает один грамм чистой воды от  $0^\circ$  до  $1^\circ$ . При разборе вопроса о теплоемкости воды мы дадим более точное определение этой величины. Большая калория содер-



жит 1000 малых калорий. Мы считаем излишним вводить два термина: теплоемкость и удельная теплота. Мы будем говорить о теплоемкости определенного тела или определенной совокупности разнородных тел, нагреваемых, как одно целое, и о теплоемкости определенного вещества, которая и называется иногда удельною теплотою и которая равна теплоемкости тела, состоящего из этого вещества и обладающего единицею массы.

Если для нагревания тела от  $t_1^0$  до  $t_2^0$  требуется  $Q$  единиц тепла, то величина

$$c = \frac{Q}{t_2 - t_1} \dots \dots \dots (27)$$

называется среднею теплоемкостью тела в промежутке между температурами  $t_1^0$  и  $t_2^0$ . Полагая  $t_1 = t$ ,  $t_2 = t + \Delta t$  и вставляя  $\Delta Q$  вместо  $Q$ , имеем в пределе

$$c = \frac{dQ}{dt} \dots \dots \dots (28)$$

$$dQ = c dt \dots \dots \dots (28, a)$$

$c$  называется теплоемкостью тела при температуре  $t$ .

Чтобы нагреть тело от  $t_1^0$  до  $t_2^0$ , требуется количество теплоты

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c dt \dots \dots \dots (29)$$

Если  $C$  теплоемкость однородного тела,  $p$  его вес,  $c$  теплоемкость вещества, из которого оно состоит, то

$$C = cp \dots \dots \dots (29, a)$$

Если тело сложное и величины  $p_i$  и  $c_i$  относятся к одной из его однородных частей, то

$$C = \sum p_i c_i \dots \dots \dots (30)$$

Количество тепла  $Q$ , потребное для нагревания тела, а, след., и теплоемкость тела, зависят от тех условий, при которых происходит нагревание. Одно указание на повышение температуры, напр., от  $t^0$  до  $(t + 1)^0$ , еще не определяет собою того изменения состояния, которому тело подверглось, ибо, как мы видели, состояние тела определяется двумя величинами, из которых одна может быть температура  $t$ , а другая — какая-нибудь величина  $x$ , могущая меняться независимо от  $t$ . Количество тепла  $Q$  зависит от изменений величин  $t$  и  $x$ , а потому и теплоемкость зависит от того, как при нагревании меняется  $x$ . В частных случаях мы можем иметь  $x = p$  или  $x = v$ . Теплоемкости, соответствующие случаям  $p = \text{Const.}$  и  $v = \text{Const.}$ , т. е. теплоемкость  $c_p$  при постоянном давлении и теплоемкость  $c_v$  при постоянном объеме, представляют еще более частные случаи. Когда говорят о теплоемкостях твердых и жидких тел, то почти всегда имеют в виду величину  $c_p$ .

С некоторыми свойствами теплоемкостей  $c_p$  и  $c_v$  для газов мы уже познакомимся в т. I. Между прочим, там была выведена формула

$c_p - c_v = AR$ , и была введена величина  $\gamma = c_p : c_v$ , встречающаяся, напр., в формуле для скорости звука в газах (т. II).

Понятие о скрытой теплоте плавления и испарения (или кипения) известно из начального курса физики.

Переход тел из твердого состояния в жидкое сопровождается иногда внезапным изменением объема, так что данное весовое количество вещества обладает при одной и той же температуре (температуре плавления) в твердом и жидком состояниях неодинаковыми объемами. В этом отношении особенно замечательны лед и вода; последняя при замерзании расширяется. Если через  $v_n$  и  $v_v$  обозначить объемы одного и того же весового количества льда и воды при  $0^\circ$ , то, по новейшим исследованиям,

$$\left. \begin{aligned} v_v &= 0,9167 v_n \\ v_n &= 1,0909 v_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (31)$$

Расширение при замерзании составляет, следовательно, около 9,1%.

Теплота, как форма энергии, может получиться только на счет уже существующего запаса другой формы энергии и, с своей стороны, может исчезнуть, только перейдя в другую форму энергии. При этом тело, теряющее часть своего запаса тепловой энергии, совершает некоторую работу. Термин „источник тепла“ является не вполне установившимся. Строго говоря, источниками тепла могут быть только запасы другой энергии, напр., энергии движения, химической, электростатической (заряд) и т. д. Принято, однако, иногда называть источниками теплоты те явления, которые сопровождают переход другой формы энергии в энергию тепловую или которые такому переходу способствуют. Таким образом, принято называть источниками теплоты горение, трение, удар и т. д., хотя истинные источники суть в первом случае химическая энергия, во втором и третьем — энергия движения тел, трущихся или соударяющихся, или, по крайней мере, одного из них. Лучистая энергия также может быть источником тепловой энергии, а именно, когда поверхность тела способна поглощать падающую на нее лучистую энергию. Переход лучистой энергии в тепловую был рассмотрен нами в учении о лучистой энергии (т. II, гл. 2). Обратный переход тепловой энергии в лучистую будет нами рассмотрен ниже. В явлениях превращения разных форм энергии в энергию тепловую и обратно играет важную роль то стремление к переходу от упорядоченного движения частиц вещества к равномерно-беспорядочному, о котором было сказано выше. Ей не противоречит стремление тепловой энергии переходить в энергию лучистую, ибо конечным результатом такого перехода представляется равномерное распределение всей энергии, существующей в доступной нашему наблюдению вселенной, по всем частям последней.

Считаем не лишним напомнить, что мы, ради соблюдения строгой точности и последовательности, совсем не вводим термина „лучистая теплота“; последняя есть не что иное, как инфракрасная лучистая энергия, изученная нами в т. II, где ее место. Нельзя не пожалеть, что даже в некоторых новейших курсах физики встречается глава „о лучистой те-

плоте“ в той части курса, которая посвящена учению о теплоте. Об этом вопросе мы уже говорили достаточно подробно в т. II.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

- Warburg.* Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 1.  
*Richards и Churchill.* Ztschr. f. phys. Chemie 26 p. 690, 1890.  
*Richards и Wells.* Ztschr. f. phys. Chemie 43 p. 465, 1903; 56 p. 348, 1906.  
*Richards и Wrede.* Ztschr. f. phys. Chemie 61 p. 313, 1907.  
*Crafts.* (Нафталин.) Bull. Soc. Chimie, Paris 39 p. 196, 277, 1883; Journ. chim. phys. 11 p. 429, 1913.  
*Callendar.* Phil. Mag. (5) 48 p. 519, 1899.  
*Waidner и Burgess.* Bull. Bur. of Stand., Reprint N° 143, 1914.  
*Meissner.* (S.) Wied. Ann. (4), 39 p. 1230, 1912.  
*Henning.* (От 0° до —193°.) Wied. Ann. (4) 43 p. 282, 1914.  
*Day и Sosmann.* Journ. de phys. (2) 5 p. 899, 1912.  
*Burgess.* Phys. Ztschr. 1913, p. 152 (см. p. 156); Journ. chim. phys. 11 p. 529, 1913; Chem. News 107 p. 169, 1913.

## ГЛАВА ВТОРАЯ.

### Термометрия.

**§ 1. Задача термометрии.** В предыдущей главе мы познакомились о понятиями о температуре и о шкале температур. Мы упомянули, что существует вполне рациональная шкала *W. Thompson'a*, которую можно назвать абсолютною, и что от нее лишь незаметно отличается нормальная шкала водородного термометра, с устройством которого мы познакомимся ниже. Мы увидим, что устройство водородного термометра настолько сложно, что им можно пользоваться лишь в исключительных случаях. Для обыкновенного измерения температур необходимо иметь более удобные и простые приборы, дающие возможность определить в каждом данном случае ту температуру, которую указывал бы водородный термометр, если бы существовала возможность воспользоваться им при данных обстоятельствах.

Задача термометрии и заключается в устройстве приборов (термометров), которые могут служить для этой цели, в тщательном и всестороннем изучении свойств этих приборов и в определении тех условий, которые необходимо соблюдать, пользуясь ими, и тех способов вычислений, которые дают возможность перейти от непосредственных показаний прибора к показаниям водородного термометра, или, как говорят, ввести поправки к отсчетам, непосредственно произведенным на приборе. Устройство термометров основано на следующем. Положим, что *S* кака-либо физическая величина, которая при заданных добавочных условиях является некоторою функциею температуры *T*, так что можно по-

$$S = f(T) \dots \dots \dots (1)$$

Допустим, что существует возможность измерить величину  $S$  при различных температурных условиях, и пусть  $S_0$  и  $S_{100}$  ее численные значения при  $0^\circ$  и  $100^\circ$ . Положим, что при температуре  $T$ , которую мы желаем определить, наша величина имеет значение  $S$ , и пусть

$$S = S_0 + t \frac{S_{100} - S_0}{100} \dots \dots \dots (2)$$

Тогда мы назовем величину  $t$  температурю, показываемой термометром, устройство которого основано на наблюдении величины  $S$  при данных условиях. Полагая  $t = 0, 1, 2, 3 \dots \dots 99, 100$ , мы получаем температурную шкалу, которая при  $0^\circ$  и  $100^\circ$  совпадает со шкалой нормальной. Остальные же точки шкалы (реперы, стр. 6) не совпадают с точками шкалы нормальной, т. е. температура

$$t = 100 \frac{S - S_0}{S_{100} - S_0} \dots \dots \dots (3)$$

отсчитанная на нашем приборе, не совпадает с истинною температурю  $T$ , которую укавал бы при тех же условиях водородный термометр на основании формул

$$p = p_0 + T \frac{p_{100} - p_0}{100} \dots \dots \dots (4)$$

$$T = 100 \frac{p - p_0}{p_{100} - p_0}, \dots \dots \dots (5)$$

где  $p_0$ ,  $p_{100}$  и  $p$  давление при постоянном объеме данного количества водорода при  $0^\circ$ ,  $100^\circ$  и при измеряемой температуре. Величина

$$\eta = T - t \dots \dots \dots (6)$$

составляет поправку, т. е. величину, которую следует прибавить к показаниям термометра, чтобы найти истинную температуру  $T$  по нормальной шкале, тождественной, в пределах ошибок наблюдений ( $0^\circ,001$ ), со шкалою абсолютною. Поправка  $\eta = 0$  при  $0^\circ$  и при  $100^\circ$ ; она, вообще говоря, достигает наибольшего значения при некоторой температуре, лежащей между  $40^\circ$  и  $60^\circ$ .

Если  $S$  есть линейная функция истинной температуры  $T$ , то поправка  $\eta = 0$  при всех температурах. Но величина  $S$ , которая обладала бы таким свойством, до сих пор еще не найдена. Про упругость водорода, находящегося при постоянном объеме, мы должны сказать, что она весьма мало уклоняется от линейной функции температуры, измеренной по абсолютной шкале Томсона, что и дает нам право считать нормальные температуры  $T$ , вычисленные по формуле (5), тождественными с температурами абсолютной шкалы.

Устраивая термометр, мы можем, по нашему усмотрению, выбрать величину  $S$  и то тело, на котором изменения величины  $S$  будут наблюдаться. Заметим, что  $S$  может быть, напр., длина, объем, давление, плотность, величина изгиба или поворота при изменении геометрической формы тела, электрическое сопротивление, термоэлектродвижущая сила и т. д. Тело



может быть газообразное, жидкое и твердое. Наиболее часто наблюдается изменение объема, при чем за тело (вещество) обыкновенно берут ртуть.

Устройство водородного термометра, как увидим ниже, настолько сложно, что для определения поправок  $\eta = T - t$  нет возможности сравнивать показания каждого изготовляемого хорошего термометра, долженствующего служить для точных наблюдений, с термометром водородным. Вместо этого, сравнивают (компарируют) исследуемый термометр с так называемым нормальным термометром, каковой должен находиться при всякой физической лаборатории. Нормальные термометры суть такие, для которых поправки  $\eta$  с достаточною точностью известны. Существуют два способа получить нормальный термометр и поправки  $\eta$  к нему:

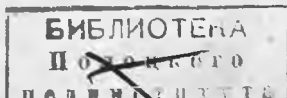
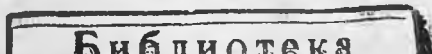
1. Поправки  $\eta$  определены опытом, т. е. путем сравнения показаний нормального термометра с показаниями водородного термометра непосредственно или через ряд (не длинный) промежуточных термометров, из которых первый был сравнен с водородным термометром.

2. Термометр изготовляется по строго определенным правилам, при соблюдении которых мы можем быть уверены, что поправки  $\eta$  будут иметь при различных температурах  $t$  вполне известные значения, раз навсегда определенные. К такого рода нормальным термометрам относятся ртутные термометры, приготовленные из некоторых, строго определенных сортов стекла, напр., из так называемого твердого французского (verre dur) или из иенского стекла 16<sup>III</sup> или 59<sup>III</sup>.

Выбор величины  $S$ , далее тела, на котором наблюдаются изменения этой величины, и, наконец, самого устройства термометра определяется теми специальными целями, для которых прибор назначается, а также тою обстановкою, при которой придется им пользоваться. Термометр, непригодный для одних целей, может быть весьма удобным для других, и наоборот. Одно из свойств, достижение которого почти всегда желательно — это чувствительность термометра, которая сводится к следующим двум свойствам: термометр должен обнаруживать малые изменения температуры (напр., до  $0^{\circ}, 005$ ), и он должен быстро принимать ту температуру, которая при его помощи измеряется. Обзор истории термометрии можно найти в упомянутой выше книге Mach'a: Die Principien der Wärmelehre (стр. 2—38 и 58—64).

§ 2. Газовый термометр. Газовый термометр состоит из стеклянного, фарфорового или металлического резервуара шаровидной или цилиндрической формы, наполненного определенным сухим газом. Этот резервуар может быть помещен в тающий лед ( $0^{\circ}$ ), в пары кипящей воды (около  $100^{\circ}$ ), а также в то пространство или в ту среду, температуру  $t$  которой требуется определить. Смотря по роду газа, мы имеем термометры воздушный, водородный, азотный и т. д. При помощи особого манометра измеряются давления  $p_0$ ,  $p_{100}$  и  $p$  газа при температурах  $0^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$  и  $t^{\circ}$ , при чем объем газа остается почти вполне постоянным.

Преимущества газового термометра заключаются, помимо особых преимуществ водородного термометра, о которых было сказано выше, в той быстроте, с которою расширяются газы при нагревании, а, след., и

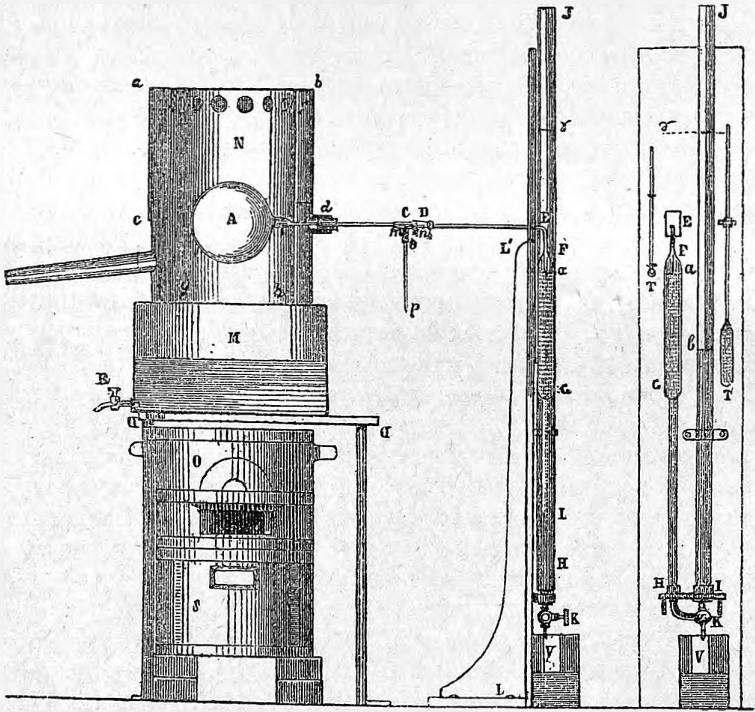


8208  
16576

возрастает их давление, если препятствовать такому расширению. Последнее от 100—400 раз больше расширения твердых тел, в 150 раз больше расширения стекла и в 20 раз больше расширения ртути. Вот почему расширение резервуара при нагревании сравнительно мало влияет на показания термометра. Далее, газовый термометр пригоден от самых низких до самых высоких температур, в особенности, если он наполнен водородом.

Газовый термометр по устройству тождествен с прибором, служа-

Рис. 1.



щим для измерения коэффициентов расширения  $\alpha_v$  и давления  $\alpha_p$ ; этот прибор будет описан в главе третьей. Два коэффициента  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$  определяются, как мы увидим, двумя различными способами: в первом наблюдается расширение газа при почти постоянном давлении; во втором — давление газа при почти постоянном объеме. Оказывается, что и для измерения температур можно пользоваться этим прибором двумя способами. Однако, на практике предпочитают второй способ, т. е. наблюдают изменения давления газа, как сказано выше.

На рис. 1 представлен газовый термометр Regnault. Он состоит из стеклянного резервуара A, соединенного трубкою dE со ртутным манометром, прикрепленным к вертикальной доске, плоскость которой перпендикулярна к плоскости рисунка. Этот манометр изображен отдельно

с правой стороны рисунка. Он состоит из двух параллельных трубок  $EH$  (где  $E$  конец трубки  $dE$  на левом рисунке) и  $JK$ , содержащих ртуть, которая может быть прилита через отверстие  $J$  или выпущена через кран  $K$  в сосуд  $V$ . На трубке  $EH$  находится около  $\alpha$  горизонтальная черта; термометры  $T$  и  $T'$  служат для определения температуры различных частей манометра.

Шар  $A$  наполняется совершенно сухим газом через трубку  $p$ , которая соединена с высушивающим аппаратом и с насосом, служащим для многократного выкачивания и впуска газа в резервуар  $A$ .

Способ наблюдения понятен из предыдущего. Сперва помещают шар в тающий лед и, прибавляя или выливая ртуть, доводят ее в колене  $EH$  до черты  $\alpha$ . Обозначим через  $H$  барометрическое давление, к которому прибавлена или из которого вычтена небольшая разность высот ртути в трубках  $EH$  и  $JK$ , так что  $H$  есть давление газа, когда  $A$  находится в тающем льде. Затем помещают резервуар  $A$  в то пространство, температуру  $x$  которого требуется измерить и, приливая ртуть, вновь приводят уровень ртути к черте  $\alpha$ . Положим, что барометрическое давление в этом случае равно  $H'$ ; разность уровней ртути в трубках  $EH$  и  $JK$ , т. е. вертикальное расстояние между  $\alpha$  и некоторой горизонтальной плоскостью  $\gamma$ , обозначим через  $h$ . Тогда давление  $H_1$ , под которым находится газ при искомой температуре  $x$ , равно  $H_1 = H' + h$ .

Пренебрегая пока всякими поправками и допуская, что газ обладает постоянным температурным коэффициентом  $\alpha_p$ , мы имеем

$$H_1 = H (1 + \alpha_p x) \dots \dots \dots (7)$$

откуда

$$x = \frac{H_1 - H}{H \alpha_p} \dots \dots \dots (8)$$

Это же выражение получается из (4), где  $p_0 = H$ ,  $p = H_1$ ,  $T = x$ , и далее  $p_{100} = p_0(1 + 100\alpha_p)$ ; след.,

$$\frac{p_{100} - p_0}{100} p_0 \alpha_p = H \alpha_p.$$

Коэффициент  $\alpha_p$  считается для данного газа известным; мы увидим, что он определяется из той же формулы (7), если принять, вместо  $x$ , температуру в  $100^\circ$ , или близкую к ней и нам известную температуру паров кипящей воды, в которых и помещается резервуар  $A$ .

Формула (8) дает лишь весьма грубое приближение к истинной искомой температуре, и при том по трем причинам:

1. Объем резервуара  $A$  меняется при нагревании, так что объем газа не есть величина постоянная.
2. Газ, находящийся в так называемом вредном пространстве  $dEa$ , не подвергается тому же нагреванию, как газ в  $A$ .
3. Коэффициент  $\alpha_p$  нельзя считать постоянным для не-водородного термометра.

Пренебрегая третьим обстоятельством, мы составим уравнение для определения  $x$ . Пусть  $V$  объем сосуда  $A$  и трубки до точки  $d$  при  $0^\circ$ ; у

коэффициент расширения материала, из которого сделан сосуд;  $v$  объем вредного пространства;  $\gamma_1$  коэффициент расширения стекла, из которого сделана часть  $dE\alpha$ ;  $t$  температура вредного пространства в первом опыте (когда резервуар  $A$  во льду),  $t_1$  — во втором. При первом опыте газ занимает объем  $V + v(1 + \gamma_1 t)$ ; если бы весь газ находился при  $0^\circ$ , то он занял бы объем

$$V + v \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \text{ при давлении } \dots H.$$

Во втором опыте объем газа равняется  $V(1 + \gamma x) + v(1 + \gamma_1 t_1)$ ; если бы он весь находился при  $0^\circ$ , то он занимал бы объем

$$V \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha_p x} + v \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} \text{ при давлении } \dots H_1.$$

Два объема при давлениях  $H$  и  $H_1$  относятся к одной и той же температуре  $0^\circ$ , и потому, по закону Бойля:

$$\left[ V + v \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right] H = \left[ V \frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha_p x} + v \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} \right] H_1 \dots \dots \dots (9)$$

Из этой формулы получается искомая температура  $x$ .

Вводя для краткости величину

$$\sigma = \frac{v}{V} \left[ H_1 \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} - H \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right],$$

мы имеем

$$x = \frac{H_1 - H + \sigma}{\alpha_p (H - \sigma) - H_1 \gamma} \dots \dots \dots (10)$$

Если резервуар сделан из стекла, то  $\gamma_1$  в  $\sigma$  равно  $\gamma$ . Формула (10) переходит в (8), если пренебречь вредным пространством  $v$  (тогда  $\sigma = 0$ ) и расширением резервуара  $A$  ( $\gamma = 0$ ). И. Лебедев (1899) произвел в Главной Палате Мер и Весов весьма точное исследование водородного термометра.

При выводе наших формул мы предполагали, что взятый газ следует законам Мариотта и Гей-Люссака. Более точная теория должна обращать внимание на отступления газов от этих законов. С этой теорией мы познакомимся в гл. IX.

Многочисленные изменения в устройстве газового термометра (Rudberg'a, Magnus'a, Resknagel'я, Weinhold'a) имеют ныне уже только исторический интерес. Обращаемся к описанию газового термометра, устроенного и изученного Р. Chappuis в Международном Бюро Мер и Весов около Парижа. Эта классическая работа положила, вместе с работами Guillaume'a, Pernet'a и др., основания термометрии, как точной науки.

Мы начнем описание прибора с манометра, изображенного на рис. 4; этот манометр соединен с резервуаром при помощи тонкой трубочки с. Он содержит в себе соединение барометра с манометром и дает возможность определить упругость газа, находящегося в резервуаре при помощи двух отсчетов, между тем как, пользуясь приборами Regnault и др., прихо-

дится делать четыре отсчета: два для определения высоты ртутного столба в барометре и два для измерения разности высот ртутных столбов в манометре. Прибор Charpiis состоит из четырех трубок *R*, *m*, *m'* и *n*, содержащих ртуть. Средняя часть *P* отдельно изображена на рис. 5. Как видно, трубки *m'* и *n* вполне отделены друг от друга сплошной перегородкою. Трубка *c* проходит через эту перегородку и, след., соединяет газовый резервуар с весьма узким пространством, находящимся в *n* над ртутью. Трубки *m* и *m'* непосредственно соединены между собою тонкой

Рис. 2.

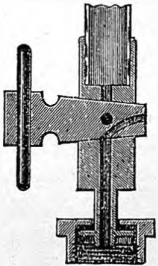


Рис. 3.



Рис. 4.

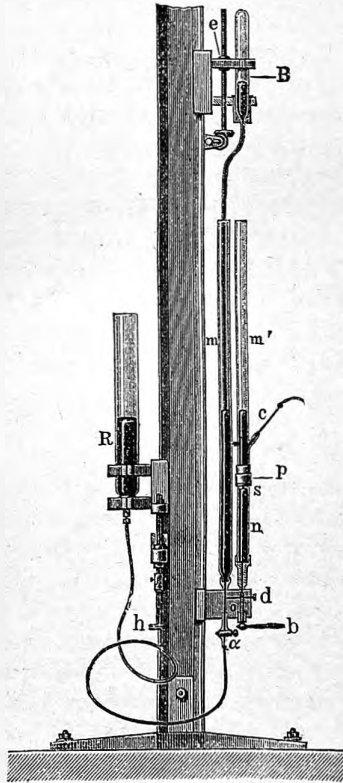
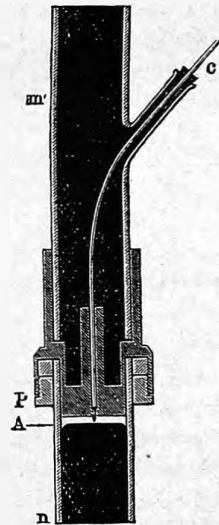


Рис. 5.



трубкой, как показано на рисунке. Трубка *R* соединена с *m*, и, наконец, трубка *n* соединена с *m* и *R* при помощи горизонтальной трубки, находящейся налево от *d*. Краном *a* можно прекратить сообщение между *m* и *R*; кроме того, можно прекратить сообщение между трубкой *n* и трубками *m* и *R* при помощи конического конца винта, если вращать рукоятку *b*.

Трубку *R* можно перемещать вверх и вниз при помощи салазок; закрепив последние, можно придавать трубке *R* малые перемещения, вращая головку винта *h*. К перегородке *P* прикреплено внутри трубки *n* весьма малое острие, видное на рис. 5. В ртуть трубки *m* погружена барометрическая трубка *B*; верхней части *B* находятся два изогнутых



вниз черных крючка, в роде изображенного на рис. 3. Всю трубку *B* можно опускать и поднимать при помощи винта *S* и тем самым доводить уровень ртути в *B* до соприкосновения с острием одного из этих крючков, при чем меняется об'ем пустого пространства над ртутью.

Из этого описания понятно, что *n* и *m* заменяют манометр в приборе Regnault, между тем как *m'* *B* представляет барометр, нижний уровень ртутного столба которого не приходится измерять в трубке *m*. Разность уровней ртути *AB* дает нам сразу упругость газа, находящегося в резервуаре.

Когда температура газа в резервуаре установилась, и желают определить его упругость, то доводят уровень *A* ртути в *n* и до соприкосновения с маленьким острием, поднимая или опуская трубку *R*. Этим достигается крайнее уменьшение вредного пространства. Упомянутое выше изменение объема пустого пространства в *B*, очевидно, служит для проверки того, насколько это пространство действительно лишено следов воздуха. Вертикальные расстояния уровней ртутных столбов измеряются при помощи катетометра (т. I). Резервуар газового термометра Chappuis представляет собою цилиндрический сосуд из иридиевой платины с закругленными концами, длиною в 1,1 метр; внешний диаметр его 36 мм.: толщина стенок 1 мм., емкость более одного литра. К одному концу прикреплена трубочка, длиною в 50 мм., которая при помощи платиновой трубочки в 1 м. длины и 0,7 мм. внутреннего диаметра соединена с манометром. Конец ее с виден на рис. 4 и 5. Об'ем вредного пространства не составляет и 0,001 части емкости резервуара.

Резервуар помещался в горизонтальном положении внутри одного из двух чанов, игравших в то же время роль компараторов, т. е. служивших для непосредственного сравнения газового термометра с определенными ртутными термометрами. По форме, чаны напоминают полуцилиндры с горизонтальными образующими (вроде корыта); стенки у них двойные. Не входя в подробное их описание, заметим, что одним из них пользовались при невысоких температурах. Внутренний чан наполняется водою, как и наружный, при чем вода поддерживается при постоянной температуре. Ртутные термометры помещаются во внутреннем чане, параллельно резервуару. Весь прибор покрывается стеклянною крышкою, через которую можно производить отсчетывания ртутных термометров. При наблюдении ниже 0° внутренний чан наполняется алкоголем, а наружный — охлаждающей смесью.

Второй чан или компаратор (у обоих приборов имеются некоторые общие части) служит для наблюдений в парах кипящей воды. Он также имеет двойные стенки, но закрывается полуцилиндрическою крышкою, в которую вставлены четыре вертикальные трубки, имеющие также двойные стенки. В эти трубки вставляются исследуемые ртутные термометры. Небольшой водяной манометр, приделанный сбоку крышки прибора, служит для определения того небольшого избытка упругости пара над атмосферным давлением, который всегда существует в подобных приборах. Определив высоту барометра на приборе, изображенном на рис. 4 (при

этом трубки *m* и *n* разобщаются вращением рукоятки *b*), мы будем знать упругость пара, а отсюда, пользуясь известными таблицами, и температуру паров. Chappuis производил опыты с водородом, азотом и углекислым газом, наполняя ими резервуар газового термометра. Как увидим далее, Chappuis сравнивал показания трех газовых термометров между собою и с показаниями ртутного термометра из твердого французского стекла (*verre dur*).

Сравнением шкал различных газовых термометров занимался впервые Regnault. Во всех этих шкалах точки  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  совпадают и вопрос заключается в определении разностей показаний для температур промежуточных, или лежащих ниже  $0^{\circ}$  или выше  $100^{\circ}$ . Regnault исследовал этот вопрос в различных направлениях, изучая не только влияние рода газа, но и влияние начального давления, под которым газ находится, напр., при  $0^{\circ}$ , а также сорта стекла, из которого изготовлен резервуар.

Результаты, к которым пришел Regnault, были отчасти изменены несравненно более точными работами Chappuis, метод которого был изложен выше. Он нашел, что шкалы термометров водородного и азотного весьма мало друг от друга отличаются, между тем как углекислый газ дает отступления, значительно превышающие ошибки наблюдений, неизбежные при современных точнейших измерениях, как это видно из нижеследующей таблички:

## Показания термометров, наполненных

водородом:	азотом:	углекислым газом:
$0^{\circ}$	$0^{\circ},000$	$0^{\circ},000$
$20^{\circ}$	$20,009$	$20,043$
$40^{\circ}$	$40,011$	$40,059$
$100^{\circ}$	$100,000$	$100,000$

Если допустить, что азот и углекислый газ следуют формуле Clausius'a, уже упомянутой в т. I (мы возвратимся к ней ниже), то получается следующее продолжение этой таблички:

<i>H</i>	<i>N</i>	<i>CO<sub>2</sub></i>
$200^{\circ}$	$199^{\circ},93$	$199^{\circ},3$
$500^{\circ}$	$499^{\circ},6$	$498^{\circ},4$

Результаты опытов Chappuis заставили Международную Комиссию Мер и Весов остановиться на том определении нормальной шкалы, которое было приведено на стр. 9.

Burgess (1913) дал поправки трех газовых термометров (*He*, *H<sub>2</sub>*, *N<sub>2</sub>*) для температур между  $-250^{\circ} + 1500^{\circ}$ . Приводим некоторые числа ( $p = \text{Const.}$ ).

	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
- 250°	+ 0,02	—	—
- 100°	0,00	+ 0,014	+ 0,07
+ 25°	0,00	+ 0,00	- 0,006
+ 75°	0,00	+ 0,00	- 0,004
+ 200°	0,00	+ 0,002	+ 0,04
+ 450°	0,00	+ 0,01	+ 0,15
+ 1000°	—	+ 0,04	+ 0,70
+ 1500°	—	—	+ 1,3

К газовым термометрам могут быть причислены дифференциальные термоскопы, устройство которых известно из элементарного курса физики. Иногда ими пользуются, чтобы обнаружить малейшую разницу температур в двух пространствах, напр., сосудах, содержащих жидкости, в которые и погружаются два резервуара термометра.

Весьма чувствительный дифференциальный термометр был построен А. Тоерлером. Удобства этого прибора обнаружались при работе М. Тоерлера над определением плотности паров и газов.

**§ 3. Термометры с жидкостями.** Измерение температур при помощи термометров с жидкостями основано на наблюдении объема, занимаемого жидкостью внутри сосуда, состоящего из резервуара и припаянной к нему капиллярной трубки, при чем жидкость наполняет резервуар и часть трубки. Резервуар бывает шаровидный, продолговатый или, в редких случаях, иной формы. Трубка всегда, а резервуар почти всегда, делаются из стекла. Трубка снабжена шкалою, которая нанесена или на самой трубке, или на особой пластинке, заключенной вместе с капиллярной трубкой в другую, более широкую трубку. Как жидкости, употребляются в термометрах ртуть, алкоголь и толуол и лишь в редких случаях другие вещества. Увеличение объема жидкости в термометре обнаруживается тем, что конец жидкого столбика в трубке перемещается вдоль шкалы на линейную величину, которой соответствует некоторый внутренний объем  $\Delta v$ , представляющий видимое или кажущееся расширение жидкости, и показывающий, насколько жидкость при нагревании расширилась более, чем сосуд, в котором она находится. Докажем, что кажущийся коэффициент расширения  $\gamma$  жидкости равен разности между истинным коэффициентом расширения  $\alpha$  жидкости и коэффициентом расширения  $\beta$  оболочки.

Положим, что повышение температуры  $\Delta t$  вызвало увеличение  $\Delta v_2$  емкости той части оболочки, которая занята жидкостью при  $0^\circ$ ; далее, истинное увеличение жидкости пусть будет  $\Delta v_1$  и кажущееся  $\Delta v$ . В таком случае  $\Delta v = \Delta v_1 - \Delta v_2$ . Разделив это равенство на  $v_0 \Delta t$ , где  $v_0$  объем жидкости при  $0^\circ$ , и перейдя к пределу, имеем

$$\frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt} = \frac{1}{v_0} \frac{dv_1}{dt} - \frac{1}{v_0} \frac{dv_2}{dt}$$

На основании формулы (18), стр. 11, первый член есть  $\gamma$ , второй  $\alpha$ , третий  $\beta$ , а потому имеем

$$\gamma = \alpha - \beta \quad . . . . . (11)$$

что и требовалось доказать. Из этого следует, что закон наблюдаемого расширения жидкости есть как бы результат совместного проявления двух законов истинного расширения жидкости и оболочки.

Заметим, что при выводе формулы (41) мы пренебрегли расширением той части трубки, которая успела наполниться жидкостью при нагревании последней от  $0^{\circ}$  до наблюдаемой температуры.

Схема приготовления термометра известна: наполнив резервуар и часть трубки надлежащим количеством жидкости, погружают прибор в тающий лед и в пары кипящей воды, намечают черты  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ , разделяют расстояние между этими чертами на 100 равных линейных частей и продолжают шкалу ниже  $0^{\circ}$  и выше  $100^{\circ}$ . Отсчеты, произведенные по шкале термометра, построенной таким образом, дадут нам, однако, весьма неверные результаты, вследствие целого ряда причин, влияющих на показания прибора и требующих введения соответствующих поправок. Роль этих причин и способы введения поправок в особенности выяснил и разработал Guillaume. Все обстоятельства, вызывающие погрешности в показаниях термометров, можно разбить на пять групп, которые мы и рассмотрим.

I. Геометрические свойства прибора. Объем трубки между чертами  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  должен быть разделен на части одинаковой емкости, не потому, чтобы мы ожидали одинаковые кажущиеся приращения объема жидкости при одинаковых повышениях температуры по нормальной шкале водородного термометра, а потому, что только деление трубки на части одинаковой емкости представляет нечто вполне определенное, когда выбраны жидкость и материал (сорт стекла) оболочки термометра, нечто такое, от которого мы затем уже можем искать вполне определенный переход к нормальной шкале. Разделение расстояния между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  на равные линейные части тогда только соответствует разделению трубки на части одинаковой емкости, когда внутренний канал трубки вполне цилиндричен. Таковым геометрическим свойством трубка, однако, никогда не обладает с математической точностью, а потому необходимо исследовать трубку и определить для каждого деления шкалы термометра его положение на другой, фиктивной шкале, деления которой соответствовали бы одинаковым по емкости частям трубки. Манипуляция, при помощи которой исследуется канал трубки, называется калиброванием.

II. Физические свойства жидкости и оболочки, не зависящие от внешних воздействий на прибор.

1. Волосность влияет на показания термометра, когда диаметр трубки очень мал.

2. Когда жидкость смачивает стенки трубки (алкоголь), то термометр, охлаждаясь, показывает слишком низкие температуры, так как часть жидкости остается на стенках трубки.

3. Если термометр погружен в среду, температура которой непрерывно меняется и должна быть определяема через известные промежутки времени, то в каждый данный момент температура термометра будет

отставать от температуры среды и, след., ее показывать неверно. Величина отставания зависит от теплопроводности оболочки и жидкости, от их массы и от быстроты изменения температуры.

4. Емкость резервуара постепенно уменьшается в течение иногда весьма большого промежутка времени (многие годы) после изготовления (выдутия) шарика. Вследствие этого две основные точки ( $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ ) постепенно перемещаются, а потому и все деления шкалы мало-по-малу меняют свое значение. Объясняется это молекулярными перемещениями, происходящими в стекле в течение долгого времени после того, как стекло, размягченное для выдутия шарика, охладилось. Необходимо как можно чаще определять истинное положение двух основных точек на шкале термометра.

III. Влияние внешних физических причин на показания термометров. Сюда относятся:

1. Влияние изменений температуры. Всякое нагревание и последующее затем охлаждение термометра вызывает временное „принижение“ основных точек вследствие того, что резервуар не скоро принимает тот объем, который соответствует более низкой температуре. Это явление напоминает упругое последствие (т. I), и может быть названо термическим последствием.

2. Влияние внешних давлений на резервуар, повышающих показания термометров. Такое давление производится жидкостью, в которую погружен резервуар термометра, а также воздухом.

3. Влияние силы тяжести на жидкость, вызывающее внутреннее давление на резервуар, понижающее показания термометра. Это влияние зависит от показания термометра, т. е. от длины жидкого, давящего столба, и от его положения; оно наибольшее при вертикальном положении термометра.

IV. Влияние расположения термометра относительно среды, температуру которой требуется определить. Во многих случаях нет возможности погрузить весь термометр в эту среду, или потому, что он в ней не вмещается, или потому, что это лишило бы нас возможности видеть конец жидкого столба и сделать отсчет. Так называемый „выступающий столбик“, находящийся вне исследуемой среды, обладает иной температурой, чем среда; он вследствие этого обыкновенно укорочен, что и влечет за собою необходимость ввести поправку на выступающий столбик.

V. Влияние законов расширения жидкости и оболочки на показания термометра. Необходимо знать поправки, служащие для перевода показаний данного термометра к нормальной шкале термометра водородного. Об этом было уже сказано на стр. 16, и мы видели, какими способами эти поправки могут сделаться известными. Когда выбрана определенная жидкость, то величина поправки для каждого деления шкалы термометра зависит уже только от сорта стекла, из которого приготовлен термометр.

Всего в этом перечне указано 10 причин, влияющих на показания термометров с жидкостями.



§ 4. Термометры ртутные; их изготовление. Преимущества ртути перед другими жидкостями, служащими для наполнения термометров, следующие:

1. Очищение ртути производится сравнительно легко, так что можно быть уверенным, что различные термометры наполняются вполне одинаково жидкостью.

2. Ртуть не смачивает стекла, вследствие чего исчезает одно из десяти приведенных выше обстоятельств, на влияние которого было бы весьма затруднительно ввести соответствующую поправку.

3. Ртуть остается жидкою в сравнительно весьма широких пределах температур.

Трубка для термометра должна быть тщательно выбрана, ибо ее канал должен по возможности меньше отступать от цилиндрической формы. Для изучения геометрических свойств канала вводят в него столбик ртути, длину которого измеряют в различных местах трубки. Выбираются такие трубки, в которых эта длина весьма мало меняется при перемещении ртути от одного конца трубки до другого.

Способ наполнения термометра ртутью понятен из рис. 6; попеременно нагревая и охлаждая резервуар *t*, мы вводим в него ртуть, пока весь воздух не будет из него выгнан. Затем выливают лишнюю ртуть из сосуда *h* и, нагревая стекло под этим сосудом, оттягивают трубку в тонкое острие. Нагрев термометр немного выше той температуры, до которой должна идти его шкала, запаивают трубку, около верхнего конца последней обыкновенно оставляют небольшое вздутие, как видно на рис. 7, на котором представлен готовый термометр, шкала которого нанесена на самом стекле.

При выборе размеров резервуара и диаметра канала трубки пользуются следующими соображениями:

1. Для увеличения чувствительности термометра, в смысле способности обнаруживать малые температурные изменения, следует брать резервуар большой и трубку тонкую.

2. При слишком тонкой трубке задерживается перемещение ртути вследствие внутреннего трения.

3. При большом резервуаре термометра уменьшается чувствительность в смысле способности быстро воспринимать температуру окружающей среды.

4. При большом резервуаре термометр отнимает много тепла от того тела, температуру которого требуется определить, что иногда может повлечь за собою заметное понижение этой температуры.

Смотря по назначению термометра, должны получить перевес те или другие соображения при выборе размеров резервуара и трубки. В хороших французских термометрах емкость резервуара примерно в 60 раз



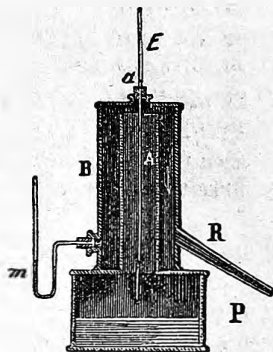
превышает емкость трубки между делениями  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ ; толщина стенок резервуара 0,5—0,7 мм.; длина одного градуса около 6 мм.

Предполагая, что точки  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  должны помещаться на шкале термометра, рассмотрим способы их первоначального определения, которые в то же время суть способы, по которым впоследствии производится определение их нового положения, постепенно изменяющегося (стр. 26, II, 4 и III, 1). Сперва определяется каждый раз положение  $100^{\circ}$ .

I. Определение точки  $100^{\circ}$  на шкале термометра.  $100^{\circ}$  есть температура кипения чистой воды при давлении в 760 мм. ртутного столба, температура которого  $0^{\circ}$ , а, след., плотность ртути 13,59593, при том под широтой  $45^{\circ}$ . Для приведения к другим широтам может служить формула  $g_{\varphi} : g_{45} = 1 - 0,00259 \cos 2\varphi$ . В Петрограде это отношение равно 1,00128, в Москве — 1,000942.

На рис. 8 изображен простой прибор — кипятильник, служащий для определения точки  $100^{\circ}$ . Он состоит из медного сосуда  $P$ , над которым

Рис. 8.



находится широкая трубка  $A$ , окруженная и прикрытая цилиндром  $B$ , до верхней крышки которого трубка  $A$  не доходит. Пары воды, кипящей в  $P$ , поднимаются по  $A$ , опускаются в пространство между  $A$  и  $B$  и выходят через трубку  $R$  наружу. Манометр  $m$  служит для определения избытка давления паров над атмосферным давлением. Термометр вставляется при помощи пробки в отверстие  $a$ , при чем резервуар не должен касаться поверхности воды; в то же время конец ртутного столбика должен весьма мало выступать наружу. После продолжительного кипения воды отмечается положение конца ртутного столба, или делается отсчет, когда положение основной точки проверяется на готовой шкале. Показания барометра и манометра  $m$  определяют упругость паров, по которой узнают их

температуру, пользуясь готовыми таблицами. Конечно, и здесь должны быть введены те поправки на давление, о которых будет сказано ниже.

Более сложными приборами пользуются в учреждениях, занимающихся изготовлением наилучших термометров. Так, в Физико-Техническом Императорском Учреждении в Шарлоттенбурге около Берлина (Reichsanstalt) употребляется прибор, в котором, между прочим, верхняя часть наружного цилиндра сделана из стекла, вследствие чего отсчет может быть сделан в то время, как весь термометр находится в парах воды. Поправка (как мы увидим, всегда сомнительная) на выступающий столбик отпадает. Пары образуются в отдельном кипятильнике, из которого они переводятся в прибор, содержащий воду. Кроме того, принимаются особые меры, чтобы весьма точно определить перевес упругости пара над давлением атмосферы. Pernet, Jaeger и Gumlich подробно описали все детали изготовления „нормальных“, т. е. образцовых термометров в Шарлоттенбурге.

Весьма интересен прибор, который построил Р. Шарруис для Международного Бюро Мер и Весов около Парижа. Этот прибор изображен на рис. 9, 10 и 11: с левой стороны (9) внешний вид прибора, с правой наверху (10) вертикальный разрез верхней части цилиндра *A*; с правой стороны внизу (11) изображен горизонтальный разрез через трубку *B*. Прибор состоит из котелка *C*, в котором вода приводится в кипение. Пары про-

Рис. 9.

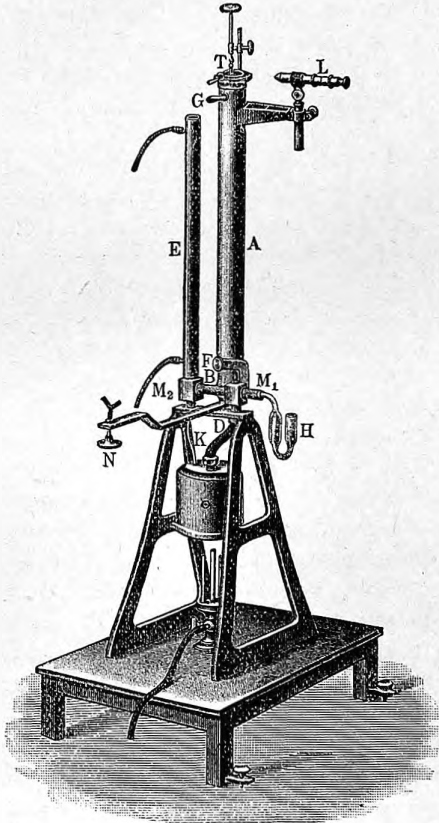


Рис. 10.

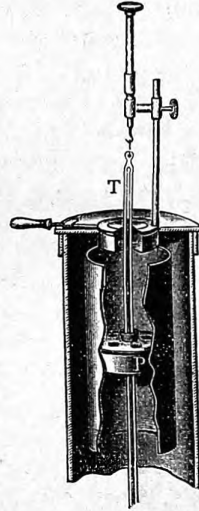
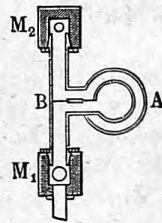


Рис. 11.



ходят через трубку *D* в подшипник *M<sub>1</sub>* (рис. 9 и 11), имеющий форму кубика и соединенный при помощи трубки *B* с таким же подшипником *M<sub>2</sub>*. Трубка *B*, разделенная перегородкою на две части, может вращаться около своей оси между неподвижными подшипниками, как это ясно видно на рис. 11. С трубкой *B* соединена часть *A*, состоящая из цилиндра, имеющего двойные стенки, как показано на рис. 10. Внутреннее пространство соединено с *M<sub>1</sub>*, наружное с *M<sub>2</sub>* (рис. 11): Подшипник *M<sub>2</sub>* соединен с внутренней трубкой холодильника *E*, через внешнюю оболочку которого протекает холодная вода. Сгустившийся пар проводится через трубку *K* ко дну котелка *C*.

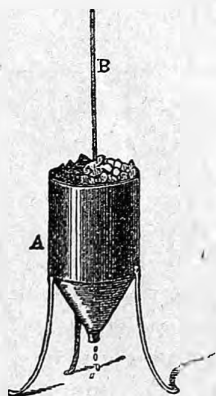
Испытуемый термометр помещается в верхней части цилиндра *A*; он висит на крючечке и проходит через трубку, вставленную в отверстие крышки цилиндра и через направляющую часть *P* (рис. 10). Отсчетывание производится при помощи зрительной трубочки *L*.

Прибором можно пользоваться в двух положениях: одно изображено на рисунке; другое положение получается, если повернуть цилиндр *A* и трубочку *B* около оси последней на  $90^\circ$ . При этом цилиндр *A* примет горизонтальное положение и ляжет на виллообразную подставку *N*. Таким образом можно избежать необходимости вводить поправку на внутреннее давление ртутного столба. Манометр *H* служит для определения избытка упругости паров в  $M_1$  над атмосферным давлением.

Пар проходит по трубке *D* и  $M_1$  и через *B* (рис. 11) во внутреннюю трубку цилиндра *A*; далее он идет через отверстия в *P*, спускается по наружной оболочке цилиндра *A* и через *B* (рис. 11) проходит в  $M_2$ , и, наконец, в *E* сгущается в жидкость. Как сказано, этот же прибор служит и для частых проверок положения верхней основной точки на готовых термометрах.

II. Определение точки  $0^\circ$  на шкале термометра. Положение нижней основной точки определяют, погружая термометр в тающий снег. Тщательное изучение явления термического последствия привело к следующему правилу: определение точки  $0^\circ$  должно быть сделано немедленно после определения точки  $100^\circ$ ; термометр, вынутый из паров кипящей воды, должен быть опущен в тающий лед, как только он успеет охладиться примерно до  $50^\circ$ .

Рис. 12.



На рис. 12 изображен простой прибор, служащий для определения нижней основной точки. Металлический сосуд *A* наполнен снегом или скобленным льдом, который непременно следует облить водой, чтобы между кусочками льда не оставался воздух. Избыток воды, а также вода, образующаяся при таянии льда, вытекает через отверстие, находящееся в нижней части сосуда. Место для термометра получают заранее, втыкая деревянную палочку в лед.

В Шарлоттенбурге (Reichsanstalt) пользуются прибором, состоящим из двух стеклянных колоколов, вставленных один в другой, отверстиями вверх. Оба снабжены трубками для вытекания воды. Внутренний сосуд и промежуток между обоими сосудами наполняются скобленным льдом. Прибор Международного Бюро Мер и Весов имеет подобное же устройство, но в нем промежуток между двумя сосудами весьма узкий и в этом промежутке находится слой воздуха. Лед должен быть по возможности чист и ни в каком случае не должен содержать следов соли.

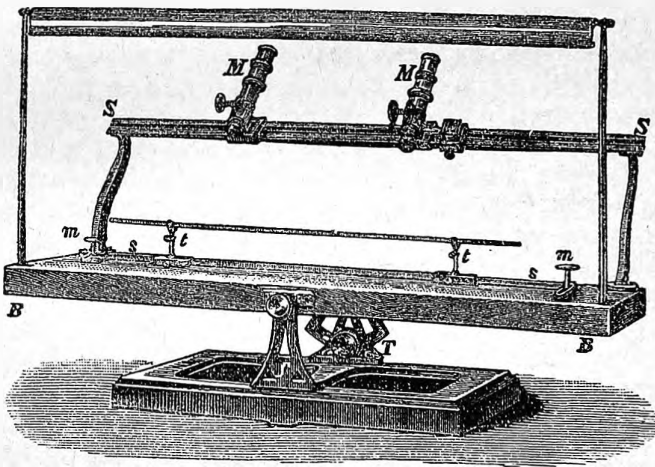
**§ 5. Калибрование термометров.** Изготавливая термометр, следует предварительно выбрать по возможности цилиндрическую трубку, перемещающую в имеющихся длинных трубках ртутный столбик примерно в 70 мм.

длины. Для лучших термометров выбирают такую трубку, в которой длина этого столба не меняется более, чем на 1 мм.

Калибрование (стр. 25) производится на готовых термометрах; калибрование трубки до изготовления термометра и нанесение уже исправленной шкалы не представляет никаких выгод и ныне оставлено. Калибрование термометров, снабженных шкалою из молочного стекла, почти невозможно. То-же самое относится к термометрам, не снабженным на конце маленьким расширением (см. рис. 7, стр. 27) и не содержащим следов воздуха, при полном отсутствии которого невозможно отделить столбика ртути.

На рис. 13 изображен прибор, который в Шарлоттенбурге служил для калибрования. Доска *BB* вращается около горизонтальной оси

Рис. 13.



и может быть наклонена на желаемый угол к горизонту при помощи дуги *T* и закрепляющего винта. Один или два микроскопа *MM* перемещаются вдоль салазок *SS*. Исследуемый термометр кладется на две подставки *tt*, которые могут быть приподняты или опущены и которые прикреплены к бруску *ss*; этот брусок можно немного перемещать и вращать вдоль поверхности доски *BB*. Таким образом можно установить ось термометра параллельно салазкам *SS*, при чем горизонтальная нить окулярного микроскопа, перемещаемого вдоль *SS*, должна совпадать с осью трубки, все деления которой должны быть одинаково отчетливо видны, раз микроскоп установлен на одно из них.

Существует целый ряд различных способов калибрования термометренной трубки, и мы не можем здесь войти в подробное их рассмотрение; ограничиваемся указанием на некоторые простейшие способы, не могущие, впрочем, давать очень точных результатов. Дальнейшие подробности можно найти в сочинениях, посвященных специально лабораторным работам, а также в статьях, указанных в конце этой главы в



обзоре литературы. Простые способы калибрования предложили Gay-Lussac, Rudberg, Hallstroem и Bessel. Наиболее точный способ Bessel'я был разработан Oettingen'ом; важные работы по вопросу о калибровании сделали далее Thiesen, Mareck, Brock, Benoît, Guillaume, Egen, Neumann и др. Мы ограничимся рассмотрением двух способов Gay-Lussac'a.

I. Первый способ Gay-Lussac'a. Достаточно указать на основную идею этого способа, могущего дать лишь общее понятие о геометрических свойствах капиллярного канала. Отделим столбик ртути в несколько сантиметров длины (способа, коим достигается такое отделение, мы не описываем) и будем его передвигать вдоль трубки так, чтобы при каждом новом положении один из его концов занял то положение, которое перед тем было занято его другим концом. Таким образом, вся трубка разделится на равнообъемные части неодинаковой длины. Разделяя эти длины, каждую на определенное число равных частей, получим шкалу, деления которой соответствуют приблизительно одинаковым внутренним объемам. Этим простейшим способом пользовался, напр., Regnault при изготовлении своих термометров.

II. Второй способ Gay-Lussac'a. Формулируем прежде всего точнее задачу, которую требуется решить. Положим, что для данного термометра были определены точка таяния льда и точка кипения воды, и что первая оказалась находящейся у деления  $\alpha_0$  шкалы, вторая — у деления  $100 + \alpha_{100}$ . Идеальная шкала, деления которой мы ищем, начинается у деления  $\alpha_0$  и кончается у деления  $100 + \alpha_{100}$  шкалы термометра и, след., имеет длину  $100 + \alpha_{100} - \alpha_0$  делений этой же шкалы. Объем трубки, соответствующий идеальной шкале, разделяем мысленно на 100 равных частей; соответствующие им 99 черточек, расположенные между делениями  $\alpha_0$  и  $100 + \alpha_{100}$  термометренной шкалы, и составят, вместе с этими двумя конечными делениями, искомую идеальную шкалу. Пусть  $N$  одно из чисел 1, 2, 3, 4, . . . 99. Обозначим через  $(N)$  положение  $N$ -той черты идеальной шкалы на термометренной шкале. В таком случае, вообще

$$(N) = N + \alpha_N \dots \dots \dots (12)$$

Задача и заключается в определении величин  $\alpha_N$ .

Величины  $-\alpha_N$  называются поправками; это те величины, которые следует прибавить к температурам, наблюдаемым по термометренной шкале, чтобы получить температуры по идеальной шкале. Допустим, напр., что 30-ое деление идеальной шкалы приходится на деление 30,12 терм. шкалы; тогда  $\alpha_{30} = +0,12$ ; след., поправка равна  $-0,12$  и наблюдаемая температура в  $30^\circ$  в действительности равна  $30 + (-0,12) = 29,88$ . Если 70-ое деление идеальной шкалы приходится на деление 69,91 терм. шкалы, то  $\alpha_{70} = -0,09$ ; след., поправка равна  $+0,09$ , и наблюдаемая температура  $70^\circ$  должна быть заменена числом  $70 + 0,09 = 70,09$ . Способ Gay-Lussac'a, впрочем, еще раньше предположенный H enner t'ом, заключается в следующем. Отделим ртутный столбик, длина которого

мало отличалась бы от длины  $n$  делений шкалы, где  $n$  содержится целое число  $k$  раз в числе 100, так что

$$kn = 100 \dots \dots \dots (13)$$

Установим столбик последовательно в  $k$  положениях, при которых нижний (ближайший к  $0^\circ$ ) конец находился бы на делениях  $0, n, 2n, 3n \dots \dots (k-2)n, (k-1)n$  шкалы, а верхний близ делений  $n, 2n, 3n, 4n \dots \dots, (k-1)n, kn (= 100)$ , и пусть точные положения верхнего конца находятся на делениях  $n + \delta_1, 2n + \delta_2, 3n + \delta_3, \dots \dots (k-1)n + \delta_{k-1}, 100 + \delta_k$ . Произвольную из величин  $\delta$  обозначим через  $\delta_i$ ; это может быть величина положительная и отрицательная. Допустим, что все искомыя  $\alpha_N$  суть величины малые, и что длина столбика не изменится вовсе, если его передвинуть на величину  $\alpha_N$ , т. е. если его начало устанавливать не на делениях  $0, n, 2n$  и т. д., но на делениях  $\alpha_0, (n) = n + \alpha_n, (2n) = 2n + \alpha_{2n}, (3n) = 3n + \alpha_{3n}$  и т. д., иначе говоря, на нулевом,  $n$ -ом,  $2n$ -ом и т. д. делениях искомой идеальной шкалы.

Из самого способа получения величин  $\delta_i$  явствует, что  $k$  раз взятый объем ртутного столбика заполняет  $100 + \sum \delta_i$  делений термометренной шкалы; но 100 делений этой шкалы (от 0 до 100) равны  $100 + \alpha_0 - \alpha_{100}$  делениям искомой шкалы, а след.,  $k$  раз взятый объем ртутного столбика заполняет  $100 + \alpha_0 - \alpha_{100} + \sum \delta_i$  равнообъемных делений этой искомой шкалы. Отсюда следует, что объем ртутного столбика равен емкости

$$\frac{100 + \alpha_0 - \alpha_{100} + \sum \delta_i}{k}$$

делений искомой шкалы. Введем для краткости обозначение

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_{100} + \sum \delta_i}{k} = \beta \dots \dots \dots (14)$$

Принимая во внимание (13), получим, что объем ртутного столбика равен емкости

$$n + \beta$$

делений искомой шкалы. При  $\beta$  малом можно считать  $\beta$  делений тождественными на обеих шкалах, а отсюда следует, что длина ртутного столбика, во всех его положениях, укороченная (исправленная) на  $\beta$  делений, равна длине  $n$  делений искомой шкалы. Это дает возможность определить положение делений  $(n), (2n), (3n)$  и т. д. искомой шкалы, для которой начало  $(0) = \alpha_0$  и конец  $(kn) = (100) = 100 + \alpha_{100}$ .

Как сказано выше, мы предполагаем, что длина  $n + \delta_1$  столбика в его первом положении не изменится, если мы его начало передвинем от 0 термометренной шкалы к 0 искомой шкалы, т. е. к делению  $\alpha_0$ . Тогда конец столбика придется на делении  $\alpha_0 + n + \delta_1$ , а конец исправленной длины столбика у деления  $\alpha_0 + n + \delta_1 - \beta$ . На основании сказанного выше, здесь и должно находиться  $n$ -тое деление искомой шкалы. Итак

$$\text{а след.} \quad \left. \begin{aligned} (n) &= n + \alpha_0 - \beta + \delta_1 \\ \alpha_n &= \alpha_0 - \beta + \delta_1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (15)$$

что и дает поправку  $-\alpha_n$  для перехода от наблюдаемых  $n^0$  к исправленным  $n^0 - \alpha_n$ .

Длина  $n + \delta_2$  столбика не изменится, если мы начало поместим у  $n$ -того деления искомой шкалы, т. е. у  $(n)$ -того деления данной шкалы. Тогда конец исправленной длины придется на делении  $(n) + n + \delta_2 - \beta$ , с которым и должно совпасть  $2n$ -тое деление искомой шкалы. Итак  $(2n) = (n) + n + \delta_2 - \beta$ ; вставив сюда  $(n)$  из (15), получим

$$\left. \begin{aligned} (2n) &= 2n + \alpha_0 - 2\beta + \delta_1 + \delta_2 \\ \alpha_{2n} &= \alpha_0 - 2\beta + \delta_1 + \delta_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Конец исправленной длины ртутного столбика, начало которого находится при делении  $(2n)$ , будет находиться у деления  $(2n) + n + \delta_3 - \beta$ , с которым должно совпасть  $3n$ -тое деление искомой шкалы. След.,  $(3n) = (2n) + n + \delta_3 - \beta$ . Вставляя сюда (16), имеем

$$\left. \begin{aligned} (3n) &= 3n + \alpha_0 - 3\beta + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \\ \alpha_{3n} &= \alpha_0 - 3\beta + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (17)$$

Легко видеть, как следует идти дальше. Полагая, что  $p$  целое число, получаем общее выражение для положения  $pn$ -того деления искомой шкалы и для величины  $\alpha_{pn}$ :

$$\left. \begin{aligned} (pn) &= pn + \alpha_0 - p\beta + \sum_1^p \delta_i \\ \alpha_{pn} &= \alpha_0 - p\beta + \sum_1^p \delta_i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Таким образом найдена поправка  $-\alpha_{pn}$  для делений  $n$ ,  $2n$ ,  $3n$  и т. д. Полагая в (18)  $p = k$ , имеем

$$(kn) = kn + \alpha_0 - k\beta + \sum \delta_i$$

где  $\sum \delta_i$  без знаков означает, что берется сумма всех  $\delta_i$ . Но  $kn = 100$ , согласно (13); вставляя еще  $\beta$ , см. (14), получаем

$$(100) = 100 + \alpha_{100},$$

как и должно быть. Если поправку к делению  $pn$  термометренной шкалы обозначить через  $\gamma_{pn}$ , то (18) дает

$$\gamma_{pn} = p\beta - \alpha_0 - \sum_1^p \delta_i \dots \dots \dots (18, a)$$

Если термометр показывает  $pn^0$ , то следует записать температуру  $pn + \gamma_{pn}$ .

Вопросом о способе Gay-Lussac'a занимался В. В. Лермантов.

Не вдаемся ни в какие дальнейшие подробности, относящиеся к многократному калиброванию при помощи нескольких ртутных столбиков различной длины ( $k$  различное) или с одним столбиком, при чем одно калибрование начинается, как было сказано, с деления 0, а другие, напр., с делений  $5^0$ ,  $10^0$  и т. д.

Из других способов калибрования представляет интерес по своей сравнительной простоте способ Hallstroem'a. Принцип, на котором он основан, изложен в „Руководстве к практике физических измерений“ Ф. Кольрауша, С.-Петербург 1891, стр. 75 (способ не назван). Способ Rudberg'a описан в учебнике Mueller-Pouillet, 10-ое издание, т. III стр. 16—21, 1907. Когда величина  $\alpha_N$ , см. (12) стр. 32, найдена для ряда различных  $N$ , то эти же величины для промежуточных делений могут быть определены по графическому методу. Для этого чертят координатные оси на листе бумаги, разделенном на квадратные клетки. На оси абсцисс откладывают деления  $N$  шкалы термометра; на оси ординат — величины  $\alpha_N$  для удобства в удесятеренном масштабе против масштаба делений  $N$ . Соединив полученные таким образом точки плавною кривою, мы можем допустить, что ее ординаты дадут нам величины  $\alpha_N$  для всех делений шкалы термометра.

В Международном Бюро Мер и Весов в Париже в настоящее время применяются новые методы Guillaume'a и Thiesen'a, описанные в „Travaux et Mémoires“ этого Бюро. Г-жа Tarnarider (1904), работающая в Бюро, дала прекрасный обзор новейших методов в статье, к которой Guillaume написал предисловие.

В § 3, стр. 25, мы поместили обзор тех десяти обстоятельств, которые влияют на показания термометров с жидкостями и заставляют нас вводить соответствующие поправки. На стр. 27 было указано, что одно из этих обстоятельств, а именно смачивание стенок трубки жидкостью, в ртутных термометрах роли не играет. Из остающихся, таким образом, девяти поправок мы пока рассмотрели только одну, поправку на калибр канала. Обращаемся к беглому обзору остальных поправок.

### § 6. Влияние свойств стекла и ртути, а также внешних физических причин на показания ртутных термометров.

I. Волосность вызывает запаздывание в показаниях термометра и ставит пределы для чувствительности термометра, не давая возможности пользоваться трубками с чрезвычайно тонкими каналами. Величина поверхностного давления не одинакова во всех частях трубки, т. е. при различных температурах, так как ширина трубки не везде одинаковая; далее она зависит от того, поднимается или опускается ртуть, ибо от этого зависит форма мениска и величина краевого угла (т. I). С изменением поверхностного давления меняется и емкость резервуара. Малейшая нечистота ртути вызывает весьма заметное отставание в показаниях термометра. Guillaume рекомендует промывать трубку кипящей водой до изготовления термометра; этим снимается внутренний слой стекла полурастворенный в воде, покрывающей стенки канала вследствие гигроскопичности стекла.

II. Отставание показаний термометра, погруженного в среду, температура которой непрерывно меняется. Пусть  $T$  переменная температура среды,  $t$  наблюдаемая температура, которую можно считать за известную нам, хотя бы графически построенную функцию времени  $\tau$ . Тогда имеем формулу

$$T = t + \frac{1}{c} \frac{dt}{d\tau} \dots \dots \dots (19)$$

где  $c$  постоянная, зависящая от свойств резервуара термометра. Ее можно определить, наблюдая температуры  $t$  термометра, погруженного в среду с постоянной температурой  $T_1$ . Если  $t_0$  начальное значение  $t$ , то имеем

$$t = T_1 + (t_0 - T_1)e^{-c\tau},$$

откуда

$$c = \frac{1}{\tau} \lg \frac{t_0 - T_1}{t - T_1}.$$

По Thiesen'у  $\frac{1}{c}$  колеблется от 7 до 30 сек., для различных термометров. В обзоре литературы мы приводим список работ по вопросу об отставании термометров.

Математическую теорию вопроса о показаниях термометра, подверженного быстро меняющимся температурам, развил Hergesell, основываясь на уравнениях теории теплопроводности (см. ниже).

III. Перемещение основных точек. Выше мы, на стр. 26, указали на две причины, вызывающие перемещение основных точек: 1) прогрессивное, непрерывное поднятие нуля, продолжающееся иногда в течение многих лет после изготовления термометра и 2) временное понижение нуля, вызываемое всяким нагреванием, за которым следует постепенное возвращение нуля к прежнему положению. Повидимому, однако, в обоих случаях действует одна и та же причина, проявление которой мы на стр. 26 назвали термическим последствием. Приготовление термометра сопровождается нагреванием стекла до его размягчения, которое и можно рассматривать, как причину сравнительно огромного понижения нулевой точки, постепенно затем поднимающейся. Сильное охлаждение вызывает отрицательное понижение, т. е. временное поднятие нулевой точки. Вообще можно сказать, что всякое изменение температуры вызывает сперва быстрое, а затем медленное, но продолжительное изменение емкости резервуара термометра. Так, при охлаждении, емкость резервуара получается сначала слишком большою, вследствие чего конец ртутного столба при  $0^\circ$  оказывается пониженным.

Понижение основных точек было весьма тщательно исследовано в Шарлоттенбурге (Reichsanstalt) и в Международном Бюро около Парижа. Мы лишь вкратце укажем на некоторые результаты.

1. Понижение исчезает тем быстрее, чем выше температура, которую имел термометр перед погружением в тающий лед. Вот почему следует, определяя положение нормальных точек, возможно быстро переносить термометр из паров кипящей воды в тающий лед.

2. Изменения основных точек в значительной степени уменьшаются, если подвергнуть готовый термометр продолжительному (несколько недель) догреванию или отжиганию в парах серы, ртути или даже кадмия. На догретых французских термометрах имеется надпись „result.“

3. Величина прогрессивного изменения, а также временных понижений, в высокой степени зависит от сорта стекла. Не годится стекло,

называемое хрусталем и содержащее свинец, а также не годятся все те стекла, в состав которых входят *K* и *Na* одновременно. Особые преимущества представляют стекла — французское стекло verre dur и некоторые сорта иенского стекла, в особенности N°N° 59<sup>III</sup> и 16<sup>III</sup>.

4. Не подлежит сомнению, что принижение основных точек уже существует в то время, как термометр показывает какую-либо температуру *t*, и что, след., каждой температуре *t* соответствует особое положение основных точек или особое принижение  $\eta_i$  нуля. Отсюда является необходимость вводить поправку на принижение нуля при всяком отсчете термометра. Только вводя эту поправку, получаем согласные результаты при измерении температур одновременно с весьма различными по составу стекла и величине принижения термометрами. Guillaume дал таблицу принижений нуля для различных *t* и притом для термометров из verre dur; принижение доходит почти до 0°,1 при *t* = 100°. Thiesen, Voettcher и др. дали эмпирические формулы, напр., вида  $\eta_i = at + bt^2$ . Wiebe (1908) нашел, что иенское стекло 477<sup>III</sup> дает необычайно малое принижение.

Schott (в Иене) устроил (1897) термометр, резервуар которого состоит из стекла, термическое последствие которого мало (N° 16<sup>III</sup>); внутри резервуара впаян маленький стерженек из стекла, обладающего большим термическим последствием (N° 335<sup>III</sup>). Два действия на постоянную точку компенсируются и, как показали исследования Hoffmann'a (1897), нагревание до 300° не вызывает в этих термометрах никакого заметного принижения. Новое исследование таких термометров произвел Wiebe (1910).

Вопросом о перемещении основных точек занимался также Marchis.

IV. Влияние давлений на показания ртутных термометров. Внешнее давление, обыкновенно слагающееся из давлений атмосферы и (если измеряется температура жидкости) того столба жидкости, который находится выше резервуара термометра, повышает показания последнего. Повышение  $\beta_e$ , вызванное давлением в 1 мм. ртутного столба (0° и широта 45°), называется коэффициентом внешнего давления.

Внутреннее давление вызывается ртутным столбом и зависит от его длины, температуры и наклона к горизонту; оно влечет за собою уменьшение показаний термометра. Уменьшение  $\beta_i$ , вызванное давлением в 1 мм., называется коэффициентом внутреннего давления.

Внешнее давление *P*, отличающееся от нормального в 760 мм., вызывает необходимость ввести поправку  $\gamma_e = -\beta_e(P - 760)$ .

Если длина ртутного столбика, считая от середины резервуара, при измеряемой температуре *t*°, равна *l<sub>t</sub>*, плотность ртути равна  $\delta$  при *t*° и  $\delta_0$  при 0°, наклон стержня к горизонту равен  $\alpha$ , то необходимо ввести поправку

$$\gamma_i = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin \alpha.$$

Вся поправка  $\gamma$  на давление равна

$$\gamma = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin \alpha - \beta_e (P - 760) \dots \dots \dots (20)$$



Эта поправка увеличивается, когда в термометре находятся следы газа, сжимаемого при повышении температуры.

Коэффициент  $\beta_e$  определяется при помощи особых приборов, в которых наблюдаются показания термометра, подвешенного в глицерине внутри вертикального цилиндра, попеременно соединяемого с внешним воздухом и с воздушным насосом. Величина  $\beta_e$  колеблется для различных термометров между  $0^{\circ},0001$  и  $0^{\circ},0004$ . Для нормального термометра N<sup>o</sup> VII в Шарлоттенбурге  $\beta_e = 0^{\circ},0001522$ ; для термометров из verre dur  $\beta_e = 0^{\circ},0001207$ .

Коэффициент  $\beta_i$  несколько больше  $\beta_e$ , так как к расширению резервуара присоединяется сжатие самого ртутного столба. Приблизительно можно принять

$$\beta_i = \beta_e + 0,0000154.$$

Непосредственное определение  $\beta_i$  производится путем наблюдений термометра при  $100^{\circ}$  в вертикальном и горизонтальном положениях, для чего и может служить прибор, изображенный на рис. 9, стр. 29. В Шарлоттенбурге устроен специальный прибор для определения  $\beta_i$ . Для вышеупомянутого термометра N<sup>o</sup> VII было найдено  $\beta_i = 0,0001621$ ; связь между  $\beta_e$  и  $\beta_i$  оказалась согласною с тою, какая получается, если принять во внимание сжатие ртути.

**§ 7. Поправка на выступающий наружу ртутный столбик.** Не всегда возможно погрузить весь термометр в ту среду, температуру  $T$  которой требуется измерить. В этом случае температура ртутного столбика, выступающего наружу, уже не  $T$ , а потому и его длина иная, чем в случае, если бы весь термометр находился внутри данной среды. Тогда необходимо ввести поправку, которая растет вместе с разностью между температурою  $T$  и температурою  $\vartheta$  внешнего воздуха, и с длиною выступающего столбика или с числом  $n$  градусов, помещающихся на этом столбике. Эта поправка  $\sigma$  может иметь значительную величину. Если обозначим коэффициент кажущегося расширения ртути в стекле через  $\alpha$ , среднюю температуру выступающего столбика через  $\tau$  и, наконец, температуру, которую показывает термометр, через  $t$ , то, очевидно, искомое

$$T = t + \sigma = t + n\alpha(T - \tau) \dots \dots \dots (21)$$

Когда  $T - \tau$  большая величина, то в последнем члене можно написать  $t$  вместо  $T$ , т. е. положить

$$T = t + n\alpha(t - \tau) \dots \dots \dots (21, a)$$

Это формула Корр'а (1855). Формула (21) дает более точное выражение

$$T = \frac{t - n\alpha\tau}{1 - n\alpha}.$$

К сожалению, нет способа точного определения средней температуры  $\tau$  выступающего столбика. Иногда помещают рядом с этим столбиком другой термометр так, чтобы его резервуар приходился рядом с серединою длины столбика, и принимают температуру, показываемую этим термо-

метром, за  $\tau$ . Holtzmann полагает, что, определив таким образом  $\tau$ , следует в (21) или (21,а) принять для  $\alpha$  уменьшенное число  $\alpha = 0,000135$ . Mousson (1868) и затем Wuellner дали более точную формулу для  $\tau$ ; вывод ее основан на законах статического распределения температуры в цилиндрах (стержнях), нагреваемых с одного конца. Она имеет такой вид

$$\tau = \vartheta + \frac{N(t - \tau)}{0,6755 n \sqrt{\frac{p}{q}}},$$

где  $\vartheta$  температура окружающего воздуха,  $N$  число делений шкалы на единице ее длины,  $p$  периметр,  $q$  площадь поперечного сечения трубки термометра. Сравнительно простой способ следующий: вместо (21,а) пользуются формулою

$$T = t + 0,000156(n - \beta)(t - \vartheta) \dots \dots \dots (22)$$

где  $\beta$ , число постоянное, определяется эмпирически сравнением температуры  $T$  и  $t$  термометра, сперва вполне погруженного в данную среду, а затем имеющего выступающий столбик длиной в  $n$  делений его шкалы.

Остроумный способ для введения поправки  $\sigma$  был предложен Guillaume'ом; мы не будем его рассматривать, но заметим, что этот способ усовершенствовали Mahlke и Buckingham (1911). Другой способ дал Adam (1907). Большое значение имеют опытные исследования Rimbach'a (1890) и статьи Dimmer'a (1913), который находит, что формула (21,а) Корр'а вполне применима для стержневых термометров. Rimbach составил таблицы поправок, вошедшие в известные таблицы Landolt — Börnstein'a, но Dimmer считает их неправильными, в особенности для температур ниже  $100^{\circ}$ .

**§ 8. Сравнение ртутных термометров между собою и с нормальным водородным.** Чтобы перейти от показания  $t$  данного термометра к показанию  $T$  водородного термометра, необходимо к  $t$  прибавить некоторую поправку  $\eta$ , см. (6) стр. 16, где

$$\eta = T - t \dots \dots \dots (23)$$

Поправки  $\eta$ , переводящие показания термометра по его идеальной шкале к нормальной водородной шкале, зависят для ртутных термометров исключительно только от рода стекла.

Многие ученые занимались сравнением шкал ртутных термометров между собою и со шкалою воздушного или водородного термометров. Теоретически различие между этими шкалами выясняется следующим образом. Пусть  $V_0$  объем при  $0^{\circ}$  резервуара и трубки до черты  $0^{\circ}$ ;  $v_0$  объем одного деления шкалы (идеальной) при  $0^{\circ}$ ;  $\alpha_{100}$  и  $\alpha_T$  средние коэффициенты расширения ртути между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  и между  $0^{\circ}$  и  $T^{\circ}$ ;  $\beta_{100}$  и  $\beta_T$  те же величины для стекла. Видимое расширение ртути при нагревании от  $0^{\circ}$  до  $100^{\circ}$ , т. е. объем ртути, поднимающейся выше нуля, очевидно равен  $100 V_0 (\alpha_{100} - \beta_{100})$ . Он заполняет 100 делений шкалы, из которых каждое имеет емкость  $v_0 (1 + 100\beta_{100})$ . Отсюда получается равенство

$$V_0 (\alpha_{100} - \beta_{100}) = v_0 (1 + 100\beta_{100}).$$

Когда термометр нагрет до истинных  $T^0$ , то выше нуля поднимается объем ртути  $V_0 T (\alpha_T - \beta_T)$ , заполняющий  $t$  делений шкалы, из которых каждое обладает емкостью  $V_0 (1 + T\beta_T)$ . Отсюда следует, что

$$V_0 T (\alpha_T - \beta_T) = v_0 t (1 + T\beta_T).$$

Разделив это равенство на предыдущее, получаем

$$T = t \frac{\alpha_{100} - \beta_{100}}{\alpha_T - \beta_T} \cdot \frac{1 + T\beta_T}{1 + 100\beta_{100}} \dots \dots \dots (24)$$

Последний множитель весьма мало отличается от единицы, так что всегда можно положить

$$T = t \frac{\alpha_{100} - \beta_{100}}{\alpha_T - \beta_T} \dots \dots \dots (25)$$

Законы расширения ртути и стекла различны, а потому множитель при  $t$  не равен единице и след.  $t$  не равно  $T$ .

Средние коэффициенты расширения могут быть представлены в виде эмпирических выражений

$$\alpha_T = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2,$$

$$\beta_T = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2.$$

Вставляя эти выражения и соответствующие при  $T = 100^\circ$  в (25), получаем

$$T = t \frac{(\alpha_0 - \beta_0) + 100(\alpha_1 - \beta_1) + 100^2(\alpha_2 - \beta_2)}{(\alpha_0 - \beta_0) + T(\alpha_1 - \beta_1) + T^2(\alpha_2 - \beta_2)}.$$

Произведем деление, принимая во внимание, что  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  малы сравнительно с  $\alpha_0$  и  $\beta_0$ ; получаем

$$T = t \left[ 1 + (100 - T) \frac{\alpha_1 - \beta_1}{\alpha_0 - \beta_0} + (100^2 - T^2) \frac{\alpha_2 - \beta_2}{\alpha_0 - \beta_0} \right].$$

В скобках можно положить  $t$  вместо  $T$ , и тогда для искомой поправки  $\eta$  получается

$$\eta = T - t = t(100 - t) \frac{\alpha_1 - \beta_1}{\alpha_0 - \beta_0} \left[ 1 + (100 + t) \frac{\alpha_2 - \beta_2}{\alpha_1 - \beta_1} \right] \dots \dots (26)$$

Для ртути можно положить

$$\alpha_0 = 18116 \cdot 10^{-8}; \quad \alpha_1 = 115 \cdot 10^{-10}; \quad \alpha_2 = 212 \cdot 10^{-13}.$$

Для стекла St. Gobain

$$\beta_0 = 2142 \cdot 10^{-8}; \quad \beta_1 = 237 \cdot 10^{-10}; \quad \beta_2 = 0.$$

Отсюда ясно, что для  $t$  между  $0^\circ$  и  $100^\circ$  поправка  $\eta < 0$ , т. е.  $t > T$ ; все деления идеальной шкалы термометра расположены выше нормальной шкалы. При  $t > 100^\circ$  поправка делается положительною, т. е. показания ртутного термометра слишком низки.

Для сравнения ртутных термометров между собою служат ныне особые приборы, компараторы, которые могут быть горизонтальные и вертикальные. Горизонтальный компаратор, служивший Chappuis

для сравнения ртутных термометров с водородным и другими газовыми термометрами, был описан на стр. 20. Он может служить и для сравнения ртутных термометров между собою. Постоянство температуры воды, протекающей через компаратор, поддерживается особыми приборами, называемыми термостатами. В Шарлоттенбурге находятся два компаратора, один вертикальный, другой горизонтальный. Их описали Thiesen, Scheel и Sell в конце 1895 г.

Regnault сравнивал между собою показания воздушного и различных ртутных термометров при температурах выше 100°.

Isidor Pierre первый показал (1842), что между 0° и 100° различные ртутные термометры дают неодинаковые показания. Позже Recknagel сравнивал ртутный (из тюрингенского стекла) и воздушный термометры между 0° и 100° и нашел, что между 40° и 50° ртутный термометр показывает выше на 0,02. Методические сравнения различных ртутных и газового термометров, при точном определении химического состава стекла первых из них, произвели Wiebe и Boettcher, Mareck, Guillaume, Chappuis и в последнее время совместно Thiesen Scheel и Sell. Wiebe дал таблицу для сравнения хода термометров из иенского стекла, твердого французского стекла и английского хрусталя; Wiebe и Boettcher, а также Mareck сравнивали ртутный термометр из иенского стекла с воздушным. Guillaume составил таблицу, дающую разности показаний термометров из твердого хрусталя и из твердого французского стекла (verre dur).

Chappuis сделал важнейший шаг: по способу, описанному на стр. 22, он сравнил показания ртутного термометра из verre dur с показаниями водородного термометра и тем самым свел шкалу ртутного термометра к нормальной шкале, которая, как было сказано, незаметно отличается от абсолютной томсоновской шкалы (стр. 7). Наконец, Thiesen, Scheel и Sell сравнили (в Шарлоттенбурге) между собою термометры из иенских стекол 16<sup>III</sup> и 59<sup>III</sup> (боросиликат) и из французского verre dur. Gruetzmacher (1895) и в особенности Lemke (1899) непосредственно сравнили показания ртутного термометра из стекла 59<sup>III</sup> с показаниями газового термометра. Lemke находит между 100° и 200° поправки, которые при 200° доходят до 0°,67.

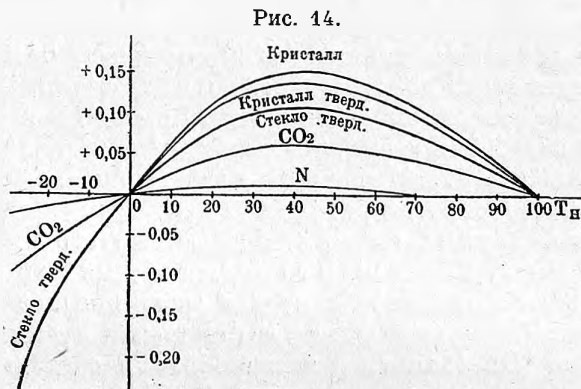
Таким образом, в настоящее время можно перевести к нормальной температурной шкале показания термометров из четырех сортов стекла: из твердого французского хрусталя, из твердого стекла verre dur и из иенских стекол 16<sup>III</sup> и 59<sup>III</sup>.

Приводим наибольшие разности между показаниями этих термометров.

	при
(Фр. тв. хруст) — (Verre dur) = + 0°,031	50°
(Verre dur) — (H) . . . . . = - 0°,233	- 25°
	+ 0°,107
	40°
(Verre dur) — (N° 16 <sup>III</sup> ) . . . = - 0°,0129	50°
(Verre dur) — (N° 59 <sup>III</sup> ) . . . = + 0°,0769	50°
(N° 16 <sup>III</sup> ) — (N° 59 <sup>III</sup> ) . . . = + 0°,0899	50°

Приводим еще графическое изображение результатов сравнения трех ртутных и двух газовых ( $N_2$  и  $CO_2$ ) термометров с нормальным водородным, произведенного Charpuis. На рис. 14 ось абсцисс представляет шкалу водородного термометра; ординаты дают отступления шкал пяти других термометров. Каждое деление на абсциссе равно  $10^\circ$ , а на ординате  $0,05^\circ$ .

Весьма тщательное сравнение термометров из verre dur и приведение



их шкалы к водородной произвели Waidner и Dickinson (1907); точность, достигнутая ими, не допускает ошибки, превышающей  $0,002^\circ$ .

**§ 9. Термометры для специальных целей.** Рассмотрим устройство некоторых сортов термометров с жидкостями, отличающихся от обыкновенного ртутного термометра, рассмотренного выше.

**I. Термометры с укороченною шкалою.** Сокращение длины термометра представляется всегда желательным; оно уменьшает ломкость самого прибора и, главное, длину выступающего столбика при многих измерениях. Когда термометр должен быть чувствителен, т. е. иметь длинные градусы, и в то же время служить для определения высоких температур (напр., до  $300^\circ$ ), то он получил бы огромную длину (до метра), если бы на его шкале были нанесены все деления, начиная от  $0^\circ$ . Укорачивают также термометры, с которыми постоянно приходится измерять температуры, колеблющиеся в не широких пределах. Полагаем, что основные две точки ( $0^\circ$  и  $100^\circ$ ) должны находиться на шкале термометра; мы, след., не относим сюда термометров, в которых, как напр. в комнатных, помещена только часть шкалы, нанесенная путем простого сравнения данного термометра с хорошим готовым термометром.

1. Термометр, служащий для гисометрических целей, т. е. для определения температуры кипения воды на возвышенных точках, изображен на рис. 15. На его шкале помещается точка  $0^\circ$ ; затем следует воздушное  $R$ , которое наполняется ртутью при повышении температуры, хотя бы до  $80^\circ$ , и наконец идет продолжение шкалы до  $105^\circ$ .

2. Термометр для калориметрических целей (при способе смешения) служит для измерения температур между  $15^\circ$  и  $25^\circ$ . На его шкале

нанесены деления около 0°; далее идет вздутие, потом шкала от 15°—25°, второе вздутие и, наконец, деления, примерно, от 95°—105°.

3. Для измерения высоких температур служат термометры, на которых помещены: деления около 0°, вздутие, деления около 100° и далее еще одно или несколько вздутий, смотря по тому, в каких пределах находятся измеряемые температуры. Для определения основных точек выше 100° могут служить температуры кипения нафталина ( $C_{10}H_8$ ) и бензофенола ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>CO (дифенилкетона). Crafts определил эти точки для различных атмосферных давлений; при нормальном давлении в 760 мм. первое вещество кипит при 218°, второе — при 306°. Meissner (1909)

показал, как вводить поправки, если пользоваться укороченными термометрами.



Рис. 15.

4. Термометр Walferdin'a. В 1840 г. был построен Walferdin'ом термометр, который он назвал метастатическим, изображенный на рис. 16. В нем вся шкала вмещает не более 3 или 4 градусов, столь длинных, что можно производить отсчеты до 0,001°. Абсолютное значение этих градусов может быть изменено по желанию, смотря по тому, около какой температуры приходится производить измерение; достигается это переводом излишнего количества ртути в верхний резервуар *BD*. Трубка оканчивается наверху оттянутою и согнутою частью *C*. Если желают наблюдать высокие температуры, то нагревают *A* несколько выше этих температур, при чем ртуть из конца *C* выливается в резервуар *BD*. Чтобы перейти к более низким температурам, следует перевернуть термометр, при чем конец *C* будет погружен в ртуть, находящуюся в *BD*, и затем охлаждать резервуар *A*. Длина градуса, очевидно, должна меняться в зависимости от количества ртути, участвующей в рас-



Рис. 16.

ширению, а след., она должна меняться в зависимости от того, какую мы температуру наблюдаем и сколько, след., ртути находится в *BD*. Возникающее отсюда значительное затруднение мешало термометру получить более широкое распространение. Однако, недавно Scheurer Kestner показал, каким образом можно ввести необходимую поправку, после чего термометр Walferdin'a может оказаться весьма удобным и полезным инструментом. Усовершенствованием этого термометра занимались Pernet и, в особенности, Beckmann. Верхняя часть термометра Beckmann'a изображена на рис. 17. Подвергая термометр легким сотрясениям, можно заставить падать капли ртути из верхней части резервуара в нижнюю. Впоследствии (1905) Beckmann еще изменил и усовершенствовал свой термометр.

II. Термометры с алкоголем и другими жидкостями и термометры с не стеклянными резервуарами. Преимущество алкоголя перед ртутью заключается только в том, что он при весьма низких



температурах, при которых ртуть затвердевает, остается жидким. Недостатки алкогольного термометра состоят, во-первых, в смачивании стенок трубки (стр. 25), и, во-вторых, в невозможности определить верхнюю основную точку, так как алкоголь кипит при  $79^{\circ}$ . Последний недостаток устраняется, если вместо алкоголя взять толуол, жидкость,

Рис. 17. коэффициент расширения которой мало меняется с температурой; он может быть добыт в весьма чистом виде, кипит при  $111^{\circ}$  и не затвердевает даже при  $-80^{\circ}$ . Толуол был впервые предложен Лугниным.



Шарриис нашел, что различные толуоловые термометры дают вполне согласные между собою результаты (несколько сотых градуса до  $-70^{\circ}$ ). Он сравнил также алкогольные и толуоловые термометры с термометром водородным. Отступления оказались весьма значительными, но, как сказано, для толуола они вполне

постоянны.

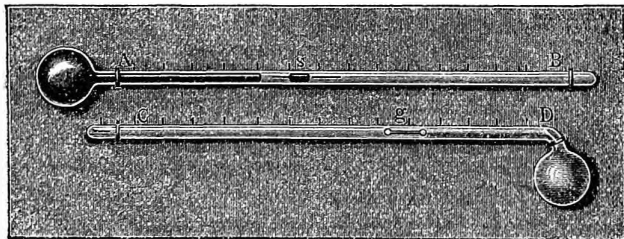
Jolly и White также сравнивали алкогольный термометр с термометром воздушным. Kohlrausch указал на нефтяной эфир (Petrol-aether), как на жидкость, пригодную для термометров. Она при  $-188^{\circ}$  еще не затвердевает; при  $-188^{\circ}$  ее объем равен лишь  $\frac{4}{5}$  объема при  $0^{\circ}$  и  $\frac{3}{4}$  объема при  $+30^{\circ}$ . Holborn и Baudain (1901) занимались приготовлением таких термометров. Baudain пользовался при этом жидкостью, которая при  $15^{\circ}$  обладает плотностью 0,647. Она оставалась вполне прозрачною до температуры жидкого воздуха (около  $-190^{\circ}$ ).

Baly и Chorley, а затем Wiebe предложили заменить ртуть сплавом из *K* и *Na* для измерения высоких температур (до  $550^{\circ}$ ).

Marchis устроил ртутный термометр с платиновым резервуаром, в котором основные точки оказались действительно постоянными и не было заметно „принижения“ нуля при нагревании до  $100^{\circ}$ .

III. Максимум и минимум термометры. Устройство максимум-минимум термометра Rutherford'a показано на рис. 18. Максимум температуры, бывший в течение заданного времени, отсчитывается

Рис. 18.



на ртутном термометре *AB*, в котором стальной штифтик *S* толкается к *B* ртутным столбом при его удлинении и остается на месте, когда ртуть идет назад. Минимум определяется на алкогольном термометре *CD*, в котором стеклянное тельце *g* передвигается к *D*, когда конец жидкого

столба при охлаждении доходит до его левого конца. При повышении температуры алкоголь проходит мимо *g*, которое остается на месте.

Медицинский термометр, служащий для измерения температуры тела человека, содержит пузырек воздуха между коротким ртутным столбиком и остальной массой ртути. При нагревании термометра этот столбик передвигается; при охлаждении он затем остается на месте.

Весьма распространен ныне, особенно в Германии, термометр, который изображен на рис. 19. Резервуар *AF* и часть трубки *FH* наполнены алкоголем (или креозотом); далее идет ртутный столб *BHC* и, наконец, опять алкоголь, отчасти наполняющий резервуар *D*. Стеклянные тонкие

Рис. 19.

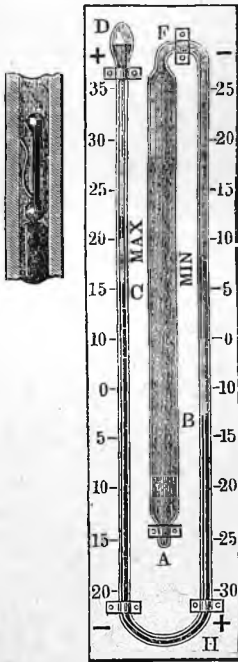
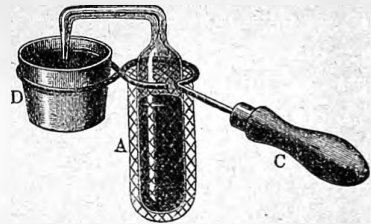


Рис. 20.



Рис. 21.



трубочки, содержащие по кусочку железной проволоки, передвигаются концами *B* и *C* ртутных столбов, оставаясь на месте, когда *B* или *C* от них удаляются. При помощи магнита можно передвинуть оба указателя до концов *B* и *C* ртутного столба, когда начинается новый период времени, для которого требуется определить максимальную и минимальную температуры.

**§ 10. Весовой термометр.** Способ применения весового термометра тесно связан со способом определения коэффициентов расширения жидкостей, а также стекла, что будет нами рассмотрено в следующей главе. Весовой термометр (рис. 20) состоит из стеклянного резервуара *rn*, снабженного вытянутой и согнутой трубочкой, под отверстием *o* которой помещается чашечка *c*. Для удобства помещают резервуар в металлический мешочек (сетку), прикрепленный к кольцу (рис. 21), которое вместе с другим кольцом, поддерживающим чашечку *D*, составляет одно целое с рукояткой *C*.

Сперва определяют вес *p* всего прибора (с чашечкой, сеткой и рукояткой), не содержащего вовсе ртути. Затем наливают ртуть в *D* и путем

последовательного нагревания и охлаждения резервуара  $A$  вполне наполняют его и всю трубку ртутью, вытеснив весь воздух. Далее окружают прибор тающим льдом, оставляя кончик трубки в ртути, находящейся в  $D$ . Минут через двадцать выливают ртуть из чашечки  $D$ , которую помещают на ее место и затем взвешивают весь прибор, не обращая внимания на то, что при комнатной температуре часть ртути перельется в чашечку  $D$ . Вычтя из веса прибора вес  $p$  пустого, получаем вес  $P_0$  ртути, заполняющей термометр до отверстия трубки при  $0^\circ$ . Величины  $P_0$  и  $p$  можно считать раз навсегда известными для данного термометра.

Чтобы измерить температуру  $t$  какого-либо пространства, наполняют прибор ртутью при  $0^\circ$ , так что вес ртути  $P_0$ , и затем помещают его в данное пространство. Полагаем, что  $t > 0^\circ$ ; тогда часть ртути, наполнившей сосуд при  $0^\circ$ , выльется в чашечку  $D$ . Эту ртуть выливают и определяют вес всего прибора. Вычтя из этого веса вес пустого прибора, получаем вес  $P_t$  ртути, наполнившей резервуар и трубку при  $t^\circ$ .

Допустим, что средние коэффициенты расширения ртути  $\alpha_t$  и стекла  $\beta_t$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  известны, как функции температуры  $t$ . Найдем связь между величинами  $p$ ,  $P_0$ ,  $P_t$ ,  $\alpha_t$ ,  $\beta_t$  и  $t$ . Пусть  $\delta_0$  плотность ртути при  $0^\circ$ .

Объем  $V_0$  резервуара и трубки был при  $0^\circ$  заполнен ртутью, вес которой равнялся  $P_0$ . Отсюда следует, что

$$V_0 = \frac{P_0}{\delta_0}.$$

При  $t^\circ$  этот объем сделался равным

$$V_t = V_0(1 + t\beta_t) = \frac{P_0}{\delta_0}(1 + t\beta_t).$$

Этот объем был заполнен  $P_t$  весовыми единицами ртути, находившейся при  $t^\circ$ . Объем этой ртути при  $0^\circ$  равен  $P_t : \delta_0$ , а при  $t^\circ$  он равен

$$\frac{P_t}{\delta_0}(1 + \alpha_t t).$$

Приравнивая это выражение объему  $V_t$  и сократив на  $\delta_0$ , получаем искомую связь

$$P_t(1 + t\alpha_t) = P_0(1 + t\beta_t) \quad \dots \quad (27)$$

Эта формула дает

$$t = \frac{P_0 - P_t}{P_t \alpha_t - P_0 \beta_t} \quad \dots \quad (28)$$

Мы предположили, что  $\alpha_t$  и  $\beta_t$  известны, как функции температуры  $t$ ; взяв для  $\alpha_t$  и  $\beta_t$  значения, соответствующие приблизительно известному  $t$ , вычислим  $t$  по формуле (28) и затем вычислим его вновь точнее, подставив для  $\alpha_t$  и  $\beta_t$  значения, соответствующие найденному  $t$ . Такое вычисление можно повторить и в третий раз.

Наша формула значительно упростится, если ввести средний коэффициент  $\gamma_1$  кажущегося расширения ртути. Единица объема ртути при  $0^\circ$  заняла при  $t^\circ$  действительный объем  $1 + a_1 t$ , который, вследствие

расширения оболочки, как будто уменьшился в  $1 + \beta_1 t$  раз, при чем он дал кажущийся об'ем  $1 + \gamma_1 t$ . Итак

$$1 + \gamma_1 t = \frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \beta_1 t} \dots \dots \dots (29)$$

При весьма малых расширениях отсюда и получается  $\gamma_1 = \alpha_1 - \beta_1$ , см. (11), стр. 24. Вместо (27) имеем теперь

$$P_t = (1 + \gamma_1 t) P_0 \dots \dots \dots (30)$$

откуда

$$t = \frac{P_0 - P_t}{\gamma_1 P_t} \dots \dots \dots (31)$$

Приблизительно можно принять  $\gamma_1$  за величину постоянную, равную  $\frac{1}{C}$ , и тогда

$$t = C \frac{P_0 - P_t}{P_t} \dots \dots \dots (32)$$

Коэффициент  $C$  может быть определен раз навсегда наблюдением при  $100^\circ$ ; если  $P_{100}$  вес ртути, остающейся в приборе при  $100^\circ$ , то имеем из (32), положим  $t = 100$ ,

$$C = 100 \frac{P_0 - P_{100}}{P_{100}}$$

$C$  и  $P_0$  в (32) величины постоянные для данного прибора, а потому мы найдем искомую температуру  $t$ , определяя только вес  $P_t$  ртути, наполняющей прибор при  $t^\circ$  и вычисляя  $t$  по формуле (32).

**§ 11. Другие способы измерения не очень высоких температур. Термоскопы.** Рассмотрим еще некоторые способы, применявшиеся также для измерения не очень высоких температур, оставляя пока вопрос о приборах, служащих для измерения весьма высоких температур; строгого разграничения провести, конечно, нельзя.

**I. Термоэлектрический способ.** В т. II мы уже имели случай познакомиться с понятием о термоэлектричестве. Если спаять две проволоки из металлов  $M$  и  $N$  и концы их присоединить к проводам, идущим к чувствительному гальванометру, то в замкнутой таким образом цепи появляется ток, если температура  $t$  спая металлов  $M$  и  $N$  не равна температуре  $t_0$  тех мест, где эти металлы присоединены к проводам, почти всегда медным. Электродвижущая сила  $E$ , а след., и пропорциональная ей, при неизменном общем сопротивлении цепи, сила тока  $i$  могут быть выражены в виде определенной квадратичной функции температур  $t$  и  $t_0$ . В этом заключается закон Авенариуса (в Киеве), неправильно иногда приписываемый Tait'у. Вид этой функции следующий:

$$E = a(t - t_0) + b(t^2 - t_0^2) \dots \dots \dots (33)$$

Если предположить, что места, где металлы  $M$  и  $N$  присоединены к проводам, находятся в тающем льде, то  $t_0 = 0$ , и мы получаем формулу

$$E = at + bt^2 \dots \dots \dots (34)$$

которая, действительно, для многих термоэлектрических „пар“ с достаточной точностью выражает закон термоэлектродвижущих сил. Коэффициенты  $a$  и  $b$  должны быть эмпирически найдены сравнением показаний гальванометра, служащих мерою величин  $E$ , с показаниями иного, уже исследованного измерителя температур, напр., ртутного или газового термометра. Для измерения температуры какой-либо среды помещают в ней спай металлов  $M$  и  $N$ , окружают места их соединения с проводами, идущими к гальванометру, тающим льдом, и по формуле (34) определяют температуру  $t$ . Считаем излишним входить здесь в какие-либо подробности, тем более, что в настоящее время рассматриваемый способ получил большое применение при измерении высоких температур, о чем будет сказано ниже. Для обычных и не слишком высоких температур, между  $0^{\circ}$  и  $200^{\circ}$ , Palmer (1905) изучил термоэлемент, состоящий из мягкого железа и нового сплава „Advance“ (55%  $Cu$ , 44,4%  $Ni$ , 0,6%  $Fe$ ). Он нашел, что с помощью этого термоэлемента можно определять отсчитываемые от  $0^{\circ}$  температуры с относительной точностью в 0,04%. White (1910) изучил элемент  $Cu$ -константан и показал, как можно достигнуть точности измерений до 0,0001°.

II. Электрическое сопротивление  $r$  данной проволоки есть функция температуры, которую можно предварительно изучить, составив для нее эмпирическую формулу или таблицу, или, наконец, изобразив ее графически. Если такую проволоку, свернутую в виде катушки, чтобы она занимала меньше места, поместить в то пространство, температуру  $t$  которого надо определить, и измерить ее сопротивление  $r$ , то этим определится и искомое  $t$ . Dickinson и E. F. Mueller (1913) построили термометр из весьма чистой  $Pt$  для калориметрических целей, когда измеряются небольшие разности температур, абсолютное значение которых не играет большой роли. Толщина проволоки 0,1 мм., длина 2,2 м. Waidner устроил (1915) мост Витстона (т. IV), в одну из ветвей которого введена платиновая проволока; точность измерений доходит до 0,001°. Jaeger и Steinwehr (1914) построили термометр со ртутным сопротивлением. Ртуть помещалась в капиллярных трубках из кварца; длина трубок 1 м., площадь поперечного сечения 0,9 кв. мм. К этому способу мы также еще возвратимся в статье о пирометрах. На аналогичном принципе основано устройство болометра, описанного нами раньше (т. II).

Зависимостью электрического сопротивления от температуры часто пытались воспользоваться для построения телетермометра, который позволял бы измерять температуру удаленных точек, например, на глубине моря. Такие аппараты были построены Siemens'ом, Braun'ом, Puluje'm, Knudsen'ом и др.

III. Meslin (1902) предложил измерять температуру по величине электродвижущей силы элемента Latimer Clark'a (т. IV, нормальные элементы,) помещенного в исследуемое пространство.

IV. Berthelot предложил интересный способ определения температуры газа по его коэффициенту преломления  $n$ ; преимущество этого способа заключается в том, что влияние температуры на оболочку никакой роли не играет. Мы видели (т. II), что для данного газа  $\frac{n-1}{d}$ ,

где  $d$  плотность газа, не зависит от того, будет ли  $d$  меняться вследствие изменения давления или вследствие изменения температуры. Луч света разлагается при помощи толстой пластинки Jamin'a (т. II) на два луча, проходящие через две параллельные трубки, закрытые стеклянными пластинками, и наполненные одним и тем же газом. Пройдя трубки, лучи интерферируют (опускаем подробности), давая ряд полос. Отмечают положение центральной полосы, когда газ в обеих трубках находится при одинаковых давлении и температуре. Затем средняя часть одной из трубок помещается в ту среду, температуру которой требуется измерить, напр., окружается особым сосудом, содержащим пары какой-либо кипящей жидкости; концы трубки охлаждаются водою. Интерференционные линии перемещаются, а выкачивая газ из другой трубки, можно их привести в прежнее положение. Тогда плотность газа в этой второй трубке равна средней плотности газа в первой. Berthelot дает формулы для вычисления отсюда температуры  $T$  середины первой трубки, когда еще известна температура  $t$  ее концов. Опыты над парами алкоголя, воды и анилина дали хорошие результаты, при чем измеряемые  $T$  были около  $78^{\circ}$ ,  $100^{\circ}$  и  $184^{\circ}$ .

V. Термоскопы, основанные на наблюдении плавления различных легкоплавких смесей и сплавов. Coleman приготовил серию смесей воды с глицерином, замерзающих при определенных температурах между  $-37^{\circ}$  и  $0^{\circ}$ , и ряд сплавов парафина с другими веществами, плавящихся между  $+5^{\circ}$  и  $+38^{\circ}$ . По номеру смеси, еще не замерзающей, или сплава, делающегося жидким, можно приблизительно судить о температуре.

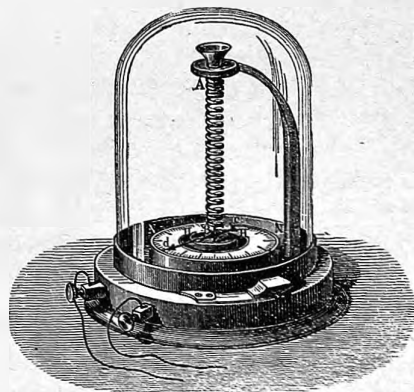
VI. Ряд приборов основан на

Рис. 22.



расширении твердых тел и притом, главным образом, на неодинаковости расширения различных твердых тел. Если наложить друг на друга две плоскости или ленты из различных металлов и спаять или склеивать их во всю длину, чтобы получилась одна полоска, прямая или согнутая, то форма этой полоски будет меняться с изменением температуры, вследствие того, что длина двух ее составных частей, вообще говоря, будет изменяться неодинаково. Полоска при нагревании изгибается в ту сторону, где находится металл, который менее расширяется, а при охлаждении в сторону того металла, который более сжимается, т. е. в сторону противоположную. На рис. 22 изображена такая сложная полоска, прямая при некоторой температуре.

Рис. 23.





Полагая, что светлая полоса обозначает металл с большим коэффициентом расширения, мы увидим, что при нагревании полоска  $AA$  примет форму  $BB$ , а при охлаждении форму  $CC$ . Вместо двух металлических полосок, можно также взять одну из эбонита, другую из слоновой кости.

На рис. 23 представлен так называемый металлический термометр Vreguet. Три тонкие полоски из серебра, золота и платины спаяны во всю длину, так что золото приходится между более расширяющимся серебром и менее расширяющейся платиной. Всей полоске, которая при нагревании закручивается в сторону платины, придана форма винтовой линии, которая под стеклянным колоколом прикреплена одним концом в точке  $A$ . К другому концу приделана горизонтальная стрелка, острие которой при изменениях температуры перемещается вдоль круговой шкалы  $NN$ , на которой нанесены деления по сравнению с показаниями другого, напр., ртутного термометра.

Существует множество различных термометров и термографов, основанных на том же принципе. Термографами пользуются на метеорологических станциях для более или менее непрерывного записывания температуры воздуха.

**§ 12. Пирометры. Измерение высоких температур.** Приборы, служащие для измерения высоких температур (напр. выше  $330^{\circ}$ ), называются пирометрами, а соответствующий отдел экспериментальной физики — пирометрией. Вопросу о точном измерении высоких температур посвящается теперь много работ; это вопрос стоящий на очереди, после того, как обыкновенная термометрия; измеряющая температуры между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  и недалеко от этих пределов, сделала, благодаря работам Guillaume'a, Chappuis, Thiesen'a, Pernet'a, Holborn'a, Day и др., те успехи, о которых выше было сказано, и которые дают возможность измерять указанные температуры с точностью до немногих тысячных долей градуса.

Каждый термометр должен быть калиброван, чтобы от его показаний можно было перейти к искомым температурам. Для этого выражают величину  $A$ , отсчитываемую на пирометре, в виде функции температуры  $t$ , хотя бы, напр., вида  $A = a + bt + ct^2$ , и определяет коэффициенты при помощи тех „постоянных точек“, о которых было сказано на стр. 6.

Что касается наивысших температур, с которыми встречается современная пирометрия, можно отметить, что точки плавления  $W_0$  и  $T_a$  находятся около  $3000^{\circ}$  С. Температура положительного угля вольтовой дуги при атмосферном давлении может быть доведена до  $4200$  К, как показал Lummer (1914), а при давлении в 22 атмосферы до  $6090^{\circ}$  К.

В различное время было предложено весьма большое число пирометрических способов, из которых, однако, лишь немногие могут дать сколько-нибудь надежные результаты. В этом параграфе мы дадим беглый обзор всех этих способов, кроме термоэлектрического и оптического, которые будут рассмотрены отдельно.

1. Ртутный термометр. Ртуть кипит при  $357^{\circ}$ , а потому, казалось бы, ртутный термометр не может служить для измерения температур,

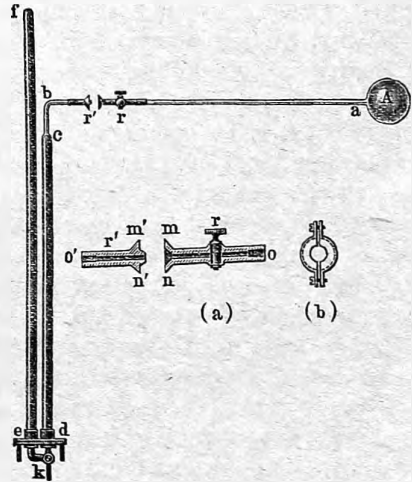
лежащих выше  $357^{\circ}$ . Однако, Person нашел, что  $Hg$  кипит только при  $450^{\circ}$ , когда она находится под давлением в 4 атмосфер. и при  $500^{\circ}$ , когда давление равно 30 атмосфер. На основании этого факта, были устроены термометры, в которых в трубке над ртутью оставлен газ, не действующий на ртуть, напр.  $N$ , сжимающийся, когда ртутный столбик поднимается; он производит давление на  $Hg$  и не дает ей закипать. Приготавливая термометры из тугоплавкого стекла, можно иметь приборы, дающие весьма точные результаты и в то же время вполне заслуживающие названия пирометров. В Шарлоттенбурге (Reichsanstalt) устроен особый прибор для сравнения таких термометров; жидкостью служит расплавленная смесь двух селитр  $NaNO_3$  и  $KNO_3$  (точка плавления около  $230^{\circ}$ ), которая только при  $600^{\circ}$  начинает заметно испаряться. Исследования Mahlke показали, что если пользоваться его видоизменением способа Guillaume'a для поправки на температуру выступающего столбика (стр. 39), то можно производить измерения при помощи ртутных термометров до температуры  $500^{\circ}$  и даже выше с точностью до  $0,1^{\circ}$ .

Niehls в Америке устроил ртутный термометр, содержащий углекислый газ при давлении в 20 атмосфер; на нем можно измерять температуры до  $550^{\circ}$ ; этот термометр был исследован в Reichsanstalt в Шарлоттенбурге.

Dufour (1900) построил термометр, оболочка которого была сделана из кварца, и который был наполнен оловом. Он может служить для измерения температур до  $900^{\circ}$ .

II. Газовый пирометр. Pouillet первый воспользовался газовым термометром (стр. 17) для определения весьма высоких температур, заменив сравнительно легкоплавкое стекло, из которого обыкновенно делается резервуар, платиною. Далее, Regnault пользовался воздушным термометром для измерения высоких температур, введя в него некоторые изменения. Резервуар  $A$  (рис. 24) с трубкою  $ar$  мог быть отделен от манометра  $cdef$ ; на конце трубки находился кран  $r$ . Regnault поступал

Рис. 24.



следующим образом: резервуар  $A$  и трубка  $ar$  наполнялись сухим газом; затем резервуар помещался в среду, температуру которой требовалось определить, при чем кран  $r$  на конце трубки оставался открытым, так что расширяющийся газ мог свободно выходить из резервуара. Через некоторое время кран закрывался, резервуар с трубкой вынимались из упомянутой среды, окружались тающим льдом и присоединялись к манометру. Способ соединения при помощи муфточки с винтами  $(b)$  понятен из рисунков  $(a)$  и  $(b)$ . Наконец, кран открывался и ртуть в колене, с ко-

торым соединен резервуар, вновь доводилась до той верхней черты, до которой она доходила ранее присоединения резервуара. В другом колене она тогда стояла ниже. Не входим в дальнейшие подробности и в указанные формулы, аналогичной (10) стр. 20.

St. Clair-Deville и Troost показали в целом ряде работ, что платина при высоких температурах пропускает через себя газы и, след., как материал для резервуара газового пирометра не годится. С тех пор стали употреблять резервуары из фарфора. Deville и Troost занимались усовершенствованием пирометра с фарфоровым резервуаром и, между прочим, весьма тщательно изучили свойства фарфора из Bayeux и определили его коэффициент расширения, который между  $1000^{\circ}$  и  $1400^{\circ}$  оказался равным 0,000016 или 0,000017; около  $1500^{\circ}$  он возрастает до 0,00002. Резервуар обыкновенно употреблялся шаровидный.

Значительно подвинут был вопрос работами Holborn'a и Wien'a. Они, во-первых, употребляли фарфоровый сосуд продолговатый, приспособленный для введения в него термоэлектрического элемента, о чем будет сказано в § 14; во-вторых, они обратили внимание на важное значение глазури, покрывающей резервуар снаружи (глазурь на внутренней поверхности оказалась неудобною, так как она дает пары) и, наконец, они наполняли резервуар настолько разреженным газом, что даже при высших достигнутых ими температурах ( $1400^{\circ}$ ) давление этого газа оставалось меньшим давления атмосферы. Вследствие этого расплавленная глазурь вгонялась внешним давлением в поры фарфора, которые она закупоривала, не давая внешнему воздуху проникнуть во внутрь резервуара. Если же давление внутри последнего больше атмосферного, то газ, пройдя через поры резервуара, легко пройдет и через слой жидкой глазури, плавящейся около  $1000^{\circ}$ . Фарфор совершенно размягчается при  $1500^{\circ}$ , и потому Holborn и Wien производили опыты с резервуарами, изготовленными из более тугоплавкой глины и наполненными азотом. Holborn и Valentiner (1906) могли при помощи такого прибора измерять температуры до  $1600^{\circ}$ .

Holborn и Day усовершенствовали газовый пирометр. Они пользовались тремя резервуарами: первый состоял из Иенского стекла  $59^{III}$  (боросиликат) и был назначен для температур между  $200^{\circ}$  и  $500^{\circ}$ ; второй состоял из глазированного фарфора, а третий из сплава платины и иридия. P. Charpuis (1902) точнее исследовал тепловое расширение фарфора, играющее важную роль во втором приборе.

Travers и Jaquero d (1903) нашли, что при высоких температурах водород разлагает стекло, фарфор и даже кремневую кислоту. Поэтому они сделали попытку применить к измерению весьма высоких температур гелий, помещенный в кварцевый сосуд. Но эта идея оказалась невыполнимой, так как гелий диффундирует сквозь кварц, как мы это видели в т. I (гл. VI). Новые, обширные исследования с усовершенствованным газовым термометром производили Day и Clement (1908) и Day и Sosman (1910, 1912).

III. Определение плотности паров. Вместо того, чтобы наблюдать упругость газа, находящегося в резервуаре пирометра, можно путем

взвешивания определять плотность газа или пара какого-либо вещества, введенного в резервуар.

Troost и Deville пользовались способом Dumas (т. I); фарфоровый сосуд с вытянутым отверстием (вес сосуда известен), содержащий немного иода, помещается в среду, температуру которой требуется измерить. Излишек иода испаряется; через некоторое время запаивают отверстие резервуара, вынимают последний, дают ему охладиться и взвешивают его. Зная нормальную плотность  $D$  паров иода, легко определить искомую температуру  $x$  из формулы

$$d = 1,293 \left( \frac{H}{760} \cdot \frac{1+kx}{1+\alpha x} D - \frac{H'}{760} \cdot \frac{1}{1+\alpha t} \right) V,$$

где  $V$  объем,  $k$  коэффициент расширения резервуара;  $H$  давление атмосферы, а след. и паров иода в момент, когда запаивается отверстие;  $H'$  давление и  $t$  температура воздуха, когда производилось первое взвешивание резервуара;  $\alpha$  коэффициент расширения паров и разность веса резервуара, содержащего пары иода и веса его же, наполненного воздухом, в граммах. Regnault брал ртуть вместо иода и после опыта, когда резервуар охладился, собирал и взвешивал жидкую ртуть, образовавшуюся из тех паров, которые при нагревании оставались в резервуаре. Regnault наполнял также цилиндрический резервуар водородом, количество которого, остающееся в резервуаре при определяемой температуре, он прогонял через накалившую трубку, содержащую окись меди. Струю сухого воздуха он прогонял образовавшиеся пары воды в стеклянные трубки, наполненные пемзой, смоченною серною кислотой. По увеличению веса этих трубок, очевидно, можно было определить количество водорода, оставшегося в резервуаре, а отсюда и температуру последнего.

V. Mauger и его ученики разработали пирометрический способ, основанный на методе определения плотности паров, носящем название способа V. Mauger'a и рассмотренном нами раньше (т. I); по этому способу удавалось производить определения температур и плотности до  $1700^{\circ}$ .

IV. Давление и диссоциация паров. По Crafts'у кипение серы или ртути под давлением может служить для определения температур. Lamou устроил „мраморный пирометр“, в котором упругость диссоциации, т. е. упругость выделяющейся  $CO_2$ , служит мерою температуры.

V. Способ смешения (калориметрический). Этот способ, к которому мы возвратимся впоследствии, служит обыкновенно для определения теплоемкости при помощи точных температурных измерений; но он, наоборот, может служить и для измерения температуры, если теплоемкость употребляемых нами тел хорошо известна. Пусть  $P$  вес определенного тела  $M$ , напр., куска платины, железа и т. д.,  $c$  теплоемкость вещества, из которого оно состоит;  $C$  теплоемкость калориметра, взятого целиком, т. е. металлического сосуда, воды в нем, мешалки и термометра;  $t$  температура воды. Поместим тело  $M$  в среду, температуру  $x$  которой мы желаем определить, и когда оно примет эту температуру, опустим его быстро в воду калориметра, которая нагреется до некоторой температуры  $\theta$

в таком случае имеем равенство

$$Pc(x\theta) = C(\theta - t) + A \dots \dots \dots (35)$$

где  $A$  то количество теплоты, которое калориметр успел потерять лучеиспусканием до момента отсчета температуры  $\theta$ . Ниже мы увидим, как эта величина определяется.

Попытки определения высоких температур этим способом начались весьма давно (с 1802 г.). Pouillet (1836) первый разработал этот способ, исследовав до  $1200^\circ$  теплоемкость платины, из которой и делают обыкновенно тело  $M$ . Работы Pionchon'a над теплоемкостью железа дают возможность тело  $M$  делать из железа; предлагали также  $M$  делать из  $Ni$  или из кварца. Существенный источник погрешностей заключается в неизбежной потере тепла телом при перенесении или даже падении (не всегда удобном) его из среды, температуру  $x$  которой требуется определить, в воду калориметра.

VI. Изменение размеров твердых тел. Существует большое число пирометров, основанных на расширении твердых тел с температурой и назначенных для технических целей, где особенной точности в измерении высоких температур не требуется. В последнее время занимались этим вопросом Le Chatelier, Pionchon и Селиванов. Первый изучал расширение различных металлов, фарфора, кварца и др. веществ при высоких температурах; второй старался приложить метод Fizeau (см. гл. III) к измерению высоких температур, а последний изучал расширение платины.

Некоторую известностью пользовался одно время пирометр Wedgwood'a, основанный на свойстве глиняных непрокаленных цилиндров уменьшаться в диаметре при накаливании; он не может дать даже приблизительно точных указаний, так как уменьшение диаметра зависит не только от температуры, до которой цилиндр был нагрет, но и от продолжительности нагревания.

VII. Плавление и кипение тел. Серия чистых металлов, сплавов иных тел, плавящихся при различных температурах, может дать указание на температуру среды; такое же указание можно получить, наблюдая кипение определенных жидкостей, особенно если при этом менять внешнее давление. Первым способом пользовался Prinsep, приготовив серии сплавов  $Au - Ag$ ,  $Pt - Ag$  и  $Au - Pt$ ; Arrolt пользовался серией сплавов из меди и олова. Интересный способ определения высоких точек плавления предложил Joly, устроив прибор, названный им мельдометром: платиновая проволока нагревается постепенно усиливающимся током, пока весьма малое количество вещества, положенного на него, не расплавится. Калибрование производится при помощи веществ, точки плавления которых известны. Измеряются сила тока или удлинение проволоки. Ramsay и Eumorphoroulos показали удобоприменимость этого прибора.

VIII. Электрическое сопротивление проволоки может служить мерою температуры, до которой она нагрета. На этом основано

устройство целого ряда пирометров. Возможность пользоваться этим способом находится в тесной связи с развитием работ, посвященных вопросу о зависимости сопротивления  $R$  данного проводника от температуры  $t$ ; этот вопрос будет подробнее рассмотрен в т. IV. Исследования Callendar'a показали, что для некоторых металлов можно положить

$$R_t = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \dots \dots \dots (36)$$

где  $R_0$  и  $R_1$  сопротивления при  $0^\circ$  и при  $t^\circ$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  постоянные коэффициенты.

Особую известностью пользовался пирометр Siemens'a, изображенный на рис. 25. Платиновая проволока намотана на огнеупорный цилиндр и припаяна к медным проводам; платиновый цилиндр, закрытый с одного конца, окружает платиновую проволоку; он, как видно из рисунка, надет на железный цилиндр. Основной вопрос о том, не вызывают ли сильные накаливания постоянного изменения в сопротивлении проволоки, был изучен в 1870 г. особой Комиссией Британской Ассоциации. Сама проволока была введена в одну из ветвей моста Витстона, о котором уже было сказано в т. II. Siemens приспособил свой прибор и для некоторых случаев измерения невысоких температур; в особенности известно его применение для измерения температур на больших глубинах в океане.

Рис. 25.



Весьма подробное изучение вопроса принадлежит Callendar'у. Он показал, что повторные накаливания не меняют сопротивления проволоки из совершенно чистой платины, так что при каждом возвращении к той же температуре получается всегда одно и то-же сопротивление. Callendar сравнивал показания пирометра с показанием газового термометра, поместив проволоку пирометра внутри резервуара последнего. Он нашел, что если  $t_p$  температура, которую дает платиновый термометр, то истинная температура  $t$  получается по формуле

$$t = t_p + \sigma \left[ \left( \frac{t_p}{100} \right)^2 - \frac{t_p}{100} \right] \dots \dots \dots (37)$$

где

$$\sigma = - \frac{\beta \cdot 10^4}{\alpha + 100\beta} \dots \dots \dots (38)$$

Это постоянное число, которое можно определить для данной проволоки и которое близко к 1,54. Griffiths нашел, что формулы (37) и (38) еще более точны, чем полагал сам Callendar. Сама проволока в пирометрах Callendar'a была намотана на асбестовую бумагу. Для определения  $\sigma$  Callendar и Griffiths рекомендуют наблюдение в парах серы, точка кипения которой  $444^\circ,53 + 0^\circ,082 h$  при давлении в  $760 + h$  мм. Holborn и Wien находят, однако, что формула Callendar'a не точна; против этого возражал Callendar (1899), основываясь на весьма точных измерениях.

Braun также исследовал платиновый пирометр, сравнивая его с газовым пирометром, резервуар которого был сделан из фарфора. Дальнейшие исследования производили Dewar и Fleming, Neyscock



и Neville, Tory, Dickson (1897), Chree (1900) Thiesen (1903), Edwards (1905) и Campbell (1905). Из них Dickson предложил формулу вида  $(R + a)^2 = p(t + b)$ , в которой  $a$ ,  $b$  и  $p$  постоянные числа, и которая хорошо согласуется с наблюдениями различных, названных выше ученых.

P. Chappuis и Harker (1900) также исследовали платиновый термометр; они подтвердили формулу Callendar'a, при чем  $\sigma$  оказалось равным 1,54 при температурах между  $-23^\circ$  и  $+45^\circ$ ; при более высоких температурах, до  $100^\circ$ , эта формула дает результаты, неточные до  $0^\circ,01$ . Harker (1904) довел исследование до  $1000^\circ$  и нашел  $\sigma = 1,49 - 1,51$ . Наконец, Travers и Gwyer (1905) изучили платиновый термометр между  $+34^\circ$  и  $-190^\circ$  и сравнили его с водородным термометром. Они нашли чрезвычайно большое значение  $\sigma = 1,9$ . Waidner и Burgess (1910) нашли, что если пользоваться чистой платиной, то формула Callendar'a дает от  $0^\circ$  до  $1100^\circ$  ошибки, не превышающие  $1^\circ$  при  $1100^\circ$ . Нечистая Pt, а также Pd дают менее точные результаты.

В последнее время производили исследования платинового пирометра Holborn и Henning (1911), Dickinson и Mueller (1912), Adams и Johnston (1912) и др. Оказалось, что этот термометр дает весьма точные результаты между  $-200^\circ$  и  $+1000^\circ$ .

L. Brown (1915) построил ряд пирометров, основанных на измерении сопротивления окислов, а именно  $Fe_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $PbO$  и  $Fe_3O_4$ , помещенных в фарфоровых трубках, Пригодность этих пирометров основана на их чувствительности, так как сопротивление окислов весьма быстро меняется с температурой, а также на их неизменяемости.

IX. Акустические способы. Из других способов упомянем еще некоторые. Мы видели (т. II), что скорость  $V$  звука в газах при  $t^\circ$  выражается формулою:

$$V = V_0 \sqrt{1 + \alpha t} \dots \dots \dots (39)$$

где  $V_0$  скорость при  $0^\circ$  и  $\alpha = 0,00365$  — коэффициент расширения газов. Если закрытая с одного конца трубка имеет длину  $l_0$  при  $0^\circ$ , то она издает при  $0^\circ$  звук, число колебаний  $N_0$  которого равно

$$N_0 = \frac{V_0}{2l_0} \dots \dots \dots (40)$$

При  $t^\circ$  она дает тон, число колебаний  $N$  которого равно

$$N = \frac{V}{2l} = \frac{V_0 \sqrt{1 + \alpha t}}{2l_0 (1 + \beta t)} \dots \dots \dots (41)$$

где  $\beta$  коэффициент линейного расширения вещества трубки. Измеряя  $N_0$  и  $N$ , можно найти искомое  $t$ . Такой пирометрический способ был предложен Cagniard-Latour'ом, Chantard'ом и позже А. М. Meyer'ом. В последнее время S. Tolver-Preston изучал вопрос об акустическом измерении температур. Quincke построил (1897) акустический термометр, основанный на измерении длины волны звука в трубке, температуру которой желают измерить. Длина волны определяется по способу, основанному на интерференции звука, и самый прибор напоминает по своему

устройству приборы Quincke и Koenig'a, описанные в т. II. Richardson (1908) предложил измерять температуру накаливаемого тела тем потоком электронов, который этими телами испускается (том IV).

§ 13. Оптическая пирометрия. Этим названием мы обозначаем совокупность пирометрических методов, основанных на изучении свойств лучей, испускаемых телами, температуры которых требуется измерить.

Сюда же мы относим неподходящий под это определение, уже описанный нами (стр. 48) метод D. Berthelot, который, усовершенствовав (1902) свой метод, сделал его пригодным для измерения высоких температур. Он заменил одну из упомянутых выше стеклянных трубок фарфоровою и ввел еще некоторые изменения, на которых мы не останавливаемся. Этим прибором он определил точки кипения селена, кадмия и цинка и точки плавления серебра и золота.

Переходя к чисто оптическим пирометрам, укажем сперва на некоторые старые работы, в которых цвет и спектр тел, нагретых выше температуры, при которой только начинается их свечение (красное каление), служат указателями их температуры. Pouillet измерял температуру раскаленной платины при помощи воздушного термометра и составил табличку, в которой указан ее цвет при различных температурах. Весquegel в обширной работе стремился основать фотометрическую пирометрию, измеряя силу света, испускаемого нагретым телом и прошедшего через красное, зеленое или синее стекло. Он нашел, что все непрозрачные тела испускают при одинаковых температурах одинаковый свет. Этот результат подтвердил позже Crova, Violle, Le Chatelier, Bezold и др. сравнивали температуру и силу света нагретых тел. Gladstone и Dewar сравнивали температуру с общим характером спектра, Fievez с длиною спектра, которая с повышением температуры увеличивается.

Новая эра для оптической пирометрии настала в 1899 г., когда в основу температурных измерений были положены те законы лучеиспускания, которые подробно были изложены в т. II; напомним вкратце необходимое. Лучеиспускательная способность  $E(\lambda, T)$  абсолютно черного тела (т. е. такого, которое поглощает все лучи), как функция длины волны  $\lambda$  и абсолютной температуры  $T$ , в течение некоторого времени выражалась формулою Wien'a

$$E(\lambda, T) = C\lambda^{-5}e^{-\frac{c}{\lambda T}} \dots \dots \dots (42)$$

см. т. II. Как мы видели, эта формула не может считаться справедливою вообще и должна быть заменена формулою Planck'a. Но внутри области видимых лучей даже до очень высоких температур (по Lummer'у, до 5000°) формула Wien'a смело может быть применена. Она дает

$$\lg E = \gamma - \frac{c}{\lambda T} \dots \dots \dots (42, a)$$

где  $\lambda$  от  $T$  не зависит и  $\lg$  натуральный логарифм. Далее, во II томе были изложены следующие законы:

Закон Wien'a:

$$\lambda_m T = A \begin{cases} = 2940 \text{ (абсол. черн. тело)} \\ = 2630 \text{ (платина)} \end{cases} \dots \dots \dots (43)$$

Здесь  $\lambda_m$  та длина волны, для которой лучеиспускающая способность  $E$  максимальная. Этот максимум  $E_m$  для абсолютно черного тела следует второму закону Wien'a:

$$E_m = B T^5 \dots \dots \dots (43, a)$$

где  $B$  постоянная.

Закон Stefan'a для интегрального лучеиспускания абсолютно черного тела:

$$\int_0^\infty E(\lambda, T) d\lambda = C T^4 \dots \dots \dots (44)$$

Постоянные  $c$  и  $A$  в (42) и (43) связаны уравнением

$$c = 5 \lambda_m T = 5 A \dots \dots \dots (45)$$

Полагая для абсолютно черного тела  $\lambda_m T = 2900$ , мы получаем

$$c = 5 \lambda_m T = 14500 \dots \dots \dots (45, a)$$

Напомним, что лучеиспускание всякого тела, окруженного непроницаемой оболочкою, тождественно с лучеиспусканием абсолютно черного тела, если принять, что оболочка и все находящиеся в ней тела находятся при одной и той же температуре (т. II).

Если  $e$  есть испускание произвольного тела и  $a$  — его поглощение, то, по закону Kirchhoff'a (т. II),

$$e = a E \dots \dots \dots (45, b)$$

Это дает  $\lg e = \lg a + \lg E$  и, следовательно, на основании (42, a),

$$\lg e = \lg a + \gamma - \frac{c}{\lambda T} \dots \dots \dots (45, c)$$

формулы (42, a), (43) и (44) имеют силы только для абсолютно черного тела. Если же мы применяем эти формулы к произвольному телу и по наблюдаемому излучению (для определенного  $\lambda$ ) вычисляем температуру, то мы получаем, таким образом, не истинную температуру тела  $T$ , но такую температуру  $T_A$ , которую имело бы абсолютно черное тело, если бы его излучение (для того-же  $\lambda$ ) было тождественно с наблюдаемым. Эту температуру  $T_A$  называют черной температурой тела (black body temperature). Выведем уравнение, связывающее черную температуру  $T_A$  с истинной температурой  $T$ . Вместо (42, a) мы должны теперь написать:

$$\lg E = \gamma - \frac{c}{\lambda T_A} \dots \dots \dots (45, d)$$

Так как мы принимаем, что  $E$  при  $T_A^0$  так-же велико, как  $e$  при  $T^0$ , то  $\lg E$  в (45, d) равняется  $\lg e$  в (45, c). Это дает:

$$\lg a = \frac{14500}{\lambda} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \dots \dots \dots (45, e)$$

если заменить  $s$  его значением из (45,а). Если принять, что для данного  $\lambda$  поглощение  $a$  не зависит от температуры, то получается простое уравнение

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} = \text{Const.} \dots \dots \dots (45, f)$$

Если для данного тела найдены непосредственным измерением температуры  $T$  и  $T_A$ , то (45,б) и (45,е) дают отношение испускания  $e$  данного тела к испусканию  $E$  абсолютно черного тела при той-же температуре; именно,

$$\lg \frac{e}{E} = \lg a = \frac{14500}{\lambda} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \dots \dots \dots (45, g)$$

откуда и получается искомое отношение

$$\frac{e}{E} = a = 1 - r \dots \dots \dots (45, h)$$

где  $r$  означает отражательную способность тела. Такого рода опыты были впервые сделаны Holborn'ом и Henning'ом (1905) для Pt, Au и Ag. Они изучали испускание не для определенных  $\lambda$ , но для отрезков спектра, „центры тяжести“ которых точно совпадали с 0,643  $\mu$  (красная), 0,550  $\mu$  (зеленая) и 0,474  $\mu$  (голубая). Для платины были определены  $T$  и  $T_A$  для семи температур между  $t = 681^\circ$  и  $t = 1573^\circ$ . При этом уравнение (45,г) для красного света дало:

$$\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} = 0,0000507.$$

Таким образом, поглощение  $a$  действительно оказалось от  $T$  не зависящим. Формула (45,г) дает:

$$\frac{e}{E} = 0,319.$$

Следовательно, испускание платиной красных лучей равняется 0,319 их испускания абсолютно черным телом. Hagen и Rubens нашли для  $\lambda = 0,643 \mu$  значение  $1 - r$ , равное 0,340 (т. II), что хорошо согласуется с (45,г). Для зеленых лучей оказалось  $\frac{e}{E} = 0,340$ , для голубых  $\frac{e}{E} = 0,368$ .

Для золота и серебра Holborn и Henning получили следующие величины  $\frac{e}{E}$ :

Лучи:	Золото	Серебро
красные	0,127	0,080
зеленые	0,258	0,071

При одной и той-же температуре в красном свете испускание платины равняется приблизительно  $\frac{1}{3}$  золота —  $\frac{1}{8}$  и серебра —  $\frac{1}{14}$  абсолютно черного испускания.

Все работы, относящиеся к оптической пирометрии, мы разделим на несколько групп.

I. Работы Wanner'a (1900—1901) и Fery (1904). Wanner построил пирометр, теория которого основана на формуле (42,а). Если  $E_0$

и  $T_0$  два сопряженные значения, то эта формула дает

$$\lg \frac{E}{E_0} = \frac{c}{\lambda} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (46)$$

На основании формул (43) и (45) Wanner полагает  $c = 14500$ . Пирометр Wanner'a построен так, что в него попадают только лучи длины волны  $\lambda = 0,6563 \mu$ ; в сущности это спектрофотометр, служащий для непосредственного сравнения двух лучеиспускающих способностей  $E$  и  $E_0$ . Лучеиспускание  $E_0$  получается от лампочки накаливания (6 вольт), при чем постоянство величины  $E_0$  проверяется при помощи амилацетатовой лампочки. Температура  $T_0$ , соответствующая лучеиспусканию  $E_0$ , определяется раз навсегда при помощи сравнения с лучеиспусканием абсолютно черного тела. Так как  $c$ ,  $\lambda$  и  $T_0$  известны, то (46) дает искомую температуру  $T$  тела, когда  $E : E_0$  определено фотометрическим способом. Рассматриваемый пирометр может служить, напр., для определения температуры доменных печей и вообще во всех случаях, когда можно принять, что лучеиспускание тела несущественно отличается от лучеиспускания абсолютно черного тела. Hartmann (1904) показал, что пирометр Wanner'a для очень тонких накаливаемых проволок не дает хороших результатов, так как этому мешают диффракционные явления (т. II).

На существенно другом принципе основан абсорбционный пирометр Feгу (1904). На основании формулы (42), мы имеем для данного  $\lambda$  (определяемого красным стеклом) напряжение

$$J = A e^{-\frac{\alpha}{T}} \dots \dots \dots (46, a)$$

Это напряжение делается равным напряжению  $i$  постоянного источника, лучи которого проходят через поглощающий слой; толщина  $x$  последнего может быть изменена и измерена. В этом случае

$$i = J e^{-bx} \dots \dots \dots (46, b)$$

где  $b$  коэффициент поглощения вещества упомянутого слоя. Из (46, a) и (46, b) следует, что величины  $x$  и  $1 : T$  связаны линейным уравнением вида

$$x = p - \frac{q}{T} \dots \dots \dots (46, c)$$

Когда  $p$  и  $q$  эмпирически определены, можно вычислить  $T$  по измеренному  $x$ . Слой переменной толщины  $x$  состоит из двух клинообразных, подвижных пластинок, подобных тем, которыми пользуются в компенсаторах, входящих в состав различных оптических приборов (т. II).

II. Методы, основанные на применении формулы  $\lambda_m T = A$ . В. А. Михельсон (в Москве 1887), первый произвел измерение температуры, определив длину волны  $\lambda_m$ , соответствующую максимальному лучеиспусканию  $E$ . Но мы видели (т. II), что данная им формула приводит к соотношению  $\lambda_m^2 T = \text{Const.}$ , которое в настоящее время не может считаться справедливым.

Lummer и Pringsheim (1899), Wanner (1900) и Stewart (1901) пользовались правильной формулой  $\lambda_m T = A = \text{Const.}$  для определения температуры  $T$  лучеиспускающих тел. Так как для абсолютно черного тела  $A = 2940$ , для платины  $A = 2630$ , то весьма вероятно, что соотношение  $\lambda_m T = \text{Const.}$  применимо и к другим телам, и что  $A$  всегда имеет некоторое среднее значение между двумя вышеприведенными. Смотри по тому, насколько максимальное лучеиспускание, соответствующее именно лучам  $\lambda_m$ , близко к пропорциональности  $T^5$  или  $T_m$ , можно судить о том, приближается ли рассматриваемое тело по своим свойствам к абсолютно черному телу или к платине. По формулам

$$T = \frac{2940}{\lambda_m} \quad \text{и} \quad T = \frac{2630}{\lambda_m}$$

можно, во всяком случае, определить два крайних значения для  $T$ . Этим способом Lummer и Pringsheim (1899) определяли предельные значения для абсолютных температур различных источников света (дуговая лампа  $3750^\circ$ — $4200^\circ$ , лампа Nernst'a  $2200^\circ$ — $2450^\circ$ , горелка Ауэра  $2200^\circ$ — $2450^\circ$  и др.). Распределение энергии они измеряли болометром (т. II).

В солнечном спектре максимум интенсивности находится приблизительно в желтых лучах. Если положить  $\lambda_m = 0,5 \mu$ , то для температуры солнца получается круглым числом  $6000^\circ$ .

Schuster (1905) определил температуру фотосферы в  $6700^\circ$ , а температуру поглощающую слоя в  $5450^\circ$ . Hertzsprung (1905) получил для температуры внутренней поверхности солнца приблизительно  $10000^\circ$  с возможной погрешностью в  $\pm 1000^\circ$ .

В последнее время занимались вопросом о температуре солнца Millochau и Fery (1906—1909), Coblenz (1907), Гольдгаммер и др. Температуру звезд определяли Wilsing и Scheiner (1909), Nordmann (1910) и Herperger (1910). Мы не можем останавливаться на этих весьма интересных работах и ограничиваемся указанием литературы.

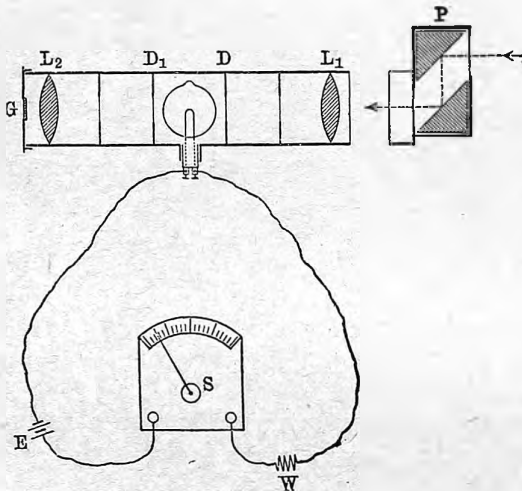
Lummer и Pringsheim (1901) показали, каким образом можно соединить спектрофотометрический метод Wanner'a (стр. 59) с только что описанным болометрическим, чтобы получить более тесные границы для искомой температуры. В том же году Lummer построил свой интерференциальный фото-пирометр, который был изображен в томе II и описан, как фотометр. Если применить прибор для измерения отношения  $E : E_0$  в (46), то он, очевидно, может служить для определения  $T$  и таким образом играть роль пирометра. Применимость формулы  $\lambda_m T = A$  к определению температуры пламен исследовали Lummer и Pringsheim (1902) и Stewart (1902). Последний полагает, что эта формула для пламен вполне применима; для светящегося пламени он находит  $A = 2280$ .

III. Пирометр Holborn'a и Kurlbaum'a. Этот прибор (рис. 26) состоит из зрительной трубки, объектив  $L_1$  которой дает за отверстием диафрагмы  $D$ , изображение раскаленной поверхности, температуру которой надо измерить. На том же месте находится угольная нить лампочки



накаливания (6 вольт), которая на рисунке повернута на  $90^\circ$ . Через окуляр  $L_2$  наблюдаются угольная нить и раскаленная поверхность. Посредством изменения сопротивления  $W$  в цепи, в которой действует электродвижущая сила  $E$ , яркость лампочки усиливают до тех пор, пока она не исчезнет на светлом фоне, на котором она сначала казалась темной. Соответствующая сила

Рис. 26.



тока измеряется прибором  $S$  (прецизионный амперметр). При температурах от  $600^\circ$  до  $800^\circ$  измерения производятся непосредственно; для температур выше  $800^\circ$  перед окуляром помещается красное стекло. Сопротивление  $W$  помещено на столбике, поддерживающем зрительную трубку и может быть изменено простым поворотом кольца. Калибрование прибора производится при помощи абсолютного черного тела (т. II), температура которого измеряется термоэлементом. Таким

способом для всякой силы тока, указанной на  $S$ , получается соответствующая температура, приблизительно до  $1500^\circ$ ; на шкале  $S$  температуры нанесены непосредственно. Если измеряемая температура выше, то свет следует ослабить. Для этого служат дымчатые стекла, или двукратное отражение от призм ( $P$  на рис. 26), или трехкратное отражение. Коэффициент ослабления  $\varphi$  определяется раз навсегда из наблюдений над черным телом по формуле

$$\lg \varphi = \frac{c}{\lambda} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \dots \dots \dots (47)$$

которая вытекает из (46). Здесь  $c = 14500$ ,  $\lambda = 0,643$  (красное стекло),  $T_0$  обозначенная на зрительной трубке „ослабленная“ температура, а  $T$  истинная температура черного тела. Если  $\varphi$  известно, то (47) дает искомое  $T$ , если температура  $T_0$  была отсчитана на приборе. При двух отражениях можно дойти до  $2800^\circ$ , при трех — до  $6000^\circ$ , тогда как лампочка накаливания доведена лишь до  $1500^\circ$ . Nernst (1903) употребил подобный же метод для измерения высоких температур.

Kurlbaum применил вышеописанный пирометр для измерения температуры пламен (1902); точность его метода оспаривал Lummer (1902), но Kurlbaum возражал последнему. Ограничиваемся упоминанием литературы.

IV. Закон Stefan'a и второй закон Wien'a. Stefan первый пытался вычислить температуру  $T$  солнца на основании данного им закона. Новое вычисление было выполнено Warburg'ом (1899); он нашел  $T = 6490^\circ$ .

Далее, Feу (1902) в целом ряде работ показал, каким образом, на основании закона Stefan'a, могут быть произведены измерения температур, при условии, когда лучеиспускание рассматриваемого тела может быть принято за лучеиспускание абсолютно черного тела. Он построил простой пирометр в виде зрительной трубы. В фокусе объектива (из плавленого шпата) находится спай термоэлемента железо-константан; измеряется таким образом сила термоэлектрического тока. В электрически накаляемой печи находится кусок извести, лучеиспускание которой, очевидно, соответствующее черному телу, служит для калибрования пирометра. Температура печи измеряется термоэлементом Le Chatelier (платина и платина-иридий). Закон Stefan'a оказался верен в пределах  $900^{\circ}$ — $1500^{\circ}$ . Этим пирометром Feу измерял температуры раскаленных тел, в особенности различных окислов. В то же время он измерял лучеиспускание этих тел при помощи прибора, вполне сходного с описанным выше прибором Holbom'a и Kurlbaum'a. Позже (1904) он еще усовершенствовал свой пирометр.

V. Температурная шкала, основанная на теории лучеиспускания. В начале 1903 г. появилась интересная работа Lummer'a и Pringsheim'a, в которой окончательно доказано, что на основании законов лучеиспускания можно измерять абсолютные температуры до  $2300^{\circ}$ , по крайней мере, по трем методам; этим расширена известная до сих пор область точных пирометрических измерений на  $1000^{\circ}$ . Lummer и Pringsheim пользовались одновременно тремя измерительными приборами:

1. Плоский болометр, для измерения интегрального лучеиспускания (44), следующего закону Stefan'a.

2. Спектроболометр для определения функции  $E(\lambda, T)$ . Она дает  $\lambda_m$  и  $E_m$ ; однако, значение  $\lambda = \lambda_m$ , для которого  $E$  принимает максимальное значение  $E_m$ , не может быть определено точно. Поэтому они вовсе не пользовались формулой (43)  $\lambda_m T = A$ , а только формулой (43,а) для максимума энергии.

3. Спектрофотометр для измерения яркости для пяти различных  $\lambda$ , а именно  $0,62 - 0,59 - 0,55 - 0,51 - 0,49 \mu$ . Температура  $T$  может быть вычислена по формуле (42), или по какой-либо другой формуле, применимой к видимой области (см. т. II), если для данного  $\lambda$  наблюдать яркость  $E$ .

Сначала для этих трех приборов определялись коэффициенты пропорциональности, при помощи раскаленного абсолютно черного тела, температура которого была измерена термоэлементом. Затем это тело доводилось до гораздо более высокой температуры (напр., до  $2325^{\circ}$ ), которая измерялась по всем трем способам. Измерения дали: интегрального лучеиспускания в среднем  $2330^{\circ}$ , максимальной энергии  $2325^{\circ}$ , яркости  $2320^{\circ}$ . Из этих опытов следует, что на основании законов лучеиспускания практически возможно построить температурную шкалу. Если считать температуру пропорциональной корню четвертой степени из интегрального лучеиспускания черного тела и если принять разность температур

между точкой замерзания и точкой кипения воды равной  $100^{\circ}$ , то получается температурная шкала, тождественная со шкалою идеального газового термометра и теоретической, практически, однако, не осуществимой шкалою Thomson'a.

В последнее время появился ряд прекрасных обзоров методов оптической пирометрии, принадлежащих Day и Orstrand'у (1904), Weidner'у и Burgess'у (1905) и Jklé (1905).

В заключение упомянем, что различные исследователи прилагали методы оптической пирометрии для определения температуры вольтовой дуги. Сюда относятся измерения Wanner'a, Very, Lummer'a и Pringsheim'a, Féry и, наконец, Weidner'a и Burgess'a (1904), которые применили три метода и получили нижеследующие результаты:

пирометр Holborn-Kurlbaum'a . . . . .	3690 <sup>o</sup>
” Wanner'a . . . . .	3680 <sup>o</sup>
” Le Chatelier . . . . .	3720 <sup>o</sup>

Эти числа означают абсолютные и притом „черные“ температуры.

За последнее время появилось весьма большое число работ по оптической пирометрии. обстоятельный критический обзор сюда относящихся методов дали Burgess и Foote (1915). Некоторые из важнейших новых исследований мы помещаем в обзоре литературы. Wilsing и Scheiner (1909) определили температуры 109-ти звезд. Большое число исследований посвящено вопросу о температуре солнца; их производили Millochau, Гольдгаммер (1908), Müller (1910), Биске (большой ряд работ 1910—1915), Abbot (1911), Shook (1914) и др.

§ 14. Термоэлектрические пирометры. На стр. 47 мы напомнили, в чем заключается термоэлектрический метод измерения температур. Его применимость к высоким температурам начала выясняться, благодаря работам Le Chatelier, Barus'a, Holborn'a и Wien'a и др. На стр. 47 была приведена формула (33) Авенариуса, дающая термоэлектродвижущую силу, когда спаи находятся при температурах  $t_0$  и  $t$ ; при  $t_0 = 0^{\circ}$  имеем более простую формулу (34), стр. 47.

Pouillet (1836) первый воспользовался термоэлектрической парой  $Fe - Pt$  для измерения высоких температур. Железная трубка (рис. 27) или ствол  $baf$  закрыт с одной стороны железным дном  $c$ , к середине которого припаяна платиновая проволока, идущая вдоль оси трубки, наполненной магнезией или азбестом, чтобы проволока не могла коснуться внутренней стенки трубки. Конец платиновой проволоки присоединен к зажимному винту  $l$ ; другой зажим  $m$  соединен с самою трубкою. При помощи этих зажимов пирометр вводится в цепь, содержащую гальванометр. Конец ствола, где находится спай, вставляется в среду, температуру которой хотят измерить. Jolly употреблял пару  $Pt - Cu$ , Regnault и Rosetti вновь  $Pt - Fe$ , не получая хороших результатов.

В 1863 г. появилась обширная работа Вессегель'я, исследовавшего элемент  $Pt - Pd$ . Он вставил тонкую фарфоровую трубку  $ab$  (рис. 28) в более широкую трубку  $AB$  также фарфоровую. Через тонкую трубку

проведена палладиевая проволока *m*, а вне ее, но внутри широкой трубки — платиновая проволока *n*. Концы двух проволок скручены друг с другом. Обе проволоки соединены с проводами, идущими к гальванометру, а места соединения находятся внутри стеклянных согнутых трубок, окруженных тающим льдом. Трубка *AB* была вставлена в печь, так что ее середина, где находилось место соединения проволок из *Pt* и *Pd*, подвергалась наибольшему нагреванию. Весquegel калибровал показания своего пирометра при помощи воздушного пирометра, фарфоровый резервуар которого вставлялся в трубку *AB* через открытый при этом конец *B*. Оказалось, что температура *t* и сила *J* термоэлектрического тока связаны эмпирической формулою вида

$$\lg J = A + B_1 \lg t + \frac{C}{t}.$$

Весquegel воспользовался своим пирометром для опреде-

Рис. 28.



ления точек плавления металлов; об этом будет сказано ниже.

Вопрос о термоэлектрической пирометрии получил новый толчок, благодаря работам Le Chatelier, изучавшего пару из платины и сплава платины с 10% родия. Для калибрования он воспользовался рядом точек плавления и кипения, для которых он принял числа, отчасти перед тем определенные Violle'ем. Он нашел, что элемент *Pt* — (*Pt, Rh*) отличается особым постоянством, т. е. и после многократных накаливаний дает одну и ту же электродвижущую силу *e*, если возвращаться к прежней температуре спая. Эта сила *e*, однако, не выражается формулою Авенарисуса; до 300° она выражается более сложную формулою, но зато между 300° и 1200° можно положить  $e = A + Bt$ , где *A* и *B* постоянные числа. Barus произвел обширное исследование термоэлектрического пирометра, одна из проволок которого платиновая, а другая состоит из сплава платины с 20% иридия. Половина его книги, посвященной пирометрии, занята описанием и методом калибрования этого пирометра и сравнением его с парью Le Chatelier. Barus подробно описывает три рода приборов, служащих для калибрования пирометра.

В 1892 и 1895 годах появились работы Holborn'a и Wien'a, о которых уже было упомянуто на стр. 52. Они исследовали элемент Le Chatelier (платина и сплав платины с 10% родия), сравнивая его показания непосредственно с показаниями воздушного термометра. От фарфорового резервуара последнего шли две трубки в противоположных направлениях; через эти трубки были проведены проволоки пирометра,

Рис. 27.



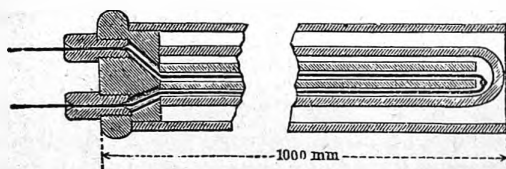
спай которого находился в центре резервуара. Одна из трубок была соединена с ртутным манометром обыкновенного устройства. Коэффициент расширения фарфора был определен и оказался равным 0,0000044 и не зависящим от температуры. Holborn и Wien убедились, что многократное нагревание пирометра до 1400° не вызывает в нем никаких изменений, и что температура  $t$  может быть выражена, как функция электродвижущей силы  $e$ , формулой вида

$$t = Ae - Be^2 + Ce^3 \dots \dots \dots (48)$$

где  $A$ ,  $B$  и  $C$  постоянные, имеющие, однако, для различных экземпляров пирометра неодинаковые значения. Если  $e$  выразить в микровольтах (см. т. IV), то для одного экземпляра найдено, например,  $t = 13,76e - 0,004841e^2 + 0,000001378e^3$  в пределах от 400° до 1440°.

Уголь вредно действует на этот пирометр; поэтому последний следует помещать в фарфоровых трубках. На рис. 29 показано внутреннее устройство

Рис. 29.



пирометра Le Chatelier в том виде, который ему придали мастера Kaiser'a и Schmidt'a в Берлине и Heraeus'a в Ганану (Hanau), по указаниям Holborn'a и Wien'a. Одна из проволок проходит через капиллярную фарфоровую трубку; кроме того,

обе проволоки окружены фарфоровыми трубками. Вместе с пирометром изготовляется гальванометр d'Arsonval'я, шкала которого непосредственно дает температуру спаия пирометра и доходит до 1500°.

В последние годы точная пирометрия достигла высокой степени совершенства благодаря работам, уже упомянутым в § 12. Из эмпирических формул ныне часто пользуются формулой Holman'a

$$\lg e = a + b \lg t$$

Burgess (1913) определил поправки, которые следует ввести, если пользоваться элементом  $Pt$  и 90%  $Pt$  + 10%  $Rh$  и определять величины  $a$  и  $b$  при помощи точек плавления цинка (491,4°) и меди (1083°). Эти поправки не превышают 5° (при 1200° и 1400°); при 1750° поправка равна 3°. Для элемента  $Pt$  и 90%  $Pt$  + 10%  $Jr$  поправки примерно такой же величины. Hoskin исследовал целый ряд термоэлементов и нашел, напр., для  $Pt$  | 90%  $Pt$  + 10%  $Rh$  формулу  $\lg e = 0,52 + 1,19 \lg t$ , для  $Fe$  | константан  $\lg e = 1,34 + 1,14 \lg t$ .

§ 15. Измерение весьма низких температур. Для измерения тех весьма низких температур, которых ныне удалось достигнуть, благодаря возможности ожижения газов, служат газовые термометры, термоэлектрические элементы и термометры, основанные на зависимости сопротивления проводников от температуры. Wroblewski сравнивал показания водородного термометра и термоэлектрического элемента медь-нейзильбер при температурах 100°, 0°, — 102°,9 и — 131°; последние две температуры получаются в жидком этилене, когда он кипит при давлении атмосферном

и при давлении в 30 мм. ртутного столба. Из этого сравнения он нашел, что температура  $t$  и отклонения гальванометра, которые могли считаться мерою электродвижущих сил  $e$ , связаны уравнением

$$t = 7,3256e - 0,12749e^2 + 0,0073998e^3 \dots \dots \dots (49)$$

по виду и даже по расположению знаков напоминающим уравнение (48) стр. 66. Величины  $e$  отрицательны, когда температура спая, служащего для измерения температур, ниже  $0^\circ$ , т. е. ниже температуры другого спая нейзильберовой проволоки с медною проволокою, идущею к гальванометру.

Olszewski пришел, однако, к другому выводу, сравнив между собою газовые термометры, наполненные водородом, азотом, кислородом и окисью азота. Последние три термометра дали при  $-150^\circ$  показания, отличавшиеся от показаний водородного термометра не более, чем на  $1^\circ$  или  $2^\circ$ ; между тем окись азота можно привести в жидкое состояние при  $-93^\circ,5$ , кислород при  $-118^\circ,8$  и азот при  $-146^\circ$ . Отсюда следует заключить, что водородный термометр и ниже  $-200^\circ$  дает верные результаты. Остается, однако, верный результат, что термоэлементом *Cu* — нейзильбер можно измерять температуры до  $190^\circ$ .

Travers и Jaquerod (1903) предложили пользоваться гелием при измерении весьма низких температур. Они нашли, что водородный термометр показывает при температуре жидкого кислорода на  $0,1^\circ$  меньше термометра с гелием, полагая, что при  $0^\circ$  в обоих термометрах давление равнялось 1000 мм. Впрочем, Olszewski еще раньше (1896) сравнил термометры с водородом и с гелием; он не нашел разности в их показаниях до  $-210^\circ$ .

Witkowski построил прибор для измерения весьма низких температур; главная часть прибора — посеребренная платиновая проволока (диаметр 0,06 мм., длина от 2 до 3 метров), электрическое сопротивление которой определяется. По сравнению с водородным термометром составлена табличка сопротивлений  $R$  в зависимости от температуры  $t$ .

Kamerlingh Onnes сперва (1897) пользовался термоэлементом медь-нейзильбер для измерения весьма низких температур; показания этого элемента он сравнил с показаниями водородного термометра. Позже (1903) он воспользовался термоэлементом константан-сталь и дошел до температуры в  $-210^\circ$ .

Holborn и Wien исследовали зависимость между сопротивлением  $w$  платиновой проволоки, а также между величиною  $e$  термоэлектродвижущей силы пары железо-константан и температурою  $t$ , указываемой водородным термометром. Оказалось, что между  $0^\circ$  и  $-190^\circ$ .

$$t = -258,3 + 5,0567w + 0,005855w^2,$$

где  $w$  выражено в омах (для проволоки, которую они исследовали). Далее они нашли, что между  $0^\circ$  и  $-190^\circ$

$$t = -0,0178e - 0,0000008784e^2,$$

где  $e$  выражено в микровольтах (т. IV). Meilink (1905) нашел, что до

— 197° можно пользоваться трехчленным уравнением, которое, однако, при еще более низких температурах оказывается непригодным. Pellat (1901) воспользовался явлением Пельтье (т. IV) для измерения низких температур.

Измерение весьма низких температур было доведено до высокой степени совершенства, благодаря работам Kamerlingh Onnes'а и его сотрудников. Они пользуются, главным образом, гелиевым термометром, термоэлектрическим термометром железо-константан и термометрами сопротивления из золота или из платины. Результаты этих работ помещены в длинном ряде работ, в известиях (Communications и Supplements к ним; до 1908 г. 21 статья) Лейденской лаборатории. В 1913 г. появился (Supplement N° 34) краткий обзор различных методов измерения низких температур. Из результатов упомянем об одном. Сравнение водородного и гелиевого термометра (Commun. 141) показало, что разности не превышают сотых долей градуса, как видно из следующей таблички:

$H_2$ . . .	— 23,96	— 102,70	— 204,71	— 258,39°
$He$ . . .	— 23,94	— 102,69	— 204,67	— 258,37°

Clay (Commun. 107, 1908) нашел, что термоэлемент  $Au-Ag$  дает хорошие результаты ниже — 200°. Henning (1913) сравнил водородный и платиновый (а также свинцовый) термометры между 0° и — 193°. Он находит, что формула Callendar'а не пригодна ниже 40°.

Rothe (1902) показал, что термометр, содержащий продажный пентан, весьма удобен для измерения низких температур. В позднейшей работе (1904) он сообщил результаты исследования этого термометра. Оказалось, что он дает возможность измерять температуры около — 190° с точностью до  $\pm 0,02^\circ$ . Новое исследование пентанового термометра произвели Hoffmann и Rothe (1907). Siebert и Kühn изготавливают такие термометры, которыми можно пользоваться до — 200°.

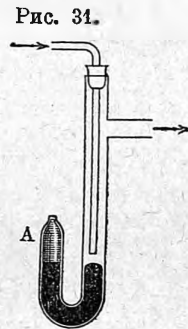
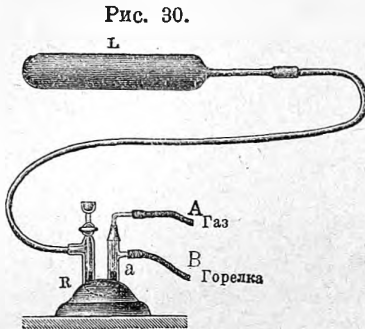
На возможность применения нефтяного эфира уже было указано на стр. 44.

**§ 16. Термостаты.** Терморегуляторами или термостатами называются приборы, при помощи которых поддерживают в данной, обыкновенно жидкой среде определенную заданную температуру в течение необходимого, иногда весьма продолжительного времени. Подробности об устройстве термостатов можно найти, напр., в книге Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig, 1893, стр. 60—78.

Bodenstein исследовал и подробно описал различные термостаты для температур между 100° и 700°. Ограничиваемся описанием одного из самодействующих термостатов, регулирующих приток газа к горелке, подогревающей данную среду. Схема прибора изображена на рис. 30. В подогреваемую среду, напр., в сосуд с водой, под которым находится зажженная газовая горелка, помещается резервуар  $L$ , наполненный воздухом и соединенный с  $U$ -образной трубкой, в нижней части которой находится ртуть. Газ протекает из  $A$  через тонкую трубку, нижнее отверстие  $a$  которой находится на небольшом расстоянии от ртути, когда



температура  $T$  резервуара  $L$  именно та, которую желают поддерживать. Через трубку  $B$  газ проходит к горелке. Когда температура среды поднимается выше  $T$ , то воздух в  $L$  расширяется, ртуть в правом колене поднимается и закрывает отверстие  $a$  газоприводной трубки. Чтобы горелка при этом не погасла, проводят к ней газ еще через другую трубку, снабженную краном, лишь чуть-чуть открытым; такую трубку можно вставить



между  $B$  и  $A$ . Когда среда охлаждается до  $T^0$ , отверстие  $a$  открывается и пламя горелки увеличивается. Дальнейшие работы о термостатах указаны в литературе.

Термостаты играют большую роль при бактериологических исследованиях. Относящиеся сюда приборы d'Arsonval'я, Lautenschlaeger'a, Altmann'a, Огнянникова (Врач N° 32, 1890), Красильчика (Ann. de l'Inst. Pasteur. 3 p. 166, 1889), Курчинского (Врач N° 30, 1892), Reichert'a и др. отчасти описаны в книгах: Гейсслер, Курс клинической бактериологии, Спб. 1893, стр. 8—11 и Габричевский, Руководство к клинической бактериологии, Спб. 1893, стр. 59—63.

Если температура  $T$  равна температуре кипения какого-либо вещества, то можно пользоваться термостатом Andreae, изображенным на рис. 31 и помещаемым непосредственно в данную среду. Упомянутое вещество помещается в закрытом колене  $A$  над ртутью; когда температура среды делается выше  $T$ , то вещество закипает, вследствие чего отверстие газоприводной трубки закрывается. При помощи этого термостата можно удерживать температуру постоянно в пределах до  $0^0,04$ .

Коловрат-Червинский (1909) построил замечательный термостат для высоких температур; этот прибор дает возможность целыми днями удерживать температуру до  $1000^0$  настолько постоянно, что колебания ее не превышают  $2^0-3^0$ . Henning (1913) построил термостат для низких температур, которым можно пользоваться до  $-150^0$ ; колебания температуры не превышают несколько сотых градуса.

Кн. Голицын построил термостат, который дает возможность около  $200^0$  удерживать температуру постоянно в пределах от  $0,01^0$  до  $0,003^0$ .

## ЛИТЕРАТУРА.

Из общих сочинений по термометрии укажем:

*В. Х. Лугинин.* Лекции о термометрии. Москва 1892 (литографир.).

*Н. Г. Егоров.* Современное состояние термометрии. Временник Главн. Палаты Мер и Весов 2 p. 55, 1895.

*Guillaume.* Traité pratique de la Thermométrie de précision. Paris 1889.

Статьи *Benoit, Marek'a, Pernet, Guillaume* и *Chappuis* в Travaux et Mém. du Bureau internat. des poids et mesures 1—6 и 10.

Статьи *Pernet, Jaeger'a, Gumlich'a* и др. в Abhandl. der Phys.-Techn. Reichsanst. 17 Berlin 1894.

*Waldo.* Modern Meteorology. Глава II. <sup>1</sup>

*Henning.* Grundlagen der Temperaturmessung. Braunschweig 1915.

*Kristine Meyer.* Entwicklung des Temperaturbegriffes. Braunschweig. Wiss. № 45, 1915.

## К § 1.

*W. Thomson (Lord Kelvin).* Edinb. Trans. 20 p. 270, 1851.

## К § 2.

*Regnault.* Mém. de l'Acad. 21 p. 168, 1847.

*Kapp.* W. A. (4) 5 p. 905, 1901; Diss. Königsberg, 1901.

*И. Лебедев.* Временник Гл. Палаты Мер и Весов 4 стр. 57, 1898.

*Miller.* Phil. Mag. (6) 20 p. 296, 1910.

*P. Chappuis.* Trav. et Mém. du Bur. des P. et Mes. 6, 1888; Phil. Mag. (5) 50 p. 433, 1900.

*A. Toepler.* Wied. Ann. 56 p. 609, 1895; 57 p. 325, 1896.

*M. Toepler.* Wied. Ann. 57 p. 310, 1896.

## К § 4 и 5.

*Лермантов.* Вопросы Физики. 1907, p. 335.

*Pernet, Jaeger und Gumlich.* Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 1, 1894; Instr. 15 p. 2, 41, 81, 117, 1895.

Калибрование термометров:

*Thorpe* и *Ruecker.* Rep. of British Assoc. Southampton 1882. Содержит обзор способов.

*Bessel.* Pogg. Ann. 6 p. 287, 1826.

*Thiesen.* Carl's Repert. 15 p. 285, 677, 1879. См. также Instr. 15 p. 46, 1895.

*Marek.* Carl's Repert. 15 p. 300, 1879; Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 2 p. 35; 4 p. 18; 5 p. 1.

*A. v. Oettingen.* Korrektion der Thermometer. Dorpat (Юрьев) 1865.

*Wild.* Bericht üb. d. Arbeiten zur Reform der schweiz. Urmaße. Zürich 1868.

*Dorn.* Schrift. d. phys.-ökonom. Ges. zu Königsberg 13, 1872.

*Hennert.* Traité des Thermomètres. p. 184, 1858.

*Benoit.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 2 p. 35, 1882.

*Broch.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 5, 1886.

*Г-жа Гарнаридер.* Описание методов калибрования термометров. С предисловием *Guillaume'a.* Москва 1904.

*Hansen.* Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wiss. 15, 1874.

*Лермантов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 10 p. 244, 1878.

## К § 6.

*Thiesen.* Vergleichung der Quecksilbertherm. Metronomische Beiträge 3. Berlin, 1881.

*Hergesell.* Meteorolog. Ztschr. 14 p. 433, 1897.

*Guillaume.* Traité de la Thermométrie, p. 328.

*Boettcher.* Instr. 8 p. 409, 1888.

*Marchis*. C. R. 124 p. 443, 1897; Ztschr. phys. Chem. 29 p. 1, 1899; 37 p. 553, 605, 1901; Journ. de phys. (3) 7 p. 573, 1898; 8 p. 193, 1899.

*Hoffmann*. Instr. 17 p. 257, 1897.

По вопросу об отставании термометров появился ряд статей в *Meteorolog. Ztschr.* 1897, p. 45, 121, 276, 433; 1898, p. 182; 1901, p. 257; 1904, p. 489; 1910, p. 400; 1911, p. 88 (*Quervain*, обзор), 90. По тому же вопросу статьи: *Marvin*. Monthly Weath. Rev. 17, 1899; *Harper*. Bull. Bur. of Stand. 8 p. 659, 1913; *J. Wash. Acad. of Sc.* 2 p. 202, 1912  
*Wiebe*. Instr. 28 p. 293, 1908; 30 p. 245, 1910.

## К § 7.

*Guillaume*. Séances de la Soc. fr. de phys. 1891, p. 17.

*Mahlke*. Instr. 13 p. 85, 1893; 14 p. 76, 1894.

*Adam*. Instr. 27 p. 101, 1907.

*Buckingham*. Bull. Bur. of Stand. 8 p. 239, 1911.

*Dimmer*. Wien. Ber. 122 p. 1439, 1629, 1735 (1913 г.).

## К § 8.

*Thiesen, Scheel и Sell*. Instr. 15 p. 433, 1895.

*Chappuis*. Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 6, 1888.

*Marek*. Instr. 10 p. 283, 1890.

*Thiesen, Scheel и Sell*. Instr. 15 p. 433, 1895; *W. A.* 58 p. 168, 1896.

*Wiebe*. Instr. 10 p. 435, 1890.

*Waidner и Dickinson*. Bull. Bur. of Stand. 3 p. 663, 1907; Instr. 28 p. 375, 1908.

## К § 9.

*Crafts*. Chem. Ber. 20 p. 709, 1887; *Nature* (англ.) 26 p. 466, 1882.

*Walferdin*. Bull. de la Soc. géolog. de France 13 p. 118, 1841—1842; *C. R.* 1840, p. 292; 1842, p. 63; *Pogg. Ann.* 57 p. 541, 1842.

*Scheurer-Kestner*. C. R. 121 p. 553, 1895.

*Meissner*. Instr. 29 p. 93, 1909.

*Beckmann*. Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 638, 1888; 15 p. 672, 1894; 21 p. 252, 1896; 40 p. 142, 1902; 44 p. 193, 1903; 51 p. 329, 1905.

## К § 11.

*Palmer*. Phys. Rev. 21 p. 65, 1905.

*White*. Phys. Rev. 31 p. 135, 159, 1910.

*Siemens*. Lum. electr. 28 p. 602, 1888.

*Dickinson и E. F. Mueller*. Bull. Bur. of Stand. 9 p. 483, 1913.

*Jaeger и Steinwehr*. Wied. Ann. (4) 43 p. 1165, 1914.

*Waidner, Dickinson и др.* Bull. Bur. of Stand. 11 p. 571, 1915.

*Zernicke*. Proc. Amst. Akad. 18 p. 914, 1916.

## К § 12.

*Barus*. Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1892 (Монография, содержащая всю литературу пирометрии). |

*Barus*. Les progrès de la Pyrometrie. Rapp. prés. au Congrès int. de phys. I p. 143. Paris 1900.

*Le Chatelier et Boudouard*. Méasure des tempér. élevées. Paris 1900.

*Burgess и Le Chatelier*. The Measurement of high Temperature. 3 изд. Нью-Йорк, 1912; нем. перевод Springer, 1913.

*Holborn и Day*. Wied. Ann. 68 p. 817, 1899; Wied. Ann. (4) 2 p. 505, 1900; *Amer. J. of Sc.* (4) 8 p. 165, 1899.

*Holborn и Valentiner*. Berl. Ber. 1906, p. 811.

*P. Chappuis*. Phil. Mag. (6) 3 p. 243, 1902.

*Le Chatelier*. C. R. 107 p. 862, 1888; 108 p. 1046, 1096, 1889; 111 p. 123, 1890.

*Edwards*. Contrib. Jeff. Phys. Labor. 2 № 8; *Proc. Amer. Akad. of Arts and Sc.* 40 p. 549, 1905.

- Campbell*. Phil. Mag. (6) 9 p. 713, 1905.  
*Thiesen*. Instr. 23 p. 363, 1905.  
*P. Chappuis u. J. A. Harker*. Phil. Trans. 194 A p. 37, 1900; Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 12, 1900; Journ. de phys. (3) 10 p. 20, 1901.  
*Harker*. Phil. Trans. 203 p. 343, 1904; Proc. R. Soc. 73 p. 217, 1904.  
*Travers u. Gwyer*. Ztschr. f. phys. Chem. 52 p. 437, 1905.  
*Holborn*. Wied. Ann. (4) 6 p. 242, 1901.  
*Heycock u. Neville*. Trans. Chem. Soc. 1895.  
*Dickson*. Phil. Mag. (5) 44 p. 445, 1897.  
*Waidner u. Burgess*. Phys. Rev. 28 p. 467, 1909; Bull. Bur. of Stand. 7 p. 1, 1911.  
*Appleyard*. Phil. Mag. (5) 41 p. 62, 1896.  
*Waidner u. Mallory*. Phil. Mag. (5) 44 p. 165, 1897.  
*Langmuir*. Phys. Rev. (2) 7 p. 302, 1916.  
*Lummer*. Verflüssigung der Kohle. Braunschweig 1914.  
*Brown*. Phys. Rev. (2) 5 p. 126, 1915.  
*Burgess*. Phys. Ztschr. 1913, p. 154.  
*Jaeger u. Steinwehr*. Wied. Ann. (4) 43 p. 1165, 1914.  
*Waidner u. Burgess*. Bull. Bur. of Stand. 6 p. 149, 1909; 7 p. 1, 1909; Phys. Rev. 28 p. 467, 1909.  
*F. E. Smith*. Phil. Mag. (6) 24 p. 541, 1912.  
*Holborn u. Henning*. Wied. Ann. (4) 26 p. 844, 1908; 35 p. 761, 1911.  
*Richardson*. Phys. Rev. 27 p. 183, 1908.  
*Day u. Josman*. Wied. Ann. (4) 38 p. 849, 1912; Amer. J. of Sc. 29 p. 93, 1910; 33 p. 517, 1912; Journ. de phys. 1912, p. 712, 831, 899.  
*Clay*. Comm. Leiden 107 d, 1908.  
*Adams u. Johnston*. Amer. Journ. of Sc. 33 p. 534, 1912.

## K § 13.

- Holborn u. Hennig*. Berl. Ber. 1905, p. 311.  
*Wanner*. Phys. Ztschr. 1 p. 226, 1900; 3 p. 112, 1901.  
*Hartmann*. Phys. Rev. 19 p. 452, 1904. ||  
*Wanner*. Wied. Ann. (4) 2 p. 141, 1900.  
*Lummer u. Pringsheim*. Verh. d. d. phys. Ges. 1 p. 230, 1899; 3 p. 36, 1901; 5 p. 3, 1903; Phys. Ztschr. 3 p. 97, 233, 1901—1902.  
*Holborn u. Kurlbaum*. Berl. Ber. 1901. p. 712; Instr. 22 p. 55, 1902; Wied. Ann. (4) 10 p. 225, 1903.  
*Scewart*. Phys. Rev. 13 p. 257, 1901; 15 p. 306, 1902; Phys. Ztschr. 4 p. 1, 1902.  
*Lummer*. Verh. d. d. phys. Ges. 3 p. 142, 1901; Phys. Ztschr. 3 p. 219, 1902.  
*Schuster*. Astrophys. J. 71 p. 258, 1901.  
*Herzprung*. Ztschr. f. wiss. Photographie 3 p. 173, 1905.  
*Millichau u. Fery*. C. R. 143 p. 505, 570, 731, 1906; 146 p. 252, 372, 1908.  
*Millichau*. Journ. de Phys. (4) 6 p. 389, 1907; 8 p. 347, 1909.  
*Coblentz*. Phys. Rev. 24 p. 307, 1907.  
*Гольдаммер*. Wied. Ann. (4) 25 p. 905, 1908.  
*Wilsing u. Scheiner*. Publ. Potsdam. Observ. 19 N° 1 (N° 56), 1909; Astronom. Nachr. 183 p. 97, 1909.  
*Wilsing*. Astrophys. J. 32 p. 130, 1900.  
*Nordmann*. C. R. 149 p. 557, 662, 1038, 1909; 150 p. 448, 669, 1910.  
*Heppenger*. Wien. Ber. 119 p. 197, 1910.  
*Fery*. C. R. 134 p. 977, 1201, 1902; Ann. chim. et phys. (7) 27 p. 433, 1902; Journ. de phys. s. (4) p. 97, 1903; 3 p. 32, 701, 1904.  
*Day u. Van Ostrand*. Astrophys. J. 19 p. 1, 1904.  
*Waidner and Burgess*. Phys. Rev. 19 p. 241, 1904.  
*Реньева*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1913, p. 362; 1913 II, p. 100.  
*Schook*. Phys. Rev. 31 p. 342, 1910.

- Буске*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1911, p. 209; 1915, p. 23; 1916, p. 23; 1916, p. 297; Дисс. Варшава 1915; *Astrophys. J.* 43 p. 197, 1916.  
*Paterson u Duhding*. *Phil. Mag.* (6) 30 p. 34, 1915.  
*Benedict*. *Wied. Ann.* (4) 47 p. 641, 1915.  
*Hyde*. *Wied. Ann.* (4) 49 p. 144, 1916.  
*Schaefer*. *Wied. Ann.* (4) 50 p. 841, 1916.  
*Forsythe*. *Astrophys. J.* 43 p. 295, 1916.  
*Burgess u Foote*. *Bull. Bur. of Stand.* 12 p. 91—178, 1915.

## К § 14.

- Le Chatelier*. *C. R.* 102 p. 819, 1886; *Bull. Soc. chim. Paris* 44 p. 482, 1886; 47 p. 2, 300, 1887; *Journ. de phys.* (2) 6 p. 23, 1887; Sixième Congrès Industrie du gas. Paris, Июнь 1888.  
*Barus*. *Messung hoher Temperaturen*. Leipzig 1892, p. 41—92; *Phil. Mag.* (5) 29 p. 141, 1890; *Siil. Journ.* 39 p. 478, 1890.  
*Pêcheux*. *Le Pyromètre thermoelectrique*. Paris 1909.  
*Burgess u Le Chatelier*. *The Measurement of High Temperature* 3 изд. Нью-Йорк, 1912; нем. перевод Springer 1913.  
*Schoentjes*. *Arch. Sc. phys.* (4) 5 p. 136, 1898.  
*Behn u Kiebitz*. *Wied. Ann.* (4) 12 p. 421, 1903.  
*Shearer*. *Phys. Rev.* 15 p. 243, 1902.  
*Rothe*. *Instr.* 19 p. 143, 1899; 22 p. 192, 1902.  
*Pellat*. *C. R.* 133 p. 921, 1901.

## К § 15.

- Travers u Jaquerod*. *Proc. R. Soc.* 70 p. 484, 1902; *Ztschr. f. phys. Chem.* 45 p. 385, 1903.  
*Holborn u Wien*. *Berl. Ber.* 1896, p. 673; *W. A.* 59 p. 213, 1896; *Instr.* 16 p. 344, 1896; 17 p. 142, 1897; 28 p. 759, 1908.  
*Ladenburg u Kruegel*. *Chem. Ber.* 32 p. 1818, 1899.  
*Meilink*. *Versl. K. Akad. v. Wetensch.* 1904—1905, p. 212, 221; *Communicat. Phys. Labor. Leiden* № 93.  
*Dewar*. *Proc. R. Soc.* 76 p. 316, 1905.  
*Behn u Kiebitz*. *Wied. Ann.* (4) 12 p. 421, 1903.  
*Shearer*. *Phys. Rev.* 15 p. 243, 1902.  
*Rothe*. *Instr.* 19 p. 143, 1899; 22 p. 192, 1902; 24 p. 47, 1904; 27 p. 265, 1907.  
*Pellat*. *C. R.* 133 p. 921, 1901.  
*Henning*. *Wied. Ann.* (4) 40 p. 635, 1913.  
*Kamerlingh Onnes* (см. в тексте).

## К § 16.

- Gumlich*. *Instr.* 18 p. 317, 1898.  
*Rothe*. *Instr.* 19 p. 143, 1899; 20 p. 14, 33, 1902.  
*Bodenstein*. *Ztschr. phys. Chem.* 30 p. 113, 1899.  
*Gouy*. *Journ. de Phys.* (3) 6 p. 479, 1897.  
*Ostwald*. *Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms*. *Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wiss.* 26 № 2 p. 40.  
*Galitzin*. *Ztschr. f. komprim. u. flüssige Gase* 3 № 4.  
*Weinhold*. *Wied. Ann.* (4) 5 p. 943, 1901.  
*Bradley u Browne*. *Journ. phys. Chem.* 6 p. 118, 1902.  
*Geer*. *Journ. phys. Chem.* 6 p. 85, 1902.  
*Коловрат-Червинский*. *Journ. de Phys.* (4) 8 p. 495, 1909; *Instr.* 29 p. 295, 1909  
 Diss. 1918.  
*Henning*. *Instr.* 1913, p. 33.  
*Герасимов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1913, p. 1668.

## ГЛАВА ТРЕТЬЯ.

## Зависимость размеров и давления тел от температуры.

§ 1. Температурные коэффициенты размеров твердых тел. На стр. 9 мы дали общую формулу (6) для среднего температурного коэффициента между двумя данными температурами  $t_1$  и  $t_2$  и формулу (7,а) для температурного коэффициента при определенной данной температуре  $t$ ; эти формулы относились к произвольной физической величине  $z$ , меняющейся при заданных добавочных условиях, в зависимости от температуры.

Обращаемся к случаю, когда  $z$  представляет одну из величин, определяющих геометрические размеры твердого тела, т. е. длину  $l$ , поверхность  $s$  или объем  $v$ . Добавочным условием обыкновенно является в этом случае постоянство внешнего давления, под которым тело находится. Что же касается влияния температуры на давление, производимое телом на окружающую его оболочку, т. е. влияния, упомянутого в заголовке этой главы, то мы будем рассматривать таковое почти только для тел газообразных и жидких.

Мы предположим, что рассматриваемое твердое тело изотропно (т. I), и, след., влияние температуры на линейные размеры его не зависит от направления последних. Случай анизотропного тела будет рассмотрен впоследствии. Положим, что  $l_0$  и  $l_t$  (или просто  $l$ ) расстояние при  $0^\circ$  и  $t^\circ$  двух точек твердого тела, т. е. то, что во многих случаях может быть названо длиной твердого тела. Мы можем написать

$$l = f(t) \dots \dots \dots (1)$$

Эмпирически можно эту функцию представить в виде

$$l = l_0(1 + At + Bt^2 + Ct^2 + \dots) \dots \dots \dots (2)$$

На основании общей формулы (6), стр. 9. имеем для среднего коэффициента линейного расширения выражение

$$\alpha_{1,2} = \frac{l_2 - l_1}{l_0 t_2 - t_1} \dots \dots \dots (3)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  значения длины  $l$  при температурах  $t_1$  и  $t_2$ . (2) и (3) дают

$$\alpha_{1,2} = A + B(t_1 + t_2) + C(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \dots \dots \dots (4)$$

Если  $t_1 = 0$  и  $t_2 = t$ , то получаем для среднего коэффициента между  $0^\circ$  и  $t^\circ$

$$\alpha_t = A + Bt + Ct^2 + \dots \dots \dots (5)$$

Для коэффициента линейного расширения при  $t^\circ$  имеем на основании (16), стр. 11

$$\alpha = A + 2Bt + 3Ct^2 + \dots \dots \dots (6)$$

что получается и из (4), если положить  $t_2 = t_1 + \Delta t_1$  и потом  $\Delta t_1 = 0$  и  $t_1 = t$ , или проще  $t_1 = t_2 = t$ . Если коэффициент  $\alpha$  дан, как функция температуры  $\alpha = f(t)$ , в частном случае, вида

то вообще

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \dots \dots \dots (7)$$

а в частном случае

$$l = l_0 [1 + \int \alpha dt] \dots \dots \dots (8)$$

$$l = l_0 \left[ 1 + \alpha_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 t^2 + \frac{1}{3} \alpha_2 t^3 + \dots \right] \dots \dots \dots (9)$$

Для удлинения  $l_2 - l_1$ , соответствующего повышению температуры от  $t_1$  до  $t_2$ , имеем  $l_2 - l_1 = l_0 \int_{t_1}^{t_2} \alpha dt$ , и в частном случае

$$l_2 - l_1 = l_0 (t_2 - t_1) \left[ \alpha_0 + \frac{1}{2} \alpha_1 (t_1 + t_2) + \frac{1}{3} \alpha_2 (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \dots \right]$$

Но сравнение (9) и (2) показывает, что  $\alpha_0 = A$ ,  $\frac{1}{2} \alpha_1 = B$ ,  $\frac{1}{3} \alpha_2 = C$  и т. д., и потому (4) дает

$$l_2 - l_1 = l_0 \alpha_{1,2} (t_2 - t_1) \dots \dots \dots (10)$$

Полагая опять  $t_1 = 0$  и  $t_2 = t$ , получаем  $l - l_0 = l_0 \alpha_1 t$ , или

$$l = l_0 (1 + \alpha_1 t) \dots \dots \dots (11)$$

Для поверхности  $s$  и для объема  $v$  можно написать формулы, вполне аналогичные формулам от (2) до (11), с той только разницею, что вместо различных  $\alpha$  появятся коэффициенты  $\beta$  или  $\gamma$  поверхностного или объемного расширения. Для изотропной среды  $\beta = 2\alpha$  и  $\gamma = 3\alpha$ , см. стр. 11. Иногда рассматривают, вместо величин (16) и (18), стр. 11, которые перепишем так:

$$\alpha' = \frac{l}{l_0} \frac{dl}{dt}; \quad \gamma = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt} \dots \dots \dots (12)$$

величины

$$\alpha' = \frac{1}{l} \frac{dl}{dt}; \quad \gamma' = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} \dots \dots \dots (13)$$

Заметим, что если  $\gamma' = 3\alpha' = \text{Const.}$ , то получается

$$l = l_0 e^{\alpha' t} \quad v = v_0 e^{\gamma' t} \dots \dots \dots (14)$$

Относительно теплового расширения твердых тел мы сделаем одно важное замечание. Расширение твердого однородного тела  $M$  (рис. 32) происходит во всех его частях совершенно свободно, без появления внутренних натяжений или давлений. Так, напр., расширение мысленно выделенной внутри тела части  $A$  не вызывает давления на остальную часть тела  $BVB$ . Это явствует из того, что из однородного твердого тела можно при всякой его температуре, не слишком близкой к точке плавления, искусственно выточить любую внутреннюю часть без изменения остальной части  $BVB$  (допускаем отсутствие чисто технических трудностей). Если бы при какой-либо температуре часть  $A$  давила на часть  $BVB$ , то вынутые части  $A$  повлекло бы за собою уменьшение полости, чего, однако, не наблюдается. Отсюда следует, что масса  $BVB$  при на-



гревании сама располагается в том пространстве, которое на рисунке ограничено изнутри и извне пунктиром, без понуждения со стороны расширяющейся части *A*. Такое же совершенно изменение массы *BVV* было бы вызвано нагреванием и в случае отсутствия части *A*. Из сказанного вытекает, что если нагревать полое тело, то полость его

Рис. 32.

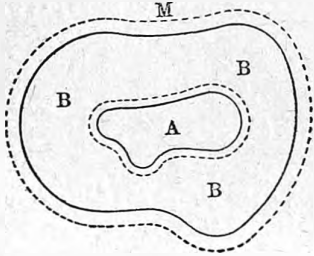
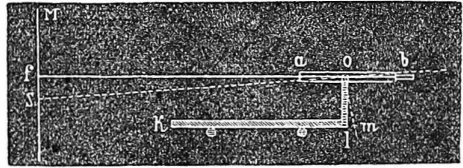


Рис. 33.

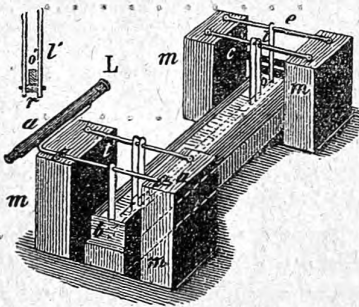


расширяется настолько же, насколько она расширилась бы, если бы она была наполнена тем же веществом, из которого состоит полое тело (оболочка). Мы уже неоднократно пользовались этим положением, начиная со стр. 19 или 20.

## § 2. Методы определения коэффициентов расширения твердых тел.

I. Метод Laplace'a и Lavoisier. К первым точным определениям линейного расширения тел относятся измерения, произведенные Laplace'ом и Lavoisier. Их метод выясняется из схематического рис. 33. Стержень *kl*, приготовленный из испытуемого вещества, помещается на двух валиках в металлический ящик, под которым находится печка. Конец *k* упирается в неподвижный вертикальный брусок, не отмеченный на рисунке. Конец *l* упирается в вертикальный стержень *ol*, неизменно связанный со зрительной трубой *ab*, могущей вращаться около точки *o*. Через эту трубу можно видеть деления вертикального масштаба, установленного на расстоянии 200 м. от трубы и определить то место *f*, изображение которого совпадает с нитью окуляра *b*. Ящик, в котором находится *kl*, наполняют тающим льдом, доводят *ol* до соприкосновения с *kl*, и делают отсчет на шкале. Затем ящик наполняют маслом или водой и нагревают жидкость до некоторой температуры, которую определяют при помощи ртутных термометров. Стержень *kl*, удлиняясь, перемещает *ol* в положение *om*, вследствие чего и труба *ab* поворачивается около оси *o* на угол, равный  $\angle lom$ . Наблюдатель видит теперь уже вместо *f* другое деление *z* шкалы. Если удлинение *lm* стержня *kl* обозначить через  $\Delta$ , то ясно, что  $fs : \Delta = fo : ol$ . Удлинение  $\Delta$  оказалось, таким образом, увеличенным в 744 раза. Зная длину стержня,

Рис. 34.

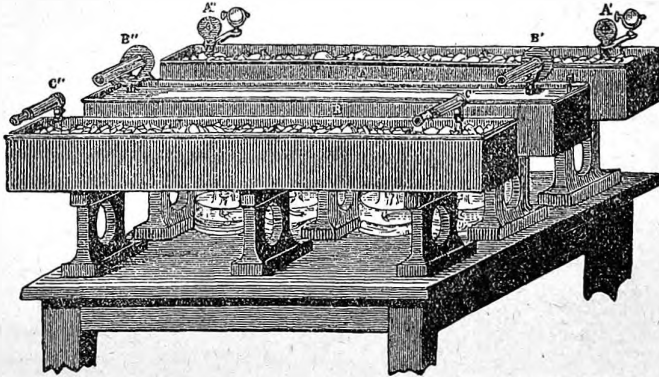


температуры, которую определяют при помощи ртутных термометров. Стержень *kl*, удлиняясь, перемещает *ol* в положение *om*, вследствие чего и труба *ab* поворачивается около оси *o* на угол, равный  $\angle lom$ . Наблюдатель видит теперь уже вместо *f* другое деление *z* шкалы. Если удлинение *lm* стержня *kl* обозначить через  $\Delta$ , то ясно, что  $fs : \Delta = fo : ol$ . Удлинение  $\Delta$  оказалось, таким образом, увеличенным в 744 раза. Зная длину стержня,

удлинение  $\Delta$  и повышение температуры, легко определить средний коэффициент расширения между  $0^\circ$  и температурою  $t$  воды или масла.

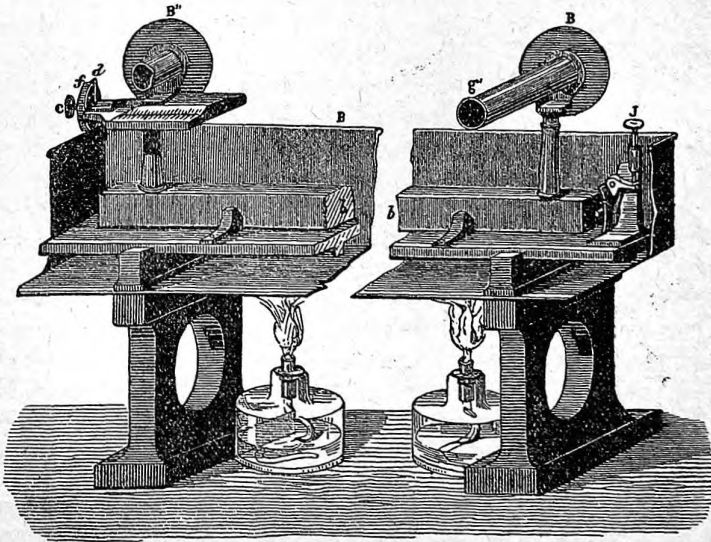
Самый прибор изображен на рис. 34. Испытуемый стержень лежит

Рис. 35.



на валиках, поддерживаемых стеклянными брусками  $L$ . На отдельном рисунке  $o'$  представляет сечение стержня,  $r$  валик. Один конец стержня упирается в неподвижный брусок  $e$ ; другой же его конец упирается на брусок  $tb$ , вращающийся, вместе с трубою  $L$ , около оси  $aa$ .

Рис. 36.



Lavoisier и Laplace определили при помощи этого прибора коэффициенты линейного расширения различных металлов, а также различных сортов стекла.

II. Метод Ray и Ramsden'a. Метод Ramsden'a, которым в 1784 г. воспользовался Роу для определения коэффициента расширения мер, служивших для английских градусных измерений, заключается в следующем. На крепких ножках установлены параллельно друг другу три ящика; крайние ящики  $A$  и  $C$  (рис. 35) остаются во время опытов наполненными тающим льдом, между тем как в средний  $B$  наливаются вода или масло, нагреваемые до определенной температуры. Укороченный разрез среднего ящика изображен на рис. 36. В каждом из трех ящиков помещен брусок, при чем брусок в среднем ящике  $B$  и есть тот, коэффициент расширения которого требуется определить. К его концам прикреплены объективы  $B'$  и  $B''$  двух зрительных труб; окуляры  $C'$  и  $C''$  присоединены к концам бруска, находящегося в ящике  $C$ , между тем как на бруске в  $A$  помещены два кольца  $A'$  и  $A''$ , в центре которых перекрещиваются нити, освещенные зеркальцами или собирательными стеклами. Значки  $A'$  и  $A''$  и окуляры  $C'$  и  $C''$  остаются во все время опыта неподвижными.

Брусок в среднем ящике  $B$  правым концом упирается в особый механизм, дающий возможность, вращая головку винта  $J$ , несколько передвигать весь брусок по направлению его длины. На другом конце имеется масштаб, нони ус и микрометрический винт, при помощи которых можно перемещать объектив  $B''$  в сторону на определенную величину, при чем точность измерения доходит до 0,003 мм., что составляет приблизительно 1:10<sup>8</sup> часть длины бруска (около 2 метров). Наблюдения производились следующим образом. Брусок в  $B$  сперва тоже окужался тающим льдом, и затем при помощи винта  $J$  и микрометра *сfd* объективы  $B'$  и  $B''$  устанавливались так, чтобы точки пересечения нитей  $A'$  и  $A''$  совпадали с вертикальными нитями окуляров  $C'$  и  $C''$ . Затем наливали в ящик  $B$  жидкость и нагревали ее до определенной измеряемой температуры  $t$ ; брусок  $B$  удлинился, объектив  $B''$  сдвинулся налево и вместе с ним изображение нитей  $A''$  в фокальной плоскости окуляра  $C''$  сдвинулось также налево. Некоторое, хотя и весьма малое смещение изображения произошло и в окуляре  $C'$ , так как объектив  $B'$  находился не на самом конце бруска. При помощи винта  $J$  приводят сперва пересечение нитей  $A'$  на нить окуляра  $C'$  и затем уже перемещают объектив  $B''$  направо, пока и в окуляре  $C''$  пересечение нитей значка  $A''$  не совпадает с вертикальной нитью окуляра  $C''$ . Величина, на которую приходится сдвинуть объектив  $B''$ , и которая измеряется микрометром *сfd*, равна удлинению части бруска, находящейся между вертикальными плоскостями, проходящими через оптические оси обеих зрительных труб. Зная длину этой части бруска, удлинение и температуру  $t$ , уже легко получить средний коэффициент линейного расширения между  $0^{\circ}$  и  $t^{\circ}$ .

III. Метод Fuess'a и Glatzel'я. Интересен прибор, построенный механиком Fuess'ом, при помощи которого Glatzel определял коэффициенты расширения различных твердых тел. Вертикальный стержень из испытуемого вещества помещается внутри медной трубки, окруженной сосудом, в котором можно быстро менять температуру, пропуская струю пара или струю воды. Стержень упирается снизу на микрометрический

винт, а сверху на короткое плечо рычага, длинным плечом которого является стрелка, острием своим указывающая на деления вертикальной дуговой шкалы. При помощи микрометричного винта перемещают стержень после каждого нагревания или охлаждения в такое положение, чтобы стрелка указывала на нуль деления. Число оборотов головки микрометричного винта определяет искомое изменение длины стержня.

IV. Метод дифференциальный. Когда, изучая стержни, служившие для французских градусных измерений, воспользовался способом, предложенным De-Luc'ом. Платиновый стержень  $AB$  (рис. 37),

Рис. 37.



длиною в 12 футов, расположен рядом с медным  $A'B'$ . На  $AB$  имеется шкала делений, на  $A'B'$  нониус к этой шкале. Концы  $A$  и  $A'$  соединены неподвижно. При нагревании медь сильнее расширяется, чем платина, конец  $B'$  скользит вдоль  $AB$ , и отсчет на нониусе меняется. Такие отсчеты производились при  $0^\circ$  и при  $100^\circ$ . Зная коэффициент расширения платины, можно отсюда определить коэффициент расширения меди. Этим способом воспользовались Dulong и Petit, изучая тепловое расширение различных тел; длина стержней в их опытах равнялась только 1,2 м. Сюда же можно отнести прибор Leman'a и Wegner'a (1913), в котором измеряется разность расширений вертикального U-образного стержня из кварца и исследуемого стержня, помещаемого между ветвями первого так, что его нижний конец опирается на нижнее соединение кварцевых ветвей. Измеряется разность расширений исследуемого материала и кварца; расширение последнего известно.

V. Метод весового термометра. В § 10 предыдущей главы, стр. 45, мы познакомились с весовым термометром и показали каким образом он может служить для измерения температуры  $t$ , когда известны средние коэффициенты кубического расширения  $\alpha_t$  и  $\beta_t$  между  $0^\circ$  и  $t_0$  жидкости (ртути), которою термометр наполнялся, и вещества (стекла), из которого он сам сделан; для этого служат формулы (28) или (31), стр. 46, 47. Допустим, однако, что коэффициент расширения  $\alpha_t$  жидкости был определен каким-либо способом, и что мы измеряем температуру  $t$ , до которой прибор нагревается, при помощи другого термометра, напр., воздушного; тогда манипуляция, описанная на стр. 46, даст нам коэффициент кубического расширения  $\beta_t$  оболочки на основании формулы (27), стр. 46.

$$P_t(1 + t\alpha_t) = P_0(1 + t\beta_t) \dots \dots \dots (15)$$

в которой  $P_0$  и  $P_t$  веса ртути, наполняющей прибор при  $0^\circ$  и  $t^\circ$ . Формула (15) дает

$$\beta_t = \frac{P_t(1 - t\alpha_t) - P_0}{P_0 t} \dots \dots \dots (16)$$

Прибор, по устройству тождественный с весовым термометром, может, однако, служить и для определения коэффициента кубического расширения

Рис. 38.



всякого твердого тела, если его можно поместить внутри прибора (как это показано на рис. 38), придав ему форму цилиндра или параллелепипеда. Вес  $p$  этого тела и его плотность  $d_0$  при  $0^\circ$  должны

быть известны, равно как и коэффициенты  $\alpha_t$  и  $\beta_t$  расширения ртути и стекла; из них  $\beta_t$  определяется предварительно вышеизложенным способом для данного сорта стекла. Обозначим опять через  $P_0$  и  $P_t$  вес ртути, наполняющей при  $0^\circ$  и  $t^\circ$  свободное пространство внутри прибора, и через  $\delta_0$  плотность ртути при  $0^\circ$ . Объем прибора, занятый испытуемым телом и ртутью при  $0^\circ$ , равен  $\frac{p}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}$ , а след. при  $t^\circ$  этот объем делается равным

$$\left(\frac{p}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}\right) \cdot (1 + \beta_t)t$$

Он теперь наполнен объемом тела и оставшеюся в приборе ртутью, вес которой равен  $P_t$ . Объем тела при  $t^\circ$  равен  $\frac{P_t}{d_0} (1 + x_t)t$ , где  $x_t$  искомый средний коэффициент кубического расширения тела между  $0^\circ$  и  $t^\circ$ ; объем ртути равен  $\frac{P_t}{\delta_0} = (1 + \alpha_t)t$ . Мы имеем следующее равенство:

$$\left(\frac{p}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}\right) (1 + \beta_t)t = \frac{P_t}{d_0} (1 + x_t)t + \frac{P_t}{\delta_0} (1 + \alpha_t)t \quad \dots \dots (17)$$

из которого и определяется искомая величина  $x$ . Этим способом пользовались Dulong и Petit при определении коэффициентов куб. расширения различных металлов. Ртуть можно заменить и другою жидкостью.

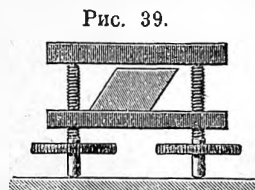
VI. Способы Matthiesen'a и Корр'a. Мы узнаем коэффициент кубического расширения твердого тела, если определим его плотность при различных температурах, ибо плотность обратно пропорциональна объему, занятому данным количеством вещества. Плотности  $d_0$  и  $d_t$  при  $0^\circ$  и  $t^\circ$  связаны равенством

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha_t t} \quad \dots \dots \dots (18)$$

где  $\alpha_t$  средний между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  коэффициент кубического расширения. На этом основаны методы Matthiesen'a и Корр'a. Matthiesen поступил следующим образом. Сперва он определил коэффициенты линейного расширения стеклянных стержней и затем, по способу Архимеда, пользуясь кусками того же стекла, плотность воды при различных температурах. Наконец, он определил потерю веса испытуемых тел в воде, нагретой до различных температур, т. е. по способу Архимеда определял плотность  $d_t$  этих тел при различных температурах.

Корр определял плотность целого ряда металлов и стекол при различных температурах по способу флакона, примененному для твердых тел.

VII. Метод Fizeau. Остроумный метод Fizeau, ныне получивший широкое применение благодаря работам Benoit и Abbe, основан на принципе, который будет понятен из рис. 39, представляющего прибор Fizeau в простом виде. Три винта, из которых на рис. изображены только два и которые ныне делаются из сплава платины с 10% иридия, проходят через круглую пластинку близ ее краев, составляя треножный столик, на который кладется тело, линейный коэффициент расширения которого требуется определить. На верхние тупые концы винтов кладется стеклянная пластинка, при чем длина винтовых ножек, расположенных выше столика, регулируется таким образом, чтобы между нижнею поверхностью стеклянной пластинки и верхнею поверхностью тела оставался тонкий слой воздуха. Эта поверхность тела шлифуется не вполне плоскою (в первоначальном методе Fizeau), но, напр., несколько выпуклою. Если осветить прибор сверху однородным (монохроматическим) светом, то в тонком слое воздуха обнаруживаются интерференционные полосы, напр., в виде колец Ньютона, если поверхность тела выпукла в середине; в общем случае эти полосы представляются в виде темных и светлых кривых линий. Когда поверхности стекла и тела совершенно плоски, но не вполне параллельны друг другу, то полосы представляют прямые линии, параллельные друг другу и прямой пересечения двух плоскостей.



Темная полоса получается в тех местах, где толщина  $d$  слоя воздуха равна  $m \frac{\lambda}{2}$ , где  $m$  целое число и  $\lambda$  длина волны взятого однородного света; для соседней полосы, находящейся по одной стороне от нее, следует вместо  $m$  взять  $m - 1$ , а для соседней по другой стороне  $m + 1$ . Если температура  $t$  станет возрастать, то толщина  $d$  слоя воздуха изменится на величину  $\Delta$ , равную разности линейных расширений винтовых ножек, выступающих выше столика, и тела, положенного на столик. Вследствие постепенного изменения толщины  $d$  будет происходить непрерывное перемещение всей системы полос по направлению от тех мест, где  $d$  больше, к тем местам, где  $d$  меньше, если  $d$  при нагревании увеличивается; если же  $d$  при нагревании уменьшается, т. е. если тело сильнее расширяется, чем ножки, то движение полос произойдет в обратную сторону. Если считать число  $N$  полос, проходящих при нагревании прибора от  $t^0_1$  до  $t^0_2$  мимо какого-либо значка, нанесенного на нижнюю поверхность стекла или мимо точки пересечения нитей окуляра зрительной трубы, служащей для наблюдения, то нетрудно найти искомый коэффициент линейного расширения  $\alpha$  тела. Пусть коэффициент линейного расширения винтовых ножек равен  $\beta$  (мы увидим ниже, как он определяется); длину винтовых ножек от поверхности стола обозначим через  $L$ ; высоту исследуемого тела через  $l$ ; очевидно  $L$  немногим больше  $l$ . Наконец, положим, что температура изменилась на  $\tau^0 = t_2 - t_1$ . Изменение  $\Delta$  толщины  $d$ , очевидно, равно  $N \frac{\lambda}{2}$ ; отсюда ясно, что

$$\pm \Delta = \pm N \frac{\lambda}{2} = L\beta\tau - l\alpha\tau \dots \dots \dots (19)$$

откуда и определяется искомое  $\alpha$ . Знаки  $\pm$  показывают, что  $N \frac{\lambda}{2}$  равно правой стороне формулы (19) или обратной разности  $l\alpha\tau - L\beta\tau$ , смотря по тому, которая из них положительна.

Если пользоваться желтым светом натриевой горелки, то  $\frac{\lambda}{2} = 0,000294$  мм.; такое изменение толщины  $d$  уже вызывает перемещение полос, при котором одна полоса становится на место соседней. Мы можем, однако, наблюдать перемещение полос на 0,1 их взаимного расстояния; отсюда следует, что величина  $\Delta$  может быть определена с точностью до 0,00003 мм. Fizeau разместил на поверхности стекла 10 точек, Benoit 25 точек, служивших для точного определения малых перемещений целого ряда полос. Среднее из всех измерений давало величину перемещения полос до дробной части их взаимного расстояния. Формула (19) не вполне точна, так как при выводе ее мы не приняли во внимание, что с изменением температуры меняется длина волны  $\lambda$  в воздухе. Поправку на это обстоятельство ввести не трудно.

Для определения величины  $\beta$  поднимают столик выше и наблюдают интерференционные полосы, появляющиеся между поверхностью столика (на которое никакое тело не положено) и нижней поверхностью стекла. Benoit подверг метод Fizeau весьма тщательному изучению и во многом его усовершенствовал, он изложил результаты своих работ в двух обширных сочинениях. Для среднего коэффициента линейного расширения винтов из сплава Pt и 10% Ir он находит

$$\alpha_i = (8539,6 + 2,298 t) 10^{-9}.$$

Весьма большой интерес представляет метод Fizeau в той форме, которую ему придал Abbe. Прибор Abbe был описан, а впоследствии (1898) и усовершенствован Pulfrich'ом; Abbe пользуется двумя или тремя сортами лучей, испускаемыми светящейся Гейслеровой трубкой и имеющими различные длины волн. Это дает ему возможность избежать утомительного счета полос, проходящих мимо значков, пока нагревается прибор, т. е. в течение иногда нескольких часов. По методу Abbe достаточно измерить при температурах  $t_1$  и  $t_2$  расстояние значка от ближайшей середины между двумя полосами для двух или, лучше, для трех различных  $\lambda$ .

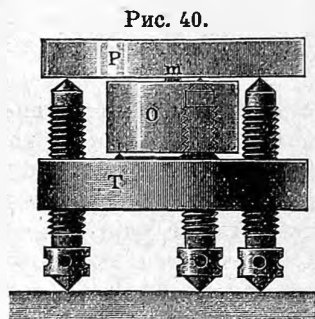


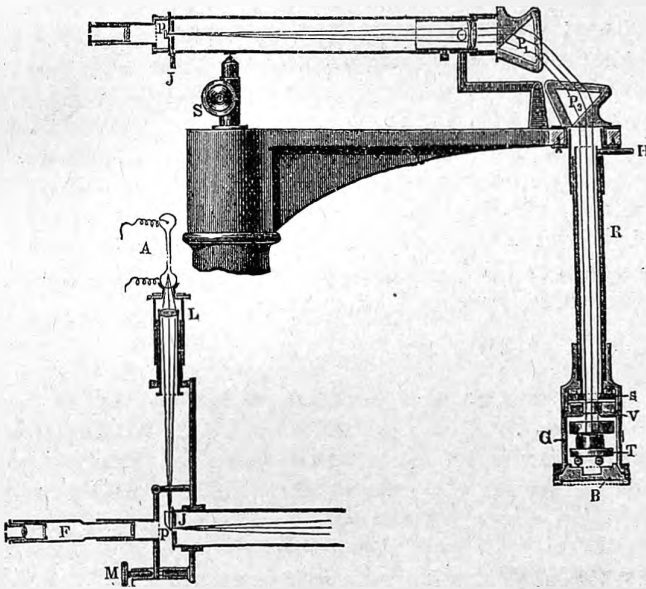
Рис. 40.

Не имея возможности входить в дальнейшие подробности, ограничиваемся кратким описанием устройства прибора Abbe. Интерференционный прибор изображен на рис. 40.  $O$  представляет пластинку из испытуемого вещества;  $P$  стеклянная пластинка, плоскости которой не вполне параллельны (угол между ними  $20'$ ), вследствие чего лучи, падающие



сверху перпендикулярно к нижней стороне пластинки и отразившиеся от верхней стороны, отклоняются в сторону и не примешиваются к интерферирующим лучам, отраженным от нижней поверхности пластинки  $P$  и от верхней тела  $O$ . Значком служит посеребренный кружок  $m$ . На рис. 41 показан вертикальный разрез через весь прибор, а внизу горизонтальный разрез верхней его части. Интерференционный прибор  $T$  находится внутри сосуда  $G$ , температура которого может быть изменена. Лучи Гейслеровой трубки  $A$  отражаются призмочкой  $p$  по направлению  $PO$  и затем направляются вертикально вниз при помощи призм  $P_1$  и  $P_2$ . На обратном пути они попадают в зрительную трубу  $F$ , которая и служит для наблюдения интерференционных полос. Эти полосы пред-

Рис. 41.



ставляют систему параллельных друг другу прямых, так как слой воздуха между  $P$  и  $O$  (рис. 40) ограничен двумя плоскостями, которые не вполне параллельны друг другу (т. II).

Прибором Abbe пользовались, кроме Pulfrich'a, еще Weidmann, Reimerdes, Scheel, Bein и др. Позже Abbe ввел новое усовершенствование, заменив столик полым цилиндром, вырезанным из кварца параллельно оптической оси. Высота цилиндра (вернее кольца) 10 мм.; внутренний диаметр 25 мм. Он лежит на пластинке из кварца и таковая же служит ему крышкой. Внутри кольца помещаются испытуемые пластинки. Остальное понятно из предыдущего. Новые работы по вопросу и расширению кварца будут рассмотрены ниже. Scheel (1904) и Auges (1905) присоединили к этому аппарату особое приспособление, позволяю-

щее производить измерения также и при температуре жидкого воздуха. Bein (1912) описал дальнейшее усовершенствование прибора.

Tutton поместил на верхнюю поверхность испытуемого тела пластинку из алюминия, толщина которой около 0,4 длины винтов, расположенных над столиком. В этом случае расширение пластинки и винтов одинаковое, так что смещение интерференционных полос вызывается только расширением испытуемого тела.

Morley и Rogers измеряли тепловое расширение металлических стержней, пользуясь интерференционным способом, напоминающим способ Michelson'a, с которым мы познакомились в т. II.

§ 3. Результаты измерения расширения твердых тел. Сопоставим некоторые результаты измерений, произведенных над изотропными твердыми телами теми методами, которые были рассмотрены в § 2. Первый, определявший коэффициент расширения в зависимости от температуры, был Hallstroem; он выразил длину  $l_t$  стержней из стекла и из желтой меди в виде эмпирической функции вида (2), стр. 74, из которой, как мы видели, легко получается и коэффициент расширения  $\alpha$  в виде (6) или, что то же самое, (7), стр. 74, 75.

Matthiesen определил постоянные  $A$  и  $B$  формулы (2) для целого ряда металлов; это дает возможность определить средние коэффициенты линейного расширения  $\alpha_{100}$  между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ .

Le Chatelier определил средний коэффициент линейного расширения  $\alpha_T$  между  $0^\circ$  и высокой температурой  $T$ ; приводим некоторые числа для сравнения с числами  $\alpha_{40}$ , найденными Fizeau

	$10^7 \alpha_{40}$	$10^7 \alpha_T$	$T$
Мягкое железо	120	145	1000°
Медь . . . . .	170	200	1000°
Никкель . . . . .	127	182	1000°
Платина . . . . .	90	113	1000°
Алюминий . . . . .	231	315	600°

Lémegeay (1900) указал на то, что произведение  $\alpha T$ , где  $T$  абсолютная температура плавления, имеет приблизительно одинаковое значение (около 0,02) для большинства металлов. На существование подобной зависимости указывали уже раньше Pictet и позже Panayeff (1905). Glatzel нашел, что если металлический стержень из продажного (тянутого) материала многократно нагревать и охлаждать, то первые нагревания дают слишком малые, а первые охлаждения слишком большие числа для коэффициентов  $\alpha_t$ . Эти числа идут как бы друг другу навстречу и лишь после многих нагреваний и охлаждений они делаются между собою равными. Так, для стали первое нагревание дало  $\alpha = 0,00101$ , первое охлаждение  $\alpha = 0,00132$ ; третье охлаждение  $\alpha = 0,00129$ , четвертое нагревание  $\alpha = 0,00122$ . Объясняется это внутренним натяжением, вызванным способом приготовления проволоки и существующим в ней стремлением к уменьшению длины.

Holborn и Day произвели (1900) весьма тщательное определение коэффициентов расширения *Pt*, *Pd*, *Ag*, *Ni*, стали, константана (сплав) и сплава *Pt—Jr*; такое же определение произвел Scheel (1902) для *Pt*, *Pd*, фарфора, иенского стекла 59<sup>III</sup> (боросиликат) и кварца. Scheel получил следующие результаты:

$$\begin{aligned} Pt \dots l_t &= l_0 (1 + 0,806 \cdot 10^{-6} t + 0,00195 \cdot 19^{-6} t^2), \\ Pd \dots l_t &= l_0 (1 + 11,612 \cdot 10^{-6} t + 0,00323 \cdot 10^{-6} t^2), \\ \text{Стекло } 59^{\text{III}} \dots l_t &= l_0 (1 + 5,608 \cdot 10^{-6} t + 0,00290 \cdot 10^{-6} t^2). \end{aligned}$$

В последнее время появилось большое число работ по вопросу о тепловом расширении тел при низких температурах. Этим вопросом занимались Auges (1905, *Al*, *Ag*), Shearer (1905, *Al*), Dorsey (1906—1908, *Au*, *Cu*, *Ag*, *Sb*, *Cd*, *Bi*, *Fe*, *Pt*, *Sn*, *Pb*, *Se*, *Zn* стекло и др.), Henning (1907, металлы, сплавы, стекла), Scheel и Heuse (1907, *Pt*), Kamerlingh-Onnes и Clay (1907, *Pt*), Scheel (1907, *Pt*, *Pd*) и др. Вообще говоря,  $\alpha$  уменьшается с понижением температуры; но во многих случаях найдены разного рода неправильности, напр. максима или минима величины  $\alpha$ . Большую роль играет, несомненно, чистота исследуемого материала. Так, напр., Dorsey у нашел сперва для *Au* четыре максима и четыре минима величины  $\alpha$ ; но впоследствии оказалось, что для вполне чистого *Au* величина  $\alpha$  меняется плавно. По мере приближения к температуре абсолютного нуля, коэффициент расширения стремится к нулю.

Тщательное исследование зависимости  $\alpha$  от температуры и давления для металлов произвел Grüneisen (1910). Он исследовал применимость формулы

$$\frac{dv}{dt} = \beta T^\epsilon \dots \dots \dots (20)$$

которую дал Thiesen (1908,  $\beta$  и  $\epsilon$  постоянные,  $T$  абсолютная температура). Он нашел, что  $\epsilon$  периодическая функция атомного веса, максима которой совпадают с минима величины  $\alpha$  и с максима атомного объема.

Dahlander изучал влияние растяжения металлических проволок на их коэффициент линейного теплового расширения; оказывается, что этот коэффициент увеличивается, если проволоку подвергать натяжению. Dahlander показал, однако, что это изменение является прямым следствием уменьшения модуля Юнга (т. I), т. е. увеличения растяжимости при повышении температуры. Если нагреть натянутую проволоку, то к удлинению от нагревания прибавляется удлинение вследствие увеличившейся растяжимости, что и дает кажущееся увеличение коэффициента расширения. Dahlander дает следующую формулу

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P}{s(t' - t)} \left( \frac{1}{E_t'} - \frac{1}{E_t} \right) \dots \dots \dots (21)$$

которую легко вывести. В ней  $\alpha_1$  средний коэффициент расширения между температурами  $t$  и  $t'$  для проволоки ненатянутой,  $\alpha_2$  — для проволоки натянутой грузом  $P$ ;  $s$  площадь поперечного разреза проволоки:

$E_t$  и  $E_{t'}$  модули Юнга при температурах  $t$  и  $t'$ . Ясно, что  $\alpha_2 > \alpha_1$ , если  $E_{t'} < E_t$ . Slotte (1907) дал теоретическую формулу

$$\frac{d\alpha}{dp} = \frac{1 + ct_1}{E_0(t_1 - t)} (1 + \alpha t) \dots \dots \dots (22)$$

Здесь  $p$  натяжение при постоянной температуре  $t$ ;  $t_1$  температура плавления,  $c$  температурный коэффициент модуля всестороннего сжатия (т. I).

Замечательную особенность представляет каучук. Натянутая каучуковая полоска или трубка укорачивается при нагревании, т. е. ее коэффициент линейного расширения  $\alpha$  по направлению растяжения отрицателен. Это явление открыл Joule. Если через сильно растянутую каучуковую трубку пропустить струю горячего пара, то она укорачивается на заметную величину. Вjerkен показал, что даже при сравнительно небольшом натяжении, когда удлинение равно 0,1 первоначальной длины, коэффициент  $\alpha$  уже отрицателен, а именно  $\alpha = -0,00012$ . Когда длина увеличена в 2, 3 раза против нормальной, то  $\alpha = -0,00051$ . Если бы можно было приложить формулу (21) Dahlander'a к каучуку, для которого  $\alpha_2 < \alpha_1$ , ибо  $\alpha_1 > 0$ ,  $\alpha_2 < 0$ , то пришлось бы заключить, что для каучука  $E_{t'} > E_t$ , т. е. что модуль Юнга растет с температурой. Но опыты Russner'a показали, что удлинение каучука, натянутого грузом, значительно увеличивается вместе с температурой. Отсюда ясно, что модуль Юнга, как и следует ожидать, с повышением температуры уменьшается, и что, след., формула Dahlander'a к каучуку неприменима. Дело разъясняется опытами Лебедева, который нашел, что плотность растянутого каучука с повышением температуры уменьшается, несмотря на уменьшение его длины. Отсюда следует, что натянутый каучук имеет положительный коэффициент расширения по направлению, перпендикулярному к его длине, т. е. к направлению растягивающей силы. Это указывает, что растянутый каучук есть тело анизотропное, так что его можно было бы рассматривать в следующем § 4, где мы встретимся еще с другими случаями разнозначных в различных направлениях коэффициентов расширения. M. Cantone и G. Contino нашли, что объем растянутого каучука имеет положительный температурный коэффициент. Кроме того Kundt доказал, что растянутый каучук обладает свойством дихроизма (т. II), чем уже непосредственно доказывается его анизотропность.

Schumacher, Pohrt и Moritz (в Пулкове) нашли в 1849 г., что лед при охлаждении ниже  $0^\circ$  сжимается и что, след., расширение  $H_2O$  происходит только от  $+4^\circ$  до  $0^\circ$ , и затем внезапно в момент затвердевания. Для коэффициента линейного расширения льда они нашли число 0,000518. Позднейшие исследования Pluecker'a и Geissler'a дали число 0,0000528. Dewar, исследовавший для большого числа тел расширение между  $-188^\circ,7$  (жидкий воздух) и  $+17^\circ$ , нашел для коэффициента линейного расширения льда  $\alpha = 0,000027$ , т. е. приблизительно половину числа, относящегося к промежутку между  $0^\circ$  и  $-20^\circ$ . Для твердой ртути он нашел  $3\alpha = 0,0000887$  между  $-38^\circ,8$  и  $-188^\circ,7$ .

Schott нашел, что стекло, быстро охлажденное, и, след., имеющее внутренние натяжения, обладает большим коэффициентом расширения, чем стекло медленно охлажденное и потому более изотропное. В 1894 г. появилось обширное исследование Schott'a и Winkelmann'a о зависимости коэффициента кубического расширения  $\alpha$  стекол от их состава. Они исследовали 30 сортов иенского стекла и нашли, что числа  $\alpha$  колеблются в весьма широких пределах между  $\alpha = 0,0000110$  (41  $B_2O_3$  и 59  $ZnO$ ) до  $\alpha = 0,0000337$  (57  $SiO_2$ , 13  $K_2O$ , 13  $Na_2O$ , 12  $Al_2O_3$  и 5  $ZnO$ ). При этом оказалось возможным приблизительно вычислить  $\alpha$  для каждого сорта стекла на основании формулы вида

$$\alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \dots,$$

где  $a_1 a_2 a_3 \dots$  весовые количества различных веществ, входящих в состав весовой единицы стекла;  $x_1 x_2 x_3 \dots$  характерные для этих веществ постоянные. Так, напр.,  $10^7 x$  равно 10,0 для  $Na_2O$ , 8,5 для  $K_2O$ , 5,0 для  $Al_2O_3$ , 3,0 для  $PbO$ , 1,8 для  $ZnO$ , 0,1 для  $MgO$  и т. д. Присутствие  $Na_2O$  и  $K_2O$  особенно сильно увеличивает коэффициент расширения стекла.

Matthiesen исследовал тепловое расширение сплавов. Он нашел, что при всех температурах расширение сплава равно сумме расширений составных частей, отдельно взятых при тех же температурах, иначе, что коэффициент объемного расширения  $\alpha$  сплава, в объеме  $v$  которого содержатся объемы  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_i, \dots$ , составных частей, коэффициенты расширения которых  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_i, \dots$ , есть среднее из величин  $\alpha_i$ , вычисляемое по т. наз. формуле смешения, т. е.

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i v_i}{\sum v_i} = \frac{\sum \alpha_i v_i}{v},$$

или  $v\alpha = \sum v_i \alpha_i$ . Правильность этой формулы подтвердил, напр., Stadthagen для магналия (сплав  $Al$  и  $Mg$ ). Расширение сплавов  $Cu - Al$  и  $Cu - Sb$  исследовал Le Chatelier.

Некоторые вещества обнаруживают при расширении особенности:

Svedelius находит для  $Fe$  и стали аномальности около  $660^\circ$  и  $730^\circ$ , а именно аномальное сжатие при нагревании и таковое же расширение при охлаждении. Положение двух температур зависит от содержания угля. Аномальное расширение железа исследовал также Le Chatelier.

Guillaume исследовал тепловое расширение различных сплавов  $Ni$  и стали. Сплав, содержащий 35,7%  $Ni$ , обладает наименьшим коэффициентом расширения (в 10 раз меньше, чем у  $Pt$ ), а именно средний коэффициент между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  равен  $(0,877 + 0,00127 t) 10^{-6}$ ; плотность этого сплава 8,098. Ему удалось приготовить такую проволоку, расширение которой между  $0^\circ$  и  $26^\circ$  оказалось в 61 раз меньше расширения платины. Этот результат подтвердили Charpy и Grenet (1902).

Коэффициенты расширения  $\alpha$  эбонита и гуттаперчи весьма быстро возрастают с температурой. Kohlrausch нашел для эбонита  $\alpha = 7700 \cdot 10^{-8}$  между  $17^\circ$  и  $25^\circ$ , и  $\alpha = 8420 \cdot 10^{-8}$  между  $25^\circ$  и  $30^\circ$ . Russner нашел для гуттаперчи:

$t$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$
$10^8 \alpha$	18200	19830	21500	23200.

Расплавленное и опять затвердевшее иодистое серебро имеет, как показал Fizeau, отрицательный коэффициент кубического расширения  $\alpha$  при всех температурах от  $-10^\circ$  до  $+70^\circ$ , т. е. оно сжимается при нагревании и расширяется при охлаждении; Fizeau нашел что  $10^8\alpha = -417$  и  $10^8 \frac{d\alpha}{dt} = -4,2$ . Последнее число показывает, что  $\alpha$  стремится к нулю при понижении температуры и что при  $t = -60^\circ$  вероятно  $\alpha = 0$ , т. е. плотность иодистого серебра наименьшая.

Rodwell показал, что уменьшение объема продолжается до  $142^\circ$ ; при этой температуре плотность иодистого серебра имеет максимум; при дальнейшем нагревании иодистое серебро опять расширяется, и это расширение продолжается и выше точки плавления ( $527^\circ$ ).

Кристаллы правильной системы (т. I) изотропны, а потому мы здесь же можем упомянуть о двух веществах, принадлежащих к этой системе.

Для алмаза Fizeau нашел максимум плотности  $t = -38^\circ,8$ . A. Dembowska (1912) нашла, что такого максимума не существует (опубликовал Roentgen).

Для закиси меди Fizeau нашел

$$10^9\alpha = -284 + 69,2t.$$

При  $t > 4^\circ,1$  имеем  $\alpha > 0$ ; при  $t = 4^\circ,1$  получается  $\alpha = 0$  и, наконец, при  $t < 4^\circ,1$  имеем  $\alpha < 0$ . Отсюда следует, что закись меди обладает наибольшей плотностью при  $t = 4^\circ,1$ , т. е. почти при той же температуре, как и вода. A. Dembowska подтвердила существование максимума плотности.

Замечательно малое тепловое расширение аморфного (плавленного) кварца; его измеряли Holborn и Henning (1903), Scheel (1903), Charpuis (1903), Dorsey (1906—1908), Minchin (1907), Randall (1910), Kay (1910) и др. Holborn и Henning нашли между  $0^\circ$  и  $1000^\circ$  величину  $10^6\alpha = 0,54$ ; Scheel для той же величины,  $0,322$  между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ , Charpuis  $0,385$ . Позже Scheel (1907) дал между  $+100^\circ$  и  $-190^\circ$  формулу

$$l = l_0 (1 + 0,217 \cdot 10^{-6} t + 0,002379 \cdot 10^{-6} t^2).$$

В 1907 г. он нашел максимум плотности при  $-80^\circ$ ; выше  $0^\circ$  получается линейная зависимость  $t$  от  $l$ . Randall нашел максимум величины  $\alpha$  при  $+500^\circ$  и минимум при  $950^\circ$ . Новые исследования произвели Kay (1910), Callendar (1912) и Harlow (1914). Обзор всех работ дал Scheel (1912).

В новой работе Scheel и Heuse (1914) дошли до  $-253^\circ$ ; оказалось, что при охлаждении от  $-80^\circ$  до  $-253^\circ$  длина стержня из аморфного кварца непрерывно и плавно увеличивается. При  $-230^\circ$  длина такая же, как при  $+100^\circ$ .

Важный ряд новых работ опубликовали Grüneisen, Lindemann, Valentiner и Wallot (1915), Thiesen и др. Они относятся к связи между коэффициентом расширения и теплоемкостью вещества. Об этих работах будет сказано ниже.

**§ 4. Влияние температуры на объем анизотропных тел; расширение кристаллов.** Mitscherlich первый открыл, что анизотропные кристаллы,

т. е. все, кроме кристаллов правильной системы, при нагревании неодинаково расширяются в различных направлениях. Он заметил это, измеряя при различных температурах двугранный угол у одного из ребер кристалла известкового шпата, при чем оказалось, что этот угол с повышением температуры изменяется. Это означает, что кристалл, расширяясь, не остается подобным самому себе, а такой результат не мог бы получиться, если бы кристалл расширялся по всем направлениям одинаково. Чтобы определить и самые коэффициенты расширения, Mitscherlich определил вместе с Dulong'ом коэффициент  $\gamma$  кубического расширения кристалла. Чтобы понять вычисления Mitscherlich'a, рассмотрим вкратце вопрос о расширении анизотропных тел и выведем некоторые формулы.

Допустим, что в анизотропной среде существуют три взаимно перпендикулярные направления, по которым коэффициенты линейного расширения суть  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ , и допустим далее, что эти направления имеют следующую важную особенность: частицы, расположенные вдоль геометрической прямой, параллельной одному из этих направлений, остаются на этой прямой; иначе говоря, физическая нить частиц не меняет своего направления при изменении температуры, если нить параллельна одному из этих направлений. Коэффициенты  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  мы назовем главными.

Проведем из произвольной точки  $O$  (рис. 42) координатные оси по трем упомянутым направлениям, и пусть  $M(x, y, z)$  положение какой-либо точки при  $0^\circ$ . При  $t^\circ$  оно займет новое положение  $M'(\xi, \eta, \zeta)$ , координаты которого определяются из условий

$$\left. \begin{aligned} \xi &= x(1 + \alpha_1 t) \\ \eta &= y(1 + \alpha_2 t) \\ \zeta &= z(1 + \alpha_3 t) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (22)$$

Прямая  $OM = r$  переходит в  $OM' = \rho$ ; отсюда следует, что при изменении температуры меняется не только длина, но и направление физической нити частиц. Полагая

$$\rho = r(1 + \beta t) \dots \dots \dots (23)$$

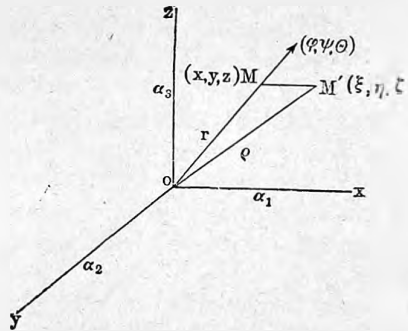
мы назовем  $\beta$  коэффициентом линейного расширения по направлению  $OM$ , составляющему углы  $\varphi, \psi$  и  $\theta$  с координатными осями. Взяв сумму квадратов равенств (22), и подставив  $x = r \cos \varphi, y = r \cos \psi, z = r \cos \theta$ , получаем

$$\rho^2 = r^2 [(1 + \alpha_1 t)^2 \cos^2 \varphi + (1 + \alpha_2 t)^2 \cos^2 \psi + (1 + \alpha_3 t)^2 \cos^2 \theta].$$

При малости величин  $\alpha t$  можно пренебречь их квадратами; тогда получается

$$\rho^2 = r^2 + 2r^2 t (\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \theta).$$

Рис. 42.





Равенство (23), возвышенное в квадрат, дает таким же способом

$$\varrho^2 = r^2 + 2r^2 t \beta.$$

Из сравнения последних двух формул следует:

$$\beta = \alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \theta \quad \dots \quad (24)$$

Вообразим три взаимно перпендикулярные направления с коэффициентами линейного расширения  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ , составляющие с координатными осями углы  $\varphi_{1,2,3}, \psi_{1,2,3}, \theta_{1,2,3}$ . Напишем для трех  $\beta$  формулы вида (24); сложив их, получаем немедленно:

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad \dots \quad (25)$$

Сумма коэффициентов линейного расширения по произвольным трем взаимно перпендикулярным направлениям есть величина постоянная, равная сумме трех главных коэффициентов.

Проведем через  $O$  прямую, составляющую равные углы  $\omega$  с осями координат, так что  $\varphi = \psi = \theta = \omega$ . Так как  $\cos^2 \varphi + \cos^2 \psi + \cos^2 \theta = 1$ , то имеем  $3 \cos^2 \omega = 1$  или  $\cos \omega = \frac{1}{\sqrt{3}}$ , откуда  $\omega = 54^\circ 44'$ .

Коэффициент линейного расширения  $\beta'$ , соответствующий этому направлению, получаем из (24), подставив  $\cos^2 \varphi = \cos^2 \psi = \cos^2 \theta = \frac{1}{3}$

$$\beta' = \frac{1}{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad \dots \quad (26)$$

По направлению  $\omega$  коэффициент расширения равен среднему значению трех коэффициентов расширения по трем взаимно перпендикулярным направлениям.

Вырежем из нашей среды прямоугольный параллелепипед, стороны которого при  $0^\circ$  равны  $l_1, l_2$  и  $l_3$ ; объем его при  $0^\circ$  равен  $V_0 = l_1 l_2 l_3$ . Пусть объем при  $t^\circ$  равен  $V$ ; полагаем

$$V = V_0 (1 + \gamma t) \quad \dots \quad (27)$$

мы назовем  $\gamma$  коэффициентом кубического расширения. При  $t^\circ$  размеры  $l_1, l_2$  и  $l_3$  превратились в  $l_1(1 + \beta_1 t)$ ,  $l_2(1 + \beta_2 t)$  и  $l_3(1 + \beta_3 t)$ ; их произведение равно  $V$ . Подставляя в (27) это произведение, а также  $V_0 = l_1 l_2 l_3$ , получаем:

$$1 + \gamma t = (1 + \beta_1 t)(1 + \beta_2 t)(1 + \beta_3 t).$$

Произведя перемножение, отбросим произведения малых величин  $\beta_i t$  друг на друга и сократим на  $t$ . Тогда остается  $\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3$ , что вместе с (25) и (26) дает

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 3\beta' \quad \dots \quad (28)$$

Коэффициент кубического расширения есть величина определенная для данного анизотропного тела, равная сумме коэффициентов линейного расширения по трем взаимно пер-

пендикулярным направлениям, или равная утроенному среднему коэффициенту  $\beta'$  по направлению  $\omega$ , указанному выше.

В одноосной анизотропной среде коэффициент расширения имеет одинаковую величину по всем направлениям, перпендикулярным к оси. Если  $Ox$  взять по направлению оси, то направления осей  $Oy$  и  $Oz$  можно выбрать произвольно. Главных коэффициентов расширения два:  $\alpha_1$  по направлению оси и  $\alpha_2$  перпендикулярно к оси. Формулы упрощаются, ибо  $\alpha_3 = \alpha_2$ . Вместо (24) имеем, очевидно,

$$\beta = \alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \sin^2 \varphi \dots \dots \dots (29)$$

ибо ось  $Oy$  можно расположить в плоскости, проходящей через  $Ox$  и направление  $OM$ . Вместо формулы (28) имеем теперь

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + 2\alpha_2 = 3\beta' \dots \dots \dots (30)$$

Возвращаемся к опытам Mitscherlich'a, нашедшего, что двугранный угол кристалла известкового шпата изменяется при нагревании от  $0^\circ$  до  $100^\circ$ , и определившего затем еще коэффициент кубического расширения  $\gamma$ . Измерение двугранного угла показало Mitscherlich'у, что кристалл сильнее расширился вдоль оси, чем перпендикулярно к ней, а именно, что

$$\frac{1 + 100 \alpha_1}{1 + 100 \alpha_2} = 1,00342$$

или, в виду малости  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , проще  $1 + 100(\alpha_1 - \alpha_2) = 1,00342$ , т. е.

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 0,0000342.$$

Измерение  $\gamma$  дало второе уравнение  $\gamma = \alpha_1 + 2\alpha_2 = 0,0000196$ .

Из двух уравнений получается  $\alpha_1 = 0,0000293$ ,  $\alpha_2 = -0,00000487$ .

Таким образом оказалось, что известковый шпат при нагревании расширяется по направлению оси и сжимается по направлению, перпендикулярному к оси.

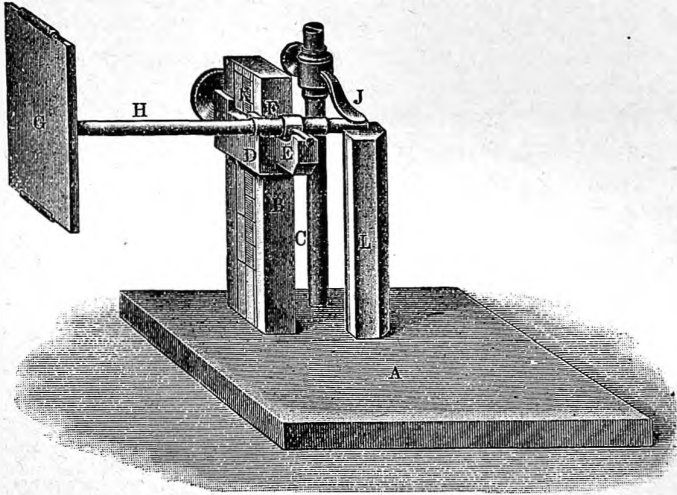
После Mitscherlich'a вопросом о тепловом расширении кристаллов занимался Pfaff. Прибор, которым он пользовался, изображен на рис. 43. На исследуемый кристалл  $L$  надавливается пружиной  $J$  конец короткого плеча рычага, вращающегося около оси  $F$ ; к концу длинного плеча  $H$  прикреплено зеркало  $G$ . Ось  $F$  рычага лежит на выступе  $E$  кольца  $D$ , надетого на столб  $B$ , вдоль которого нанесено деление, дающее возможность определить высоту оси  $F$  над основанием  $A$  всего прибора. Вращение зеркала  $G$  около оси  $F$  наблюдалось по способу трубы и шкалы (т. I); это вращение определяло разность расширений кристалла  $L$  и столба  $B$ , вызванных нагреванием всего прибора. Расширение столба  $B$  раз навсегда определялось, а потому из наблюдений мог быть получен искомый коэффициент линейного расширения кристалла  $L$ . Pfaff подтвердил результаты Mitscherlich'a; он нашел, что некоторые кристаллы расширяются сильнее, чем какой-либо из металлов, и что для некоторых кристаллов коэффициент расширения в определенных направлениях отрицателен.

Заметим, что для таких кристаллов тепловое расширение равно нулю во всех направлениях, параллельных образующим конуса, уравнение которого

$$\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \varphi + \alpha_3 \cos^2 \theta = 0,$$

см. (24). Для одноосных кристаллов, у которых одна из величин  $\alpha_1$  или  $\alpha_2$

Рис. 43.



отрицательна, тепловое расширение равно нулю по всем направлениям, составляющим с осью угол  $\varphi$ , для которого, см. (29),

$$\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \sin^2 \varphi = 0,$$

откуда

$$\operatorname{tg} \varphi = \sqrt{-\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Сжатие вообще очень мало; поэтому Pfaff полагал, что величина  $\gamma$  всегда положительна, т. е., что объем кристалла всегда увеличивается с повышением температуры. Далее Pfaff нашел, что для кристаллов гексагональной системы замечается постоянное соотношение между их оптическими и термическими свойствами: отрицательные кристаллы (т. II) расширяются сильнее вдоль оси, чем перпендикулярно к ней, между тем как для положительных кристаллов имеет место обратное. Для кристаллов квадратной системы такого соотношения не наблюдается. Тщательное исследование теплового расширения кристаллов было произведено Fizeau по его способу, изложенному на стр. 81. Приводим некоторые из его результатов. Для кристаллов правильной системы (тела изотропные) расширение по всем направлениям одинаковое; особенности, которые представляют алмаз и закись меди, уже были указаны на стр. 88. Для кристаллов одноосных (гексагональная и квадратная системы)  $\alpha_2 = \alpha_3$ . Fizeau измерял  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , и  $\beta'$ ; последняя величина могла быть вы-

числена по формуле (30), дающей  $\beta' = \frac{1}{3} (\alpha_1 + 2\alpha_2)$ . Вот некоторые примеры:

	$10^6 \alpha_1$	$10^6 \alpha_2$	$10^6 \beta'$ (набл.)	$10^6 \beta'$ (вычисл.)
Циркон . . . . .	4430	2330	3040	3030
Смарагд . . . . .	-106	137	57	56
Известковый шпат . . . . .	2621	-540	507	514
Кварц . . . . .	781	1419	1206	1206

Benoit исследовал по способу Fizeau расширение известкового шпата и кварца и определил зависимость коэффициентов  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  от температуры, представив их в виде  $\alpha_1 = \alpha_1 + b_1 t$ ,  $\alpha_2 = \alpha_2 + b_2 t$ .

Применение кварца в приборе Pulfrich'a (стр. 92) заставило заняться тщательным измерением теплового расширения этого вещества, и притом параллельно оптической оси. Это расширение измеряли Fizeau (1866), Benoit (1888), Reimerdes (1896), Scheel (1902) и Randall (1905). Положим, что  $l$  есть длина пластинки кварца, вырезанной параллельно оптической оси,  $l_0$  — ее длина при  $0^\circ$  и  $l = l_0 (1 + \alpha t)$ . В следующей таблице сопоставлены найденные этими учеными значения для величины  $\alpha$ ; рядом даны температуры, в пределах между которыми производились наблюдения, и к которым относятся соответственные формулы.

Fizeau . . . . .	$2^\circ - 60^\circ$	$\alpha = (7,10 + 0,00885 t) \cdot 10^{-6}$
Benoit . . . . .	$6^\circ - 80^\circ$	$\alpha = (7,161 + 0,00801 t) \cdot 10^{-6}$
Reimerdes . . . . .	$5^\circ - 220^\circ$	$\alpha = (6,925 + 0,00819 t) \cdot 10^{-6}$
Scheel . . . . .	$16^\circ - 100^\circ$	$\alpha = (7,144 + 0,00815 t) \cdot 10^{-6}$
Randall . . . . .	$16^\circ - 250^\circ$	$\alpha = (7,170 + 0,00810 t) \cdot 10^{-6}$

Если мы положим  $\alpha = \alpha_0 + \beta t$ , то коэффициент расширения при  $t^\circ$  будет равен  $\alpha_t = \alpha_0 + \beta t$ . На это следует обратить внимание, так как некоторые из этих исследователей дают  $\alpha$ , другие —  $\alpha_t$ . Между  $16^\circ$  и  $250^\circ$  по Randall'ю, следовательно,  $\alpha_t = (7,170 + 0,01620 t) \cdot 10^{-6}$ . Для промежутка между  $250^\circ$  и  $470^\circ$  Randall дает выражение

$$\alpha_t = [11,25 + 0,0165(t - 250) + 0,0000566(t - 250)^2 + 0,000000134(t - 250)^3] \cdot 10^{-6}.$$

В промежутке между  $470^\circ$  и  $505^\circ$   $\alpha_t$  возрастает с необычайной быстротой, при чем и последняя формула является непригодной.

A. Müller (1916) находит для  $\alpha \cdot 10^6$ :

$$\text{от } 0^\circ \text{ до } 360^\circ \dots 7,067 t + 0,008362 t^2$$

$$\text{от } 360^\circ \text{ до } 450^\circ \dots 3628 + 13,00(t - 360) + 0,01852(t - 360)^2 + 0,00006721(t - 360)^3.$$

$$\text{от } 500^\circ \text{ до } 540^\circ \dots 5893 + 23,07(t - 500) + 0,1031(t - 500)^2.$$

Об особенных свойствах сплавленного иодистого серебра мы уже говорили на стр. 88. Для кристаллов  $AgI$ , принадлежащих к гексагональной системе, Fizeau нашел при  $40^\circ$

$$\alpha_1 = -0,00000397, \quad \alpha_2 = +0,00000065.$$

Эти числа дают для коэффициента  $\gamma$  кубического расширения

$$\gamma = \alpha_1 + 2\alpha_2 = -0,00000267.$$

Отсюда следует, что и кристаллическое иодистое серебро при нагревании сжимается. Мы не затрагиваем сложного вопроса о положении осей трех главных расширений  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  в двусосных кристаллах.

Теорией вопроса о тепловом расширении кристаллов занимался Федоров. В своем „Курсе Кристаллографии“ (С. П. 1904) он на стр. 338 упоминает такой способ исследования термического расширения кристаллов: поверхность кристалла покрывается слоем благородного металла, на котором воспроизводится диффракционная решетка (т. II). При нагревании кристалла происходит смещение спектров, которое и дает возможность определить величину расширения кристалла.

К статье о расширении анизотропных тел может быть отнесен, как было сказано на стр. 86, вопрос о влиянии температуры на растянутый каучук. Сюда, пожалуй, можно отнести и вопрос о расширении некоторых неоднородных и как бы анизотропных тел, как, напр., дерева. Villari нашел, что для различных сортов дерева поперечное тепловое расширение от 5 до 25 раз больше расширения продольного.

### § 5. Обзор способов определения теплового расширения жидкостей.

**Расширение ртути.** Для жидкостей приходится рассматривать только объемное расширение, а потому под коэффициентом расширения  $\alpha$  жидкостей всегда подразумевается коэффициент кубического (объемного) расширения. Способы определения величины  $\alpha$  для жидкостей можно разделить на две группы.

I. В способах первой группы мы непосредственно наблюдаем разность между расширением жидкости и расширением того сосуда, в котором она находится; коэффициент расширения этого сосуда должен быть известен. К этим способам относятся:

1. Способ обыкновенный, термометренный: жидкость наполняет резервуар и часть трубки, тщательно калиброванный; наблюдается изменение уровня жидкого столба в трубке при измерении температуры.

2. Способ весового термометра.

3. Способ флакона, по существу почти не отличающийся от предыдущего, так как оба способа сводятся к определению изменения плотности жидкости при изменении температуры.

II. Ко второй группе относятся способы определения величины  $\alpha$ , которые можно назвать способами гидростатическими. Сюда относятся:

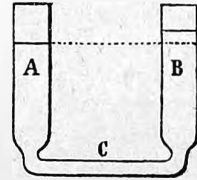
4. Способ сообщающихся сосудов, в которых, как известно, высоты жидкостей обратно пропорциональны их плотностям.

5. Способ, основанный на измерении потери веса определенного тела  $M$  в жидкости при различных температурах. Коэффициент расширения тела  $M$  должен быть известен.

Из указанных здесь пяти способов выделяется способ четвертый, способ сообщающихся сосудов, как единственный непосредственный способ определения теплового расширения жидкостей, не требующий

предварительного определения того же коэффициента для другого вещества. Огромное значение этого способа заключается в следующем: если исключить способ пятый, весьма редко применявшийся, то оказывается, что остальные три способа, которыми на деле постоянно и пользуются, требуют предварительного определения коэффициента расширения  $\beta$  сосуда, обыкновенно стеклянного. Такое определение может быть, однако, сделано только путем наблюдения расширения в этом сосуде жидкости, коэффициент расширения  $\alpha$  которой уже известен. Чтобы выйти из этого „circulus vitiosus”, мы должны, хотя бы для одной какой-либо жидкости, определить  $\alpha$  иным способом; тогда мы будем иметь возможность при помощи этой жидкости определить  $\beta$  для сосуда, а потом и  $\alpha$  для всякой другой жидкости.

Рис. 44.



Способ сообщающихся сосудов, который еще известен под названием способа Dulong'a и Petit, применялся названными учеными, а затем и другими исключительно только для ртути и для воды. Теория этого способа заключается в следующем. К жидкостям, очевидно, применима формула (18) стр. 80, связывающая плотности  $d_0$  и  $d_t$  при  $0^\circ$  и при  $t^\circ$

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha_t t} \dots \dots \dots (31)$$

где  $\alpha_t$  средний коэффициент объемного расширения жидкости между  $0^\circ$  и  $t^\circ$

Положим, что одна и та же жидкость находится в двух сообщающихся сосудах A и B (рис. 44), при чем температура жидкости в сосуде A равна  $0^\circ$ , а в сосуде B равна  $t^\circ$ . Высоты  $h_0$  и  $h_t$  жидких столбов обратно пропорциональны плотностям  $d_0$  и  $d_t$  жидкости, т. е.

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{d_0}{d_t}.$$

Это равенство и формула (31) дают

$$\frac{h_t}{1 + \alpha_t t} = h_0 \dots \dots \dots (32)$$

Формула (32) выражает, что столб жидкости, высота которого  $h_t$  и температура  $t$ , уравнивает столб, температура которого  $0^\circ$ , если высота  $h_0$  последнего равна  $h_t : (1 + \alpha_t t)$ . Высоту  $h_0$  можно назвать приведенною к  $0^\circ$  высотой жидкого столба. Можно еще сказать, что жидкие столбы  $h_0$  при  $0^\circ$  и  $h_t$  при  $t^\circ$  гидростатически эквивалентны и могут быть заменены друг другом, без изменения производимого ими давления.

Важно иметь в виду, что „приведение к  $0^\circ$ “ здесь происходит необычное:  $h_0$  и  $h_t$  величины линейные, между тем как  $\alpha_t$  средний между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  коэффициент кубического (объемного) расширения.

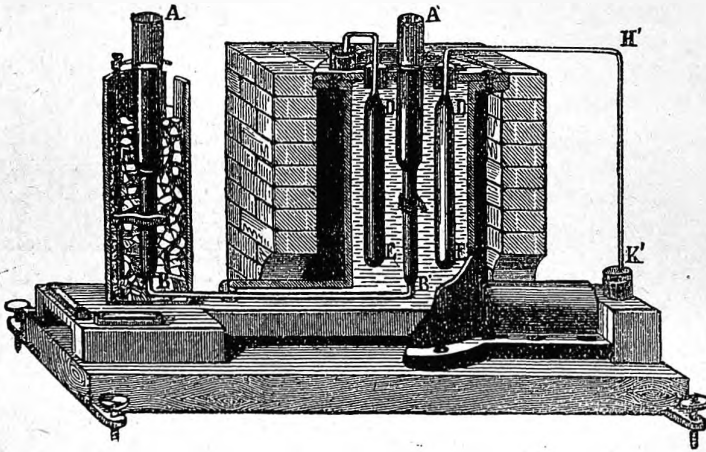
Если в сообщающихся сосудах столбы имеют температуры  $t$  и  $T$  и высоты  $h_t$  и  $h_T$ , то мы имеем:

$$\frac{h_T}{1 + \alpha_T T} = \frac{h_t}{1 + \alpha_t t} \dots \dots \dots (33)$$

Приведенные высоты, определяющие гидростатическое давление, должны быть равны между собою.

Прибор, которым пользовались Dulong и Petit, изображен на рис. 45.  $ABB'A'$  сообщающиеся сосуды, содержащие ртуть;  $AB$  окружено тающим льдом,  $A'B'$  находится в широком цилиндре, наполненном маслом, температуру которого можно менять, усиливая или ослабляя топку в находящейся под ним печке. Температура  $t$  в сосуде  $A'B'$  определялась при помощи воздушного термометра  $D'E'$ , снабженного манометром  $H'K'$ . Кроме того, имелся еще ртутный весовой термометр  $DE$ , который, однако, очевидно не мог служить для измерения температуры, так как им можно пользоваться только, зная уже коэффициент расширения  $\alpha_t$  ртути, для определения которого производился самый опыт.

Рис. 45.



Термометр  $DE$  служил лишь для сравнения. К опытам Dulong'a и Petit непосредственно прилагается формула (32), дающая

$$\alpha_t = \frac{h_t - h_0}{th_0} \dots \dots \dots (34)$$

Разность высот  $h_t - h_0$  в  $A'$  и  $A$ , а также высота  $h_0$  измерялись при помощи катетометра (т. I), изобретенного Dulong'ом и Petit именно при выполнении этого опытного исследования.

Не останавливаясь на опытах Miltzer'a, давших между  $1,5^\circ$  и  $22^\circ$  слишком малое число  $\alpha = 0,000174$ , перейдем к классическим опытам Regnault, произведенным по двум способам. Прибор, которым пользовался Regnault при опытах по первому способу, изображен на рис. 45. Две трубки  $ta$  и  $ta'$ , содержащие ртуть и открытые сверху, соединены между собою горизонтальной трубкою, в которой около  $O$  сделано отверстие на верхней ее стороне. От нижних концов вертикальных трубок идут две горизонтальные трубки друг другу навстречу; к их концам прикреплены вертикальные стеклянные трубочки, соединенные при помощи

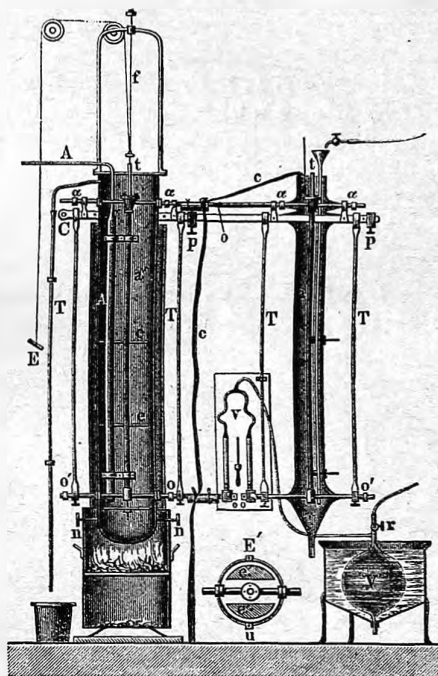


изогнутых трубок  $v$  и затем одною трубкою с резервуаром  $V$ , в который накачивался нагнетательным насосом сгущенный воздух приблизительно до давления в 2 атмосферы. Это давление регулировалось таким образом, чтобы оно могло поддерживать столбы ртути в трубках  $ta$  и  $ta'$  и чтобы в то же время в двух вертикальных трубках, расположенных ниже  $v$ , оставались небольшие столбики ртути. Правая трубка  $ta$  окружена широким сосудом, через который непрерывно протекала вода из трубки, изображенной в правом верхнем углу; она протекала через особую трубку, снабженную воронкою, до дна сосуда, а с поверхности уходила по сифону  $cc$ .

Левая трубка  $ta'$  окружена была более широким сосудом, наполненным маслом, подогреваемым снизу особою печью. Мешалка, снабженная системою горизонтальных крыльев и приводимая в движение при помощи шнура, перекинутого через неподвижные блоки, служит для непрерывного перемешивания масла. Температура масла определяется при помощи газового термометра, длинный резервуар которого виден с левой стороны; он снабжен трубкою  $A$  с манометром, не изображенным на рисунке. Горизонтальный разрез через левый широкий сосуд изображен отдельно в  $E'u$ , где видны и крылья мешалки.

Весь прибор как бы висит на железном стержне  $CPP$ , вращающемся около оси  $C$ , вделанной в каменную стену; этот стержень свободно проходит через два кольца  $P, P$ , также вделанные в стены, и опирается на винты, головки которых видны в  $P, P$ . При помощи этих винтов можно привести стержень  $CPP$  в горизонтальное положение. Нижние трубки проходят через кольца, расположенные на нижних концах четырех стержней  $T$  и также при помощи винтов приводятся в горизонтальное положение. Вершины ртутных столбиков в  $t$  и  $t'$  находятся на одинаковой высоте, так как трубки наверху соединены между собою, как было сказано выше. Давление в  $V$  и количество ртути регулировались таким образом, чтобы в отверстии  $O$  посреди верхней горизонтальной трубки была видна капля ртути. Обозначим температуры ртути: в правой трубке через  $t$ , в левой через  $T$ , и в двух стеклянных трубках ниже  $v$  через  $\tau$ . Высоты ртутных столбов, измеряемые от оси нижней горизонтальной трубки, обозначим так: с левой стороны столб  $H$ , с правой  $H'$ ; эти величины почти равны между собою; далее в стеклянных трубках ниже  $v$  с левой стороны  $h$ ,

Рис. 46.



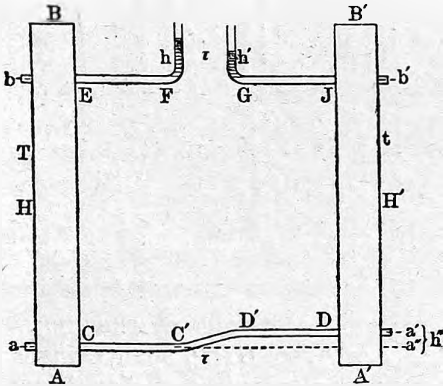
с правой  $h'$ . Давление воздуха в сосуде  $V$  уравнивается с одной стороны разность давлений столбов  $H$  и  $h$ , с другой — разность давлений столбов  $H'$  и  $h'$ . Если все эти столбы привести к  $0^\circ$ , пользуясь формулой (32), то разности приведенных столбов слева и справа должны быть равны между собою. Эта дает нам равенство

$$\frac{H}{1 + \alpha_T T} - \frac{h}{1 + \alpha_\tau \tau} = \frac{H'}{1 + \alpha_t t} - \frac{h'}{1 + \alpha_\tau \tau} \dots \dots \dots (35)$$

Здесь  $\alpha_T$ ,  $\alpha_t$  и  $\alpha_\tau$  средние коэффициенты объемного расширения ртути между  $0^\circ$  и  $T^\circ$ ,  $0^\circ$  и  $t^\circ$ ,  $0^\circ$  и  $\tau^\circ$ . Подставив предварительно в (35) вместо  $\alpha_t$  и  $\alpha_\tau$  числа, найденные Dulong'ом и Petit, Regnault получил ряд значений для  $\alpha_T$  при различных  $T$ . Из этих чисел он вывел более точные значения коэффициентов  $\alpha_t$  и  $\alpha_\tau$  и, вставляя их в ряд уравнений вида (35), повторил все вычисление и нашел окончательные значения для  $\alpha_T$  при различных  $T$ .

Второй способ Regnault ближе подходит к способу Dulong'a и Petit; его легко понять при помощи схематического рис. 47. Ртутные столбы, находящиеся в  $AB$  и  $B'A'$  при температурах  $T$  и  $t$ , соединены трубкой  $CC'D'D$ , средняя часть  $C'D'$  которой настолько гибка, что она не мешает удлинению вниз железной трубы  $AB$  при ее нагревании. Боковые горизонтальные трубки  $EF$  и  $JG$  оканчиваются вертикальными стеклянными трубками, в которых и находятся верхние концы ртутных столбов. Высоты столбов обозначим следующим образом:  $ab = H$ ,  $a'b' = H'$ ; над  $F$  и  $G$  находятся столбы  $h$  и  $h'$ ; вертикальное расстояние точек  $a$  и  $a'$ , т. е.  $a''a'$  пусть равно  $h''$ . Это высота ртутного столба, помещающе-

Рис. 47.



гося в  $C'D'$ . Температуры трех столбов ртути  $h$ ,  $h'$  и  $h''$  (в  $C'D'$ ) можно считать одинаковыми и равными  $\tau$ . Гидростатические давления слева и справа на ртуть, находящуюся в  $CC'$  одинаковы, а потому должны быть равны и суммы высот ртутных столбов с той и другой стороны, если их привести к  $0^\circ$ . Это дает нам равенство

$$\frac{H}{1 + \alpha_T T} + \frac{h}{1 + \alpha_\tau \tau} = \frac{H'}{1 + \alpha_t t} + \frac{h'}{1 + \alpha_\tau \tau} + \frac{h''}{1 + \alpha_\tau \tau} \dots \dots \dots (36)$$

Из этого равенства Regnault определил величины  $\alpha_T$  тем же способом последовательных приближений, какой выше был изложен в связи с равенством (35).

Как результат всех своих наблюдений, Regnault вывел следующую эмпирическую формулу для среднего коэффициента расширения

ртути между  $0^{\circ}$  и  $T^{\circ}$ :

$$\alpha_T = 0,00017905 + 0,0000000252 T \dots \dots \dots (37)$$

Средний коэффициент между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  получается отсюда равным

$$\alpha_{100} = 0,00018157,$$

между тем как Dulong и Petit нашли число 0,00018018.

Если  $\alpha_T = a + b T$ , то коэффициент расширения  $\alpha$  при температуре  $T$  равен  $\alpha = a + 2b T$ .

Работы Regnault подверглись критическому разбору со стороны Recknagel'я, Bosscha, Wuellner'a, Менделеева, Levy и Broch'a.

Recknagel приходит к заключению, что  $\alpha_T$  должно быть представлено в виде трехчлена,

$$\alpha_T = a + bT + cT^2 \dots \dots \dots (38)$$

и, вместо (37), пишет

$$\alpha_T = 0,00018018 + 0,0000000094 T + 0,0000000005 T^2.$$

Bosscha полагает, между прочим, что следует рассматривать для ртути коэффициент расширения

$$\alpha' = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt} \dots \dots \dots (39)$$

т. е. в знаменателе первого множителя писать  $v$  вместо  $v_0$ . Это значит, что расширение  $dv$  при каждом весьма малом нагревании ( $dt$ ) следует сравнивать не с объемом  $v_0$ , который ртуть имела при  $0^{\circ}$ , но с тем объемом, который она имеет при данной температуре  $t$ . Об этом мы уже упомянули на стр. 75, см. (13), где величина (39) обозначена через  $\gamma'$ . Bosscha полагает, что для ртути  $\alpha' = \text{Const.}$ , и что, след., объем ее  $v$  есть показательная функция температуры  $T$  вида

$$v = v_0 e^{\alpha' T},$$

см. аналогичную формулу (14) стр. 75. Bosscha находит, что наблюдения Regnault дают число  $\alpha' = 0,00018077$ . Wuellner приходит к тому же заключению, как и Recknagel, а именно, что следует для  $\alpha_T$  принять формулу вида (38), при чем у него  $a = 0,000181163$ ,  $b = 0,000000011554$ ,  $c = 0,00000000021187$ . Эти величины дают для  $\alpha_T$  и  $\alpha$  несколько иные числа, чем приведенные выше, данные самим Regnault. Однако, отступления не велики; так, Wuellner находит  $\alpha_{100} = 0,00018253$ . Менделеев вновь предложил двучленную формулу

$$\alpha_T = 0,0001801 + 0,00000002 T,$$

которая весьма мало отличается от формулы (37) Regnault. Далее Levy вывел из наблюдений Regnault трехчленную формулу вида (38) и, наконец, Broch в 1883 г. ввел целый ряд поправок в вычисления Regnault. Broch также предлагает трехчленное выражение вида (38), принимая  $a = 0,000181792$ ,  $b = 0,000000000175$ ,  $c = 0,00000000035116$ . Впоследствии Broch ввел еще одну, весьма, впрочем, небольшую поправку. Для среднего коэффициента  $\alpha_{100}$  он нашел при этом  $\alpha_{100} = 0,00018216$ . Из самостоятельных определений расширения ртути, произведенных после Regnault, упомянем сперва о работе Thiesen'a, Scheel'я и Sell'я, которые исследо-

вали это расширение в стеклянных сосудах, определив коэффициент расширения последних на трубках, сделанных из одинаковых с этими сосудами сортов стекла. Они нашли  $\alpha_{100} = 0,00018245$ . Полагая, что температура  $T$  выражена в градусах водородного термометра, они находят

$$\alpha_T = 0,00018161 + 0,0000000078 T.$$

Дальнейшее замечательное исследование, произведенное в Bureau des Poids et Mesures, принадлежит Charpuis, воспользовавшемуся методом весового термометра. Стеклянный сосуд из verre dur имел длину, равную 106 см., внешний диаметр его равнялся 40 мм., внутренний — 36 мм. Charpuis исследовал сперва продольное расширение сосуда между  $0^\circ$  и  $100^\circ$  и вычислил отсюда объемное расширение стекла. Затем было определено расширение ртути путем взвешивания выливавшейся при нагревании (от  $0^\circ$ ) ртути. Окончательно Charpuis получил выражение вида (38):

$$\alpha_T = 0,000181690 + 0,00000002591 T + 0,0000000011456 T^2.$$

Кроме того, Charpuis вычислил коэффициент расширения ртути из своих прежних сравнений показаний ртутного термометра из verre dur с водородным термометром, принимая для расширения verre dur те результаты, которые он теперь получил для иного сосуда. При этом он получил следующую формулу, относящуюся к промежутку от  $-20^\circ$  до  $+100^\circ$ :

$$\alpha_T = 1,815405 \cdot 10^{-4} + 0,195130 \cdot 10^{-8} T + 1,00917 \cdot 10^{-10} T^2 - 2,03862 \cdot 10^{-13} T^3.$$

Для объемов  $V$  ртути ( $V_0 = 1$ ) первая из этих двух формул дает следующие значения

$T$	$V$	$T$	$V$
$-20^\circ$	0,996364	$+50^\circ$	1,009091
10	0,998183	60	1,010916
0	1,000000	70	1,012743
$+10$	1,001817	80	1,0014575
20	1,003634	90	1,016412
30	1,005451	100	1,018254
40	1,007270		

Вторая (четырёхчленная) формула дает числа, отличающиеся от этих не более, чем на 4 единицы последнего десятичного знака.

По способу сообщающихся сосудов было сделано еще одно измерение, а именно Callendar'ом (1911), который получил формулу:

$$\alpha_T = [1805553 + 124,44 t + 0,2539 t^2] 10^{-10}.$$

Эта работа вызвала возражения со стороны Scheel'я и Heuse (1912) Eumorfopoulos'a и ответ Callendar'a. Повидимому, формула послед-

него дает слишком малые числа. Сопоставляя работы различных ученых, Donaldson (1912) выводит формулу для объема ртути

$$V = V_0 \{1 + 1,81385 \cdot 10^{-4} t + 9,770 \cdot 10^{-9} t^2 + 1,8318 \cdot 10^{-11} t^3\}.$$

Измерения Thiesen'a, Scheel'я и Sell'я, а также работы Charpuis относятся к первой из двух групп способов, упомянутых на стр. 74, ибо непосредственно измерялась разность расширений жидкости и того сосуда, в котором она находилась. К этой группе способов мы теперь и обратимся.

Если обозначить истинный коэффициент расширения жидкости через  $\alpha$ , кажущийся — через  $\gamma$  и коэффициент расширения сосуда через  $\beta$ , и если относить все три коэффициента к одной и той же температуре  $t$ , то, как было доказано на стр. 24, см. формула (11),

$$\alpha = \gamma + \beta \dots \dots \dots (40)$$

То же самое соотношение можно принять и между средними коэффициентами расширения  $\alpha_t$ ,  $\beta_t$ , и  $\gamma_t$ . Действительно, допустим, что мы наблюдаем расширение жидкости по обыкновенному термометренному способу: имеется прибор, по форме вполне сходный с обыкновенным ртутным термометром, т. е. состоящий из шаровидного или продолговатого стеклянного сосуда и трубки, снабженной шкалою и весьма тщательно прокалиброванной. Наполнив сосуд и часть трубки испытуемой жидкостью, определяют положение конца жидкого столбика в трубке при температурах  $0^\circ$  и  $t^\circ$ . Предварительные опыты взвешивания прибора пустого и затем наполненного ртутью при  $0^\circ$  дают нам объем  $V_0$  сосуда и части трубки, которые при  $0^\circ$  были наполнены испытуемой жидкостью; таким же образом взвешивание дает нам объем  $v_0$  одного деления шкалы при  $0^\circ$ . Допустим, что при нагревании жидкости от  $0^\circ$  до  $t^\circ$  конец столбика переместился на  $n$  делений шкалы. Положим, далее, что  $V_0$  и  $v_0$  превращаются при  $t^\circ$  в  $V_t$  и  $v_t$ .

Средний коэффициент  $\gamma_t$  кажущегося расширения определяется на основании предположения, что стенки сосуда и трубки вовсе не расширились, и что, след., объем жидкости  $V_0$  увеличился только на величину  $n v_0$ ; итак, мы имеем

$$V_0 + n v_0 = V_0 (1 + \gamma_t t) \dots \dots \dots (41)$$

В действительности, жидкость занимает при  $t^\circ$  объем

$$V_t + n v_t = V_0 (1 + \beta_t t) + n v_0 (1 + \beta_t t) = (V_0 + n v_0) (1 + \beta_t t).$$

След., средний коэффициент  $\alpha_t$  истинного расширения определяется равенством

$$(V_0 + n v_0) (1 + \beta_t t) = V_0 (1 + \alpha_t t).$$

Заменяя первый множитель его значением (41) и сокращая на  $V_0$ , получаем  $1 + \alpha_t t = (1 + \beta_t t) (1 + \gamma_t t)$ ; отсюда

$$\alpha_t = \beta_t + \gamma_t + \beta_t \gamma_t t \dots \dots \dots (42)$$

В этой вполне точной формуле можно пренебречь последним членом, т. е. положить

$$\alpha_t = \beta_t + \gamma_t \dots \dots \dots (43)$$

вполне аналогично (40). Зная  $\beta_t$  для данного прибора, достаточно измерить  $n$  и по формуле  $\gamma_t = \frac{nv_0}{V_0 t}$  вычислить  $\gamma_t$ , чтобы узнать искомый коэффициент  $\alpha_t$ .

Величина  $\beta_t$  определяется из предварительных опытов со ртутью при помощи той же формулы (43), в которой  $\alpha_t$  известно из рассмотренных выше опытов над ртутью, и  $\gamma_t$  вычисляется на основании наблюдений по только что приведенной формуле.

Рис. 48.

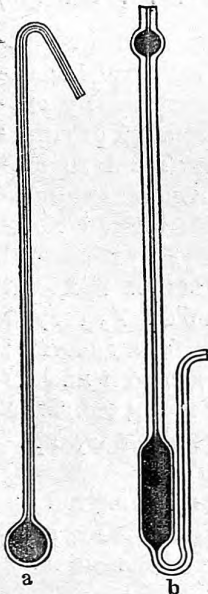


Рис. 49.



На рис. 48,а изображен простой дилатометр, на рис. 48,б дилатометр Ostwald'а с добавочной трубкой, служащей для быстрого наполнения прибора испытуемой жидкостью; в последнюю погружают верхний конец перевернутого прибора и вытгивают воздух из него высасыванием из добавочной трубочки. Эту трубочку закрывают сургучем, особым краном или придавленной к отверстию пластинкой после того, как из нее вытекла лишняя жидкость; таким образом весьма удобно наполнить трубку до желательной черты. Чтобы при нагревании прибора до  $t^0$  не иметь дела с длинным выступающим столбиком, Ostwald помещает вдоль трубки ряд вздутий, емкости которых должны быть известны; такой дилатометр изображен на рис. 49.

Производя измерения при различных температурах  $t$ , можно определить  $\alpha_t$ , как функцию температуры вида

$$\alpha_t = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2,$$

если  $\beta_t$  известно, как функция температуры. Коэффициент расширения  $\alpha$  при  $t^0$  определится по формуле  $\alpha = \alpha_0 + 2\alpha_1 t + 3\alpha_2 t^2$ .

Весовой дилатометр по устройству и методу употребления тождествен с весовым термометром, рассмотренным на стр. 45. Мы вывели для него формулу (27), стр. 46  $P_t(1 + \alpha_t t) = P_0(1 + \beta_t t)$ , где  $P_0$  и  $P_t$  веса жидкости, наполняющей сосуд при  $0^0$  и  $t^0$ , и  $\alpha_t$  и  $\beta_t$  средние коэффициенты расширения жидкости и стекла между  $0^0$  и  $t^0$ . Проделав опыт со ртутью, для которой  $\alpha_t$  известно, найдем  $\beta_t$ ; повторив затем опыт с испытуемой жидкостью, мы найдем для нее  $\alpha_t$ .

На стр. 94 и сл. был помещен обзор способов определения теплового расширения жидкостей. Из этих способов мы рассмотрели первый,

второй и четвертый; на третьем и пятом мы не останавливаемся, в виду очевидной простоты теории этих способов.

§ 6. **Тепловое расширение и термический коэффициент давления воды.** Весьма большой интерес представляет вопрос об изменении объема данного количества воды или, иначе, вопрос об изменении плотности воды в зависимости от температуры. Интерес этого вопроса основан, во-первых, на том, что водою пользуются при многих метрологических исследованиях, напр., при определении удельных весов по способу гидростатическому (т. I), во-вторых, на той важной роли, которую вода играет в природе и, наконец, в третьих, на той замечательной особенности, которую представляет расширение воды, имеющей максимум плотности около  $4^{\circ}$ , т. е. расширяющейся, как при нагревании, так и при охлаждении, если то и другое начинать с этой температуры.

Röntgen, Hudson, Southerland, van Laar и др. старались объяснить расширение воды ниже  $4^{\circ}$ , исходя из определенных представлений о молекулярном строении воды и льда (см. т. I, учение о жидкостях).

О существовании температуры наибольшей плотности воды было известно уже флорентийским академикам, открывшим это свойство воды около 1670 г. Точные определения температуры наибольшей плотности воды были впервые произведены около начала XIX-го столетия. Эти определения производились по трем различным способам.

I. Способ Hallstroem'a; этот способ основан на определении плотности воды при различных температурах путем определения потери веса в этой воде некоторого тела, коэффициент расширения, а, след., и плотность которого известны при тех же различных температурах. Hallstroem определял потерю веса в воде стеклянного шарика; кроме того, он исследовал тепловое расширение трубки, приготовленной из того же сорта стекла, как и шарик. Объем  $V_t$  шарика при  $t^{\circ}$  мог быть выражен формулою вида  $V_t = V_0(1 + at + bt^2)$ ; потеря веса  $P_t$  того же шарика в воде при  $t^{\circ}$  формулою вида  $P_t = P_0(1 + At + Bt^2 + Ct^3)$ . Разделяя  $P_t$  на  $V_t$ , Hallstroem находил плотность  $d_t$  воды при  $t^{\circ}$ , выраженную через плотность  $d_0 = P_0 : V_0$  при  $0^{\circ}$ . Оказалось, что

$$d_t = d_0(1 + 0,000052939t - 0,0000065322t^2 + 0,00000001443t^3).$$

Эта формула дает наибольшую плотность при  $4^{\circ},108$ , равную  $1,00010824$ , если положить  $d_0 = 1$ . Этим же способом пользовался Matthiesen, который, однако, избежал одного из возможных источников погрешностей в опытах Hallstroem'a, определяя потерю веса в воде куска стекла, отрезанного от того же стеклянного стержня, коэффициент расширения которого он измерял.

II. Способ Hope и Rumford'a заключается в следующем: в боковую стенку вертикального сосуда, наполненного водою, вставлен ряд горизонтально расположенных термометров; резервуары их находятся в воде на оси сосуда, один над другим, при чем один из них располагается около дна сосуда и один недалеко от поверхности воды. Весь сосуд под-



вергается медленному охлаждению, во время которого следят за показаниями всех термометров. Слои воды всегда располагаются таким образом, что более плотные опускаются ко дну сосуда, а наименее плотные поднимаются к поверхности. Когда температуры  $t$  слоев все выше температуры  $x$  наибольшей плотности воды, мы имеем внизу наиболее холодный, а у поверхности наиболее теплый слой; когда же  $t$  делается меньше искомого  $x$ , то, наоборот, наиболее холодная вода располагается у поверхности воды, а наиболее теплая — около дна сосуда. Изучая переход от одного распределения температур к другому, можно определить температуру  $x$ , как это видно из рис. 50, на котором показаны результаты опытов, произведенных Depretz. Ординаты изображают температуры четырех термометров, из которых № 1 нижний, а № 4 верхний, как функции времени;  $OA$  общая начальная температура всех термометров. На ри-

Рис. 50.

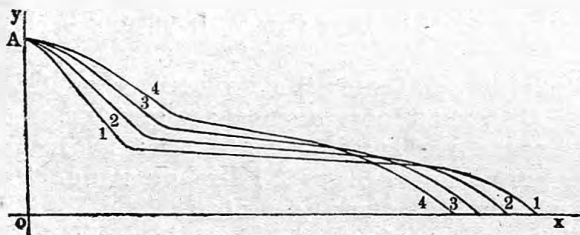
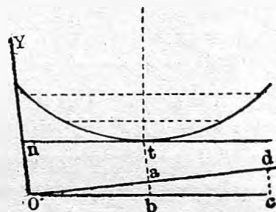


Рис. 51.



сунке ясно видна перемена в распределении температур: сначала № 1 имеет наиболее низкую температуру, а потом № 4. Для определения искомой температуры  $x$  Depretz поступил так: он взял, во-первых, среднюю из температур, при которых происходят резкие переходы к направлению почти параллельному оси абсцисс; во-вторых, среднюю из ординат точек пересечения кривых между собою; в третьих — среднюю из точек пересечения четырех кривых с кривою (не начерченной) средней температуры всей массы воды и, наконец, в четвертых — среднюю из полученных таким образом трех величин. Окончательно Depretz нашел для температуры  $x$  наибольшей плотности воды  $x = 3^{\circ},987$ .

Этим способом пользовались Tralles, Rumford, Hallstroem и, впоследствии, F. Exner, L. Weber и Corpet. Exner измерял температуры слоев воды при помощи термоэлектрических пар и нашел  $x = 3^{\circ},945$ ; Weber нашел  $x$  между  $4^{\circ},08$  и  $4^{\circ},09$ , число, по всей вероятности, слишком высокое. Corpet (1894 и 1903), особенно тщательно устранивший различные источники погрешностей, нашел

$$x = 3^{\circ},98$$

по водородному термометру (около  $4,005$  по ртутному).

III. Способ дилатометра; это обычный способ исследования расширения жидкости в сосуде, имеющем вид термометра, рассмотренный на стр. 102. Этим способом расширение воды изучали Depretz, Pierre, Kopp, Weidner, Jolly, Rosetti, Munke и, в последнее время, Scheel.

Коэффициент расширения сосуда должен быть известен. Чтобы определить температуру  $x$  наибольшей плотности, Depretz воспользовался следующим графическим способом. На оси  $Od$  (рис. 51) он откладывал температуры воды, на ординатах кажущиеся объемы воды в термометренном сосуде. Таким образом он получил кривую, напоминающую параболу. Истинные объемы получаются, если к кажущимся объемам прибавить увеличения емкости сосуда. Для этого он провел прямую  $Oc$  так, чтобы ее ординаты  $dc$  равнялись увеличениям емкости сосуда при соответствующих температурах. Точка  $t$  касания касательной  $nd$ , параллельной  $Oc$ , и определяет свою абсциссу  $Oa$  искомую температуру  $x$ , ибо ей соответствует наименьшая ордината  $tb$  на осях  $YOc$ . Depretz провел ряд хорд, параллельных  $Oc$ , и затем прямую, проходящую через их середины, приняв, что точка пересечения кривой с этой прямой и есть искомая точка  $t$ .

Корр, весьма тщательно исследовавший расширение воды, нашел  $x = 4^{\circ},08$ . Наиболее точные исследования сделаны в последнее время Kreitling'ом и, в особенности, Scheel'ем по способу дилатометра. Из них первый нашел  $3^{\circ},973$ , а второй  $3^{\circ},960$  по водородному термометру. Эти числа мало отличаются от числа  $3^{\circ},98$ , найденного Coppet (см. выше).

Влияние растворенных в воде веществ на температуру  $x$  наибольшей плотности исследовали Depretz, Karsten, Rosetti, Bender, P. Ленц, Rüdorf, Lusanna, Buzzola, Coppet, Pettinelli и Marolli, Nort (эфир), Cinelli и Moretto (алкоголь) и др. Оказывается, что присутствие растворенных веществ в воде понижает температуру наибольшей плотности воды. Так, напр., Depretz находит следующие числа ( $p$  число граммов вещества в 997,45 гр. воды):

	$p$	$x$		$p$	$x$
Морская вода . . . . .	—	$3^{\circ},67$	$K_2CO_3$ . . . . .	37,039	$3^{\circ},95$
$NaCl$ . . . . .	12,346	+ 1,19		74,078	— 12,41
	37,039	— 4,75	$Na_2CO_3$ . . . . .	37,039	— 7,01
	75,078	— 16,00		74,078	— 17,30
$CaCl_2$ . . . . .	6,173	+ 3,24	Алкоголь . . . . .	74,078	— 2,30
	24,692	+ 0,06	$H_2SO_4$ . . . . .	12,346	+ 0,60
	74,078	— 10,43		24,692	— 1,92
$K_2SO_4$ . . . . .	74,078	— 8,37		37,039	— 5,02
$Na_2SO_4$ . . . . .	37,039	— 4,33			

Понижение  $\Delta x$  температуры  $x$  приблизительно пропорционально количеству  $p$  растворенного вещества, как это видно из нижеследующих чисел Rosetti, относящихся к растворам  $NaCl$ . Здесь  $p$  число граммов, растворенных в 100 гр. воды.

$p$	$\Delta x$	$\frac{\Delta x}{p}$	$p$	$\Delta x$	$\frac{\Delta x}{p}$
0,5	$1^{\circ}$	2,00	4	9,63	2,41
1	2,23	2,23	6	15,07	2,51
2	4,58	2,29	7	17,69	2,53
3	7,24	2,41	8	20,62	2,58

Средние значения  $\frac{\Delta x}{p}$  для различных солей равны:

	<i>NaCl</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	<i>Na<sub>2</sub>SO</i>
$\frac{\Delta x}{p} =$	2,40	1,61	2,21	2,93	1,70	2,27.

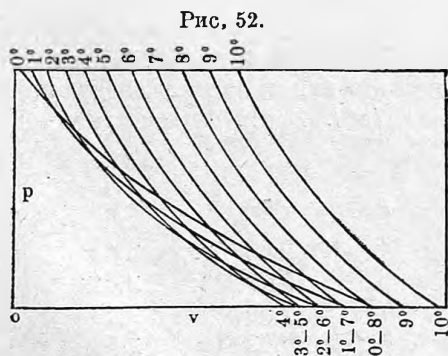
Sorpet (1899—1903) определил молекулярное понижение температуры наибольшей плотности, т. е. величину  $D : m$ , где  $D$  наблюдаемое понижение, а  $m$  число грамм-молекул соли, растворенных в 1000 гр. воды. Для *KCl*, *NaCl* и *RbCl* он нашел для величины  $D : m$  средние значения, равные 11,7, 13,3 и 11,7; *LiCl* дало 6,0 и *NH<sub>4</sub>Cl* число 7,2. Бромиды дали большее понижение, чем хлориды, а иодиды большее, чем бромиды. Р. Ленц определил температуру  $x$  для растворов смесей *MgCl<sub>2</sub>*, *KCl*, *CaSO<sub>4</sub>*, *MgSO<sub>4</sub>* и *NaCl* различной плотности, составлявших как бы искусственную морскую воду. При плотностях этих растворов, изменявшихся от 1,00710 до 1,03812, Р. Ленц нашел, что температура  $x$  меняется от + 2°,2 до — 5°,3.

Lusanna и Buzzola нашли для чистой воды, вероятно, слишком высокое число  $x = 4°,15$ , а для растворов *KNO<sub>3</sub>*, *NaNO<sub>3</sub>*, *Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* и т. д. различные более низкие температуры. Так, напр., для раствора 3,3365 гр. *Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>* в 100 гр. воды, плотность которого 1,02803, они нашли  $x = 0°,52$ . Tumlriz (1910) нашел, что для слабых растворов этилового спирта температура  $x$  наибольшей плотности лежит выше, чем для чистой воды; при увеличении крепости раствора,  $x$  понижается и для 4,775 гр. спирта на 100 гр. воды  $x$  такое же, как для чистой воды.

Van-der-Waals теоретически нашел, что с увеличением внешнего давления температура  $x$  наибольшей плотности должна понижаться, так как сжимаемость воды увеличивается при ее охлаждении ниже 4°. Пользуясь числами Grassi (т. I), он находит, напр., что при давлении в 10,5 атмосфер.  $x = 3°,4$ . Опыты Amagat подтвердили этот результат; вот некоторые из его чисел ( $p$  давление в атмосферах):

$p =$	41,6	93,3	144,8
$x =$	3°,3	2°,0	0°,6.

На рис. 52 изображены изотермы воды для температур от 0° до 10°, данные Amagat. На оси абсцисс отложены объемы, на ординатах давления.



При  $p = 1$  (близ оси абсцисс) наименьший объем соответствует изотерме 4°; здесь же изотермы попарно пересекаются, ибо объемы одинаковы при 3° и 5°, при 2° и 6°, при 0° и 8°. Но по мере увеличения давления  $p$  (следует мысленно провести прямые параллельно оси абсцисс) меняется порядок изотерм; наименьшее  $v$  соответствует все более понижающейся температуре и при наибольшем

давлении, соответствующем верхнему краю рисунка, наименьший объем приходится при 0°.

Lusa на произвел ряд опытов, чтобы обнаружить влияние давления  $p$  (атмосф.) на температуру  $x$  для растворов. Вот некоторые из результатов его опытов:

Вода чистая . . . . .	$x = 4^{\circ},10 - 0,0225 (p - 1)$
1,30 гр. $KNO_3$ в 100 гр. $H_2O$ . . . . .	$x = 1,84 - 0,0124 (p - 1)$
1,44 „ $NaCl$ „ „ „ . . . . .	$x = 0,77 - 0,0110 (p - 1)$
5,20 „ $CuSO_4$ „ „ „ . . . . .	$x = 0,14 - 0,0053 (p - 1)$

Чем ниже  $x$  при  $p = 1$ , тем менее влияние давления на  $x$ .

Покончив с вопросом о температуре наибольшей плотности воды, перейдем к работам, относящимся вообще к расширению воды; для практики особый интерес представляет расширение воды между 0° и 30°.

На стр. 103 мы уже привели эмпирическую формулу Hallstroem'a для плотности  $d_1$  воды, как функции температуры  $t$ .

Корр находит, что объем  $v_t$  воды между  $t = 25^{\circ}$  и  $t = 100^{\circ}$  не может быть выражен одною эмпирической формулою вида

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 \dots \dots \dots (44)$$

и дает различные численные величины коэффициентов  $a$ ,  $b$  и  $c$  для трех температур промежутков  $25^{\circ} - 50^{\circ}$ ,  $50^{\circ} - 75^{\circ}$  и  $75^{\circ} - 100^{\circ}$ . Подобным же образом Henrici дает три значения трех коэффициентов для интегралов  $28^{\circ} - 80^{\circ}$ ,  $50^{\circ} - 80^{\circ}$  и  $80^{\circ} - 100^{\circ}$ .

Весьма тщательные измерения в пределах между 0° и 100° производил Rosetti. В последнее время появился ряд новых исследований расширения воды, произведенных Thiesen'ом, Marek'ом, Scheel'ем, Charpuis, Kreitling'ом, de Lannoу и др. Температура приведена у этих наблюдателей к водородному термометру; Thiesen, а также Marek производили свои исследования по способу I, гидростатическому (взвешиваемое тело у обоих состояло из горного хрусталя); остальные ученые по способу III, dilatометрическому. Принимая объем и плотность при 3°,960 равными 1, Scheel находит:

$$V_{100} = 1,043466; \quad d_{100} = 0,958345.$$

В пределах от 0° до 33° Scheel находит

$$V_t = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3 + et^4),$$

где

$$a = -6427 \cdot 10^{-8}, \quad b = 85053 \cdot 10^{-10}, \quad c = -67898 \cdot 10^{-12}, \quad e = 40124 \cdot 10^{-14}.$$

Kreitling находит наибольшую плотность при 3°,973, и далее  $a = -6533,61 \cdot 10^{-8}$ ,  $b = 86505 \cdot 10^{-10}$ ,  $c = -74392 \cdot 10^{-12}$ ,  $e = 50024 \cdot 10^{-14}$ .

Числа Thiesen'a, Marek'a, Scheel'я и, наконец, Kreitling'a весьма близки друг к другу. Если объем при 0° принять равным единице,

то Scheel находит минимум объема при 3°,960 равным 0,9998748. Для плотности воды приведем следующую табличку:

	Thiesen	Marek	Scheel	Chappuis 1892	Chappuis 1897
0°	0,9998696	0,9998767	0,9998748	0,9998681	0,9998674
5°	0,9999916	0,9999919	0,9999918	0,9999916	0,9999918
10°	0,9997296	0,9997327	0,9997309	0,9997285	0,9997272
15°	0,9991290	0,9991347	0,9991347	0,9991289	0,9991285
20°	0,9982327	0,9982339	0,9982399	0,9982327	0,9982328
25°	0,9970749	0,9970683	0,9970781	0,9970741	0,9970726
30°	0,9956731	0,9956720	0,9956746	0,9956787	0,9956755
40°	—	—	—	0,9922443	0,9922471

IV. Способ сообщающихся сосудов. В 1897 г. появилась работа Thiesen'a, Scheel'я и Diesselhorst'a, исследовавших расширение воды по способу Dulong'a и Petit, т. е. по способу сообщающихся сосудов. Для плотности  $\delta$  они дают эмпирическую формулу

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,98)^2}{503570} \cdot \frac{t + 283}{t + 67,26} \dots \dots \dots (44, a)$$

Дальнейшие исследования Thiesen'a по тому же методу появились в 1904 г.; они относятся к температурам между 50° и 100°. Он нашел, что формула

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,98)^2}{568290} \cdot \frac{t + 343}{t + 72,74}$$

приложима от 25° до 100°. Еще лучше согласуется с наблюдениями формула

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,982)^2}{466700} \cdot \frac{t + 273}{t + 67} \cdot \frac{350 - t}{365 - t}$$

Thiesen приводит, как окончательный результат всех своих измерений, таблицу, из которой мы выписываем некоторые числа:

$t$	$(1 - \delta) 10^6$	$t$	$(1 - \delta) 10^6$	$t$	$(1 - \delta) 10^6$
0°	133	25°	2931	70°	22192
1°	74	30°	4328	75°	25114
2°	32	35°	5942	80°	28169
3°	8	40°	7756	85°	31351
4°	0	45°	9756	90°	34657
5°	8	50°	11930	95°	38082
10°	273	55°	14269	100°	41625
15°	874	60°	16763	102°	43074
20°	1771	65°	19406		

Guglielmo (1899) также пользовался способом сообщающихся сосудов для исследования теплового расширения жидкостей.

Из новейших работ упомянем исследование Plato, Domke и Harting'a (1900 г., между 0° и 60°), произведенное по методу гидростати-

ческому и Ландезена (в Юрьеве, 1902), определившего по способу dilatометра изменение объема воды между 30° и 80°, принимая за единицу объем при 0°, он дал таблицу для разных  $t$ .

Многие ученые старались выразить эмпирическими формулами объем воды, как функцию температуры. Кроме обыкновенного алгебраического многочлена (44), стр. 107, были предлагаемы и другие формулы, более сложные. Так Matthiessen дал формулу

$$V_t = 1 - a(t - 4) + b(t - 4)^2 - c(t - 4)^3,$$

где для  $t$  между 4° и 32° постоянные  $a = 253 \cdot 10^{-10}$ ,  $b = 54724 \cdot 10^{-10}$ ,  $c = 7173 \cdot 10^{-11}$ . Rosetti предложил более общую формулу вида

$$V_t = 1 + \alpha(t - 4)^\alpha + b(t - 4)^\beta + c(t - 4)^\gamma,$$

где  $a, b, c, \alpha, \beta$  и  $\gamma$  постоянные числа. Вопросом о расширении воды весьма много занимался Д. И. Менделеев. В статье „Об изменении плотности воды при нагревании“ (1891) он предложил формулу, дающую плотность  $d_t$  воды для температур от  $-10^\circ$  до  $+200^\circ$  (опыты определения этой плотности ниже  $0^\circ$  и выше  $100^\circ$  будут изложены ниже):

$$d_t = 1 - \frac{(t - 4)^2}{A(B + t)(C - t)} \dots \dots \dots (45)$$

Постоянные оказались равными:  $A = 1,9$ ,  $B = 94,1$  и  $C = 703,5$ .

В позднейшей работе Д. И. Менделеев (1895) рассматривает последние из вышеупомянутых работ (кроме работы Kreitling'a) и находит, что в пределах между  $0^\circ$  и  $30^\circ$  плотность  $d_t$  воды может быть представлена формулою вида

$$d_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{A + Bt_H} \dots \dots \dots (46)$$

где  $t_H$  температура по водородному термометру,  $A = 122420$ ,  $B = 1130,2$ , так что

$$d_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{122420 + 1130,2t_H} = 1 - \frac{0,0008848(t_H - 4)^2}{108,325 + t_H} \dots \dots (46, a)$$

Новое исследование, которое в 1897 г. опубликовали Thiesen, Scheel и Diesselhorst (стр. 108), привело Д. И. Менделеева к формуле, подобной (45), он пишет ее в виде

$$d_t = 1 - \frac{(t - 4)^2}{A + Bt + Ct^2} \dots \dots \dots (46, b)$$

где  $A = 118932$ ,  $B = 1366,75$  и  $C = -4,13$ .

Если медленно охлаждать воду, то, как мы увидим ниже, можно довести ее температуру до  $-10^\circ$  без того, чтобы она затвердела. Dergetz, Pierre и Weidner исследовали изменение объема при таком „переохлаждении“ воды ниже  $0^\circ$ ; оказывается, что расширение, наблюдаемое при охлаждении воды от  $4^\circ$  до  $0^\circ$ , продолжается и при дальнейшем ее охлаждении, как видно из следующих чисел:

$t$	Depretz	Pierre	Weidner
+ 4°	1,0000000	1,0000000	1,0000000
0°	1,0001269	1,0001183	1,0001360
— 4°	1,0005619	1,0005565	1,0005490
— 8°	1,0013734	1,0012709	1,0013487
— 10°	—	1,0018034	1,0019070

При — 10° объем воды такой же, как при + 20°,5.

Waterston исследовал расширение воды, заключенной в толсто-стенной трубке при температурах от 100° до 320°, вводя поправку на потерю испарившейся жидкости. Hirn изучал расширение воды между 100° и 200°, уравнивая давление ртутным столбом высотой в 10 м. В обоих опытах мы имеем дело с расширением воды, находящейся под значительным давлением. Принимая объем воды при 4° равным единице, Waterston находит следующие числа для объема  $V_t$  воды при температурах  $t$

$t$	$V_t$	$t$	$V_t$
100°	1,0433	260°	1,2896
140°	1,0813	300°	1,4181
200°	1,1612	320°	1,5089

Hirn, результаты опытов которого заслуживают большего доверия, выразил объем  $V_1$  между 100° и 200° эмпирической формулой вида  $V_t = 1 + at + bt^2 + at^3 + dt^4$ , где  $a = 0,0_310867875$ ,  $b = 0,0_530073653$ ,  $c = 0,0_828730422$ ,  $d = -0,0_{11}6645703$ . Это дает ( $V_0 = 1$ ):

$t$	$V_t$	$t$	$V_t$
100°	1,04315	160°	1,10149
140°	1,07949	200°	1,15777

Числа Hirn'a показывают, что коэффициент расширения  $\alpha$  воды быстро растет с повышением температуры. Между 100° и 120° имеем  $\alpha = 0,00080$ ; между 180 и 200° оказывается  $\alpha = 0,00155$ , что составляет уже почти половину коэффициента расширения газов.

Во всех предыдущих опытах вода предполагалась чистой и не содержащей воздуха. Плотность воды, содержащей воздух, между 0° и 20° несколько меньше плотности чистой воды; выше 20° эта разница делается незаметной. Наибольшая разность равна 0,0000034 при 8°.

Тепловое расширение растворов исследовали Gerlach, Mari-gnac, Kremers, P. Ленц и Н. Резцов, Forch, de Lannoу, Ландезен, Baumhauer, Kreitling, Davidts (1912) и др. Большинство названных ученых изучали растворы солей, кислот и сахара; последние два — смеси воды с алкоголем. Никакие простые законы или правила при этом не обнаружили, кроме факта, что растворы кислых солей  $KHSO_4$  и  $NaHSO_4$  более расширяются, а растворы основных солей  $K_2SO_4$  и  $Na_2SO_4$  менее, чем растворы кислоты  $H_2SO_4$ . Для солей фосфорной ки-



слоты раствор основной соли имеет наибольший, раствор кислоты наименьший коэффициент расширения. Р. Ленц и Н. Резцов исследовали расширения морской воды. Ландезен (1904) исследовал растворы  $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CH_3COONa$ ,  $LiCl$ ,  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (тростниковый сахар) и  $CO(NH_2)_2$  (мочевина).

Странное явление обнаружил Davidts (1912) для растворов  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$  и  $BaCl_2$  между  $15^\circ$  и  $65^\circ$ . Оказалось, что при определенных температурах, напр., для  $CaBr_2$  при  $26,7^\circ$ ,  $30,6^\circ$ ,  $33,2^\circ$ ,  $40,9^\circ$ ,  $44,7^\circ$  и  $50,9^\circ$ , происходит внезапное увеличение объема, как бы разрыв в функции  $v = f(t)$ . Это увеличение одинаковое во всех точках; концентрация мало влияет на температуру и величину скачка. На 1000 куб. см. раствора величина аномального расширения составляет 0,003 куб. см. для  $CaBr_2$  и  $CaCl_2$ , и 0,002 куб. см. для  $BaCl_2$ .

Обращаясь к вопросу о влиянии давления на тепловое расширение воды, заметим, что о нем уже было сказано в т. I. Покажем прежде всего, какая связь существует между зависимостью коэффициента расширения от давления и зависимостью коэффициента сжатия от температуры. Обозначим через  $\alpha_p$  средний коэффициент расширения между температурами  $0^\circ$  и  $t^\circ$  при давлении в  $p$  атмосфер, так что  $\alpha_1$  будет обозначать коэффициент расширения при  $p = 1$  атмосф.; далее обозначим через  $\beta_t$  коэффициент сжатия при температуре  $t^\circ$  и через  $\beta_0$  коэфф. сжатия при  $0^\circ$ . Пусть  $V_{p,t}$  объем при давлении  $p$  и температуре  $t^\circ$ , и  $V_{1,0}$  объем при нормальном давлении и  $0^\circ$ . Рассмотрим два перехода от  $V_{1,0}$  к  $V_{p,t}$ .

1. Нагреем жидкость от  $0^\circ$  до  $t^\circ$  при давлении в 1 атмосф.; объем превратится в  $V_{1,0}(1 + \alpha_1 t)$ ; увеличивая при температуре  $t$  давление до  $p$  атмосф., мы получим объем

$$V_{p,t} = V_{1,0}(1 - \alpha_1 t)(1 - \beta_t p).$$

2. Увеличим при  $0^\circ$  давление до  $p$  атмосф., вследствие чего объем превратится в  $V_{1,0}(1 - \beta_0 p)$ , и затем нагреем жидкость от  $0^\circ$  до  $t^\circ$  при постоянном давлении  $p$ ; ее объем сделается равным

$$V_{p,t} = V_{1,0}(1 - \beta_0 p)(1 + \alpha_p t).$$

Сравнив два выражения для величины  $V_{p,t}$  мы получаем равенство

$$\frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \alpha_p t} = \frac{1 - \beta_0}{1 - \beta_t p} \dots \dots \dots (47)$$

Из этого равенства следует, что если  $\beta_1 < \beta_0$ , то  $\alpha_p < \alpha_1$  и, наоборот, если  $\beta_t < \beta_0$ , то  $\alpha_p > \alpha_1$ . Если коэффициент сжатия увеличивается (уменьшается) с повышением температуры, то коэффициент теплового расширения уменьшается (увеличивается) с повышением давления. Понятно, что вместо  $0^\circ$  мы могли бы взять произвольную начальную температуру  $t_0$  и вместо 1 атмосферы — произвольное начальное давление  $p_0$ . Мы видели (т. I), что для всех жидкостей, кроме воды, сжимаемость с повышением температуры увеличивается; отсюда следует, что коэффициент расширения всех жидкостей, кроме воды, при увеличении давления уменьшается.

Для воды  $\beta$  уменьшается от  $0^\circ$  до  $60^\circ$  и затем начинает расти. Отсюда следует, что между  $0^\circ$  и  $60^\circ$  коэффициент расширения воды растёт, а выше  $60^\circ$  уменьшается при возрастающем давлении. С этим вполне согласуются результаты опытов Amagat; прибор, которым он пользовался, описан в т. I. Ландезен находит, что при  $50^\circ$  величина  $\alpha$  не зависит от давления. Bridgman (1912) находит, что ниже  $40^\circ$  величина  $\alpha$  растёт с увеличением давления, достигает максимума и при весьма больших давлениях нормально уменьшается.

Watson (1912) исследовал расширение  $H_2O$  при давлениях  $p$  до 1300 атм. и при температурах от  $200^\circ$  до  $1000^\circ$ . При этом вода переходила через критическое состояние (около  $365^\circ$  и 200 атм.). Оказалось, что величина  $\alpha' = \frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$  растёт при данном  $p$  с увеличением температуры  $t$  до максимума и затем уменьшается; этот максимум уменьшается с увеличением давления, как видно из следующей таблички, в которой даны и относительные величины объема  $v$ .

$p$	макс. $\frac{1}{v} \frac{dv}{dt}$	$v$	$t$
400 атм.	0,0124	350	370°
700 „	0,0065	280	428°
1000 „	0,0046	235	454°

Опыты Amagat дают возможность решить интересный вопрос о термическом коэффициенте давления воды, характеризующем увеличение давления воды, нагреваемой при постоянном объеме. Об этом коэффициенте уже было упомянуто на стр. 11, 12, где он для газов был обозначен через  $\alpha_p$ , см. (22); мы к нему еще возвратимся в термодинамике.

На стр. 12 мы доказали, что для идеальных газов термический коэффициент давления есть величина постоянная, равная термическому коэффициенту объема. Для жидкостей, кроме воды, термический коэффициент давления приблизительно обратно пропорционален начальному давлению, под которым жидкость находилась до нагревания. Для выяснения этого обстоятельства обозначим через  $\gamma_t$  средний термический коэффициент давления между  $0^\circ$  и  $t^\circ$ , так что, если при  $0^\circ$  начальное давление равнялось  $p_0$ , оно при  $t^\circ$  равно

$$p = p_0(1 + \gamma_t t) \dots \dots \dots (48)$$

откуда

$$\gamma_t = \frac{p - p_0}{p_0 t} \dots \dots \dots (49)$$

Термический коэффициент давления при температуре  $t$  равен

$$\gamma = \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_{v = \text{Const.}} \dots \dots \dots (50)$$

Формула (48) дает для увеличения давления

$$p - p_0 = p_0 \gamma_t t \dots \dots \dots (51)$$

Мы увидим в следующем параграфе, что для исследованных жидкостей, кроме воды, это увеличение давления приблизительно пропорционально  $t$  и от начального давления не зависит. Это значит, что приблизительно

$$p_0 \gamma t = C \dots \dots \dots (52)$$

где  $C$  постоянное число, т. е.  $\gamma_1$  обратно пропорционально начальному давлению  $p_0$ . Для жидкостей представляет поэтому интерес не величина  $\gamma_1$ , но скорее величина  $C$ , так что, вместо (48), следует рассматривать равенство

$$p = p_0 + Ct \dots \dots \dots (53)$$

Для идеальных газов, наоборот,  $\gamma_1 = \text{Const.} = \frac{1}{273}$  и потому увеличение давления  $p - p_0$  пропорционально начальному давлению  $p_0$ , или обратно пропорционально объему  $v$  газа, при котором происходит нагревание. Действительно, равенства  $pv = R(273 + t)$  и  $p_0 v = R273$  дают при вычитании

$$p - p_0 = \frac{Rt}{v} = p_0 \frac{t}{273}.$$

Величина  $C$  может быть вычислена, если известны средний коэффициент расширения  $\alpha_t$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  и коэффициент сжатия  $\beta_t$  при  $t^\circ$ . Обозначим через  $V$ , объем жидкости при  $0^\circ$  и начальном давлении  $p_0$ . Нагреем жидкость до  $t^\circ$ , не меняя давления; объем сделается равным  $V_0(1 + \alpha_t t)$ . Подвергнем ее теперь некоторому давлению  $p$ , не меняя температуры  $t$ . Объем сделается равным

$$V_0(1 + \alpha_t t)[1 - \beta_t(p - p_0)].$$

Выберем давление  $p$  так, чтобы получился прежний объем  $V_0$ ; тогда имеем

$$(1 + \alpha_t t)[1 - \beta_t(p - p_0)] = 1.$$

Но  $p$  есть давление жидкости, нагретой от  $0^\circ$  до  $t^\circ$  при постоянном объеме  $V_0$ ; след.,

$$p = p_0(1 + \gamma_t t) = p_0 + Ct.$$

Предыдущее равенство дает теперь

$$(1 + \alpha_t t)(1 - \beta_t Ct) = 1.$$

откуда

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{\alpha_t}{\beta_t(1 + \alpha_t t)} \dots \dots \dots (54)$$

Величины  $\alpha_t$  известны при различных начальных давлениях  $p_0$ , и величины  $\beta_t$  при различных температурах  $t$ , след., можно вычислить величины  $C$  и давления  $p$  жидкости при различных температурах  $t$ , если нагревание происходит при постоянном объеме и начальное давление  $p_0$  при  $0^\circ$  дано. Приводим интересную табличку величин  $p$  в атмосферах, вычисленную Amagat для воды:

$V$	$p_0$ (0°)	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1,0000	1	—	3,7	34,5	92,4	171,5	272,2	395,5	512,0	665,0	820,5	986,5
0,9995	10,5	8,4	13,8	45,3	103,7	183,0	284,5	405,0	535,5	678,5	833,5	1000,0
0,9985	29,7	28,0	34,2	66,9	126,5	207,0	309,5	427,5	560,0	705,0	860,0	—
0,9975	49,0	48,0	54,5	89,0	149,5	231,0	333,5	453,0	586,5	731,0	887,0	—
0,9950	99,0	100,2	107,5	145,0	207,5	291,5	396,5	517,0	651,5	798,0	956,0	—
0,9900	201,0	205,7	216,8	260,0	327,0	415,0	522,5	647,0	784,5	934,5	—	—
0,9800	416,0	427,8	445,0	500,0	578,0	674,0	790,0	922,0	—	—	—	—
0,9700	647,0	666,0	691,5	758,0	847,0	954,0	—	—	—	—	—	—
0,9600	895,5	923,5	654,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,9500	1170	—	1247	1344	1450	1596	1716	—	—	—	—	—

В первом столбце помещены те постоянные объемы, при которых происходило нагревание; они, понятно, уменьшаются с возрастанием начального давления  $p_0$ , при котором вода находилась при 0°. Неправильности, которые вода представляет при нагревании и при сжатии, резко выражены в этой табличке. Так, например, давление  $p$  уменьшается при нагревании от 0° до 5°, когда начальное давление  $p_0$  не очень велико и возрастает при больших  $p_0$ . Из таблички видно, что если воду, находящуюся при 0° и давлении  $p_0 = 1$ , при постоянном объеме нагреть до 100°, то ее давление дойдет до 986,5 атмосфер.

Числа приведенной таблички показывают, что для воды  $C = p_0 \gamma_t = (p - p_0) : t$  далеко не постоянное число; увеличение  $p - p_0$  давления не пропорционально  $t$  и зависит от начального давления  $p_0$  при 0°, как видно из следующей таблички:

Величины  $C = p_0 \gamma_t = \frac{p - p_0}{t}$  для воды.

$p_0$	0°-5°	0°-10°	0°-20°	0°-30°	0°-40°	0°-50°	0°-60°	0°-70°	0°-80°	0°-90°	0°-100°
1	—	0,27	1,67	3,05	4,26	5,42	6,58	7,30	8,30	9,10	9,85
10,5	—	0,33	1,74	3,11	4,31	5,50	6,58	7,49	8,35	9,14	9,87
29,7	—	0,45	1,86	3,23	4,43	5,60	6,63	7,58	8,44	9,22	—
49,5	—	0,55	2,00	3,35	4,55	5,69	6,73	7,67	8,52	9,31	—
99,0	0,24	0,85	2,30	3,62	4,81	5,97	6,97	7,90	8,74	9,50	—
210,0	0,94	1,58	2,95	4,20	5,35	6,43	7,43	8,33	9,17	—	—
416,0	2,36	2,90	4,20	5,40	6,45	7,48	8,32	—	—	—	—
647,0	3,80	4,45	5,55	6,66	7,54	—	—	—	—	—	—
895,5	5,60	5,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1170	—	7,62	8,53	9,51	10,53	11,17	—	—	—	—	—

Числа эти обозначают среднее давление воды при нагревании на 1° от 0° (когда начальное давление  $p_0$ ) до  $t$ °. Непостоянство величины  $C$  весьма резко выражено при малых  $t$  и небольших  $p_0$ . При больших  $t$  величина  $C$  приближается к постоянству.

§ 7. Тепловое расширение и термический коэффициент давления других жидкостей. Тепловое расширение различных жидкостей было предметом исследований многих ученых: Depretz, Pierre, Корр, Hirn, Frankenheim, Лугинин, Zander и др. Оказалось вообще возможным выразить объем  $V$  жидкости эмпирической формулою вида

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 \dots \dots \dots (55)$$

в пределах от 0° до температуры кипения жидкости при нормальном давлении. Постоянные  $a$ ,  $b$ ,  $c$  имеют для различных жидкостей весьма различные значения, и пока не удалось найти простой зависимости между этими числами и химическим составом вещества. Общим правилом оказывается, что расширение жидкостей растет вместе с температурой, т. е. что  $b$  и  $c$  величины положительные.

Некоторые правильности, относящиеся к молекулярным объемам жидкостей при точках кипения, будут упомянуты впоследствии.

Hirn измерял коэффициенты расширения некоторых жидкостей для температур, лежащих выше их точек кипения, пользуясь способом, упомянутым на стр. 110; он исследовал алкоголь до 160°, этиловый эфир до 120°, терпентинное масло до 160°, сероуглерод и хлорэтилен ( $C_2Cl_4$ ) до 150°. Объемы он выразил эмпирическою формулою вида

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4.$$

Коэффициенты расширения жидкостей при высоких температурах, вообще, весьма велики и иногда превышают коэффициент расширения газов (0,0036). Так, напр., Д. И. Менделеев еще до Hirn'a нашел, что коэффициент расширения этилового эфира при 190° доходит до 0,0054.

Средний коэффициент расширения  $CS_2$  между 40° и 80° равен 0,00141, между 120° и 160° он уже равен 0,00226. Еще большими коэффициентами расширения обладают ожиженные газы, как показали опыты Drion'a, Андреева, Thilorier, Grimaldi, Pictet, Lange, Behn'a и др. Приводим число Андреева для жидких  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$  и  $N_2O$ .

Средние коэффициенты расширения жидких:

между температурами	$SO_2$	$NH_3$	$CO_2$	$N_2O$
— 10° и — 5°	0,00190	0,00190	0,00475	—
— 5° и — 0°	194	200	492	0,00428
0° и 5°	198	210	540	422
5° и 10°	202	220	629	484
10° и 15°	206	230	769	656
15° и 20°	210	240	975	872

Расширение жидких  $CO_2$  и  $N_2O$  даже при низких температурах больше расширения газов. Thilorier находит, что средний коэффициент расширения жидкой  $CO_2$  между 0° и 30° доходит до 0,017 (объем увеличивается наполовину). Drion находит, что коэффициент расширения жидкой  $SO_2$  равен 0,001734 при 0°, и доходит до 0,009571 при 130° (критическая температура 156°). Pictet нашел для коэффициента расширения жидкого ацетилена огромное число 0,01.

Lange исследовал жидкие  $NH_3$ ,  $SO_2$  и  $CO_2$ , Baly и Donnan  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и  $Ar$ . Приводим результаты; числа Behn'a дают средние  $a_m$  относительно объема  $V_0$ , а числа Baly и Donnan'a — относительно более низкой из двух температур.

$NH_3$	— 50° до	0°	0,00193	$CO_2$	— 50° до	0°	0,00495
„	— 0° до	+ 50°	0,00271	„	0° до	+ 20°	<b>0,00991</b>
„	+ 50° до	+ 100°	<b>0,00470</b>	$O_2$	— 205° до	— 184°	0,00385
$SO_2$	— 50° до	0°	0,00170	$N_2$	— 205° до	— 184°	<b>0,00558</b>
„	0° до	+ 50°	0,00215	$CO$	— 205° до	— 184°	0,00491
„	+ 50° до	100°	0,00335	$Ar$	— 189° до	— 183°	0,00454

Жидкий гелий имеет, повидимому, максимум плотности около 2° К.

На стр. 111 мы указали, что коэффициенты расширения  $\alpha$  жидкостей (кроме воды) уменьшаются при увеличении давления, что и подтвердилось опытами Amagat над одиннадцатью жидкостями; в то же время оказалось, что при больших давлениях исчезает зависимость коэффициента расширения  $\alpha$  от температуры. В виде примера приводим табличку для этилового эфира; давление  $p$  дано в атмосферах.

$\alpha \cdot 10^6$  для этилового эфира.

$p$	0°—20°	20°—40°	40°—60°	60°—80°	80°—100°	100°—138°	138°—198°
50	1511	1687	1779	1947	2112	—	—
100	1445	1523	1649	1782	1904	—	—
200	1319	1390	1469	1522	1614	1749	2156
400	1153	1193	1225	1250	1305	1327	1436
600	1045	1060	1074	1086	1098	1115	1165
800	958	961	985	981	962	983	1008
900	926	931	940	926	928	923	946
1000	900	900	905	894	888	880	890

Другой ряд опытов еще более резко подтверждает указанное правило, как показывает следующая табличка:

$\alpha \cdot 10^6$  для этилового эфира.

$p$	0°—20°	20°—50°
1000	894	905
1500	752	788
2000	680	699
2500	633	620
3000	579	571

На стр. 113 было указано, что величина  $p_0 \gamma_t = \frac{p - p_0}{t}$  (где  $\gamma_t$  средний термический коэффициент давления при нагревании жидкости при постоянном объеме от 0° до  $t^\circ$ ,  $p_0$  начальное давление и  $p$  — при  $t^\circ$ ) для жидкостей, кроме воды, близка к постоянству. По формуле (54), стр. 113., можно вычислить величины  $C = p_0 \gamma_1$  и давление  $p$ . Приводим табличку давлений  $p$  в атмосферах для этилового эфира, аналогичную табличке для воды на стр. 114:

$v$	$p_0$ (0°)	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1,000	1	101	200	299	392	493	588	684	778	870	962
0,990	71	176	280	383	484	584	683	781	878	—	—
0,980	150	258	365	472	577	681	784	886	988	—	—
0,970	239	351	462	572	681	790	899	1005	—	—	—
0,960	338	455	570	684	797	911	—	—	—	—	—
0,955	448	569	690	808	927	—	—	—	—	—	—

На основании этих чисел составлена следующая табличка величин  $C$ :

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{p - p_0}{t} \text{ для этилового эфира.}$$

$p_0$	0°—10°	0°—20°	0°—30°	0°—40°	0°—50°	0°—60°	0°—70°	0°—80°	0°—90°	0°—100°
1	10,00	9,95	9,93	9,90	9,86	9,80	9,76	9,71	9,66	9,61
71	10,50	10,45	10,40	10,33	10,26	10,20	10,14	10,09	—	—
150	10,80	10,75	10,73	10,65	10,62	10,57	10,51	—	—	—
239	11,20	11,15	11,10	11,05	11,02	11,00	10,93	—	—	—
338	11,70	11,60	11,53	11,48	11,46	—	—	—	—	—
448	12,10	12,10	12,03	12,00	—	—	—	—	—	—

Эти числа показывают, что увеличение  $p - p_0$  давления для эфира приблизительно пропорционально повышению  $t$  температуры и мало зависит от начального давления; совершенно другой результат дала нам табличка на стр. 114 для воды.

Caruazzi (1903) вычислил средний коэффициент расширения  $\alpha$  ртути между 22,8° и  $t^\circ$  при давлениях до 3000 атмосфер. Мы приведем некоторые значения величины  $\alpha \cdot 10^4$  для различных температур  $t$ .

		52°	110°	150°	191°
1	атмосфера	1,809	1,817	1,827	1,830
1000	„	1,769	1,785	1,781	1,782
2000	„	1,692	1,757	1,723	1,732
3000	„	1,574	1,721	1,651	1,681

Osborne, Mc. Kelyu и Beagse весьма тщательно исследовали расширение смесей воды и этилового спирта (до 99,913% спирта). Они приводят литературу об этиловом спирте, содержащую 1375 названий (до 1913 г.).

J. Meuer измерял расширение перегретых жидкостей между точкой кипения и критической температурой, при чем эти жидкости, лишенные воздуха и помещенные в капиллярных трубках, находились при давлении, почти равном нулю. Он исследовал воду до 200°, бензол до 168°, этиловый спирт до 155°, метилэтиловый эфир до 85°, изопропилэтан до 95° и этиловый эфир до 115°. Он нашел для воды между 4° и 200° средний  $\alpha = 0,00788$ ; для бензола при 200°  $\alpha = 0,00183$ ; для этилового спирта при 200°  $\alpha = 0,00260$ , для метилового спирта при 170°  $\alpha = 0,00327$ , для этилового эфира при 200°  $\alpha = 0,00325$ , для изопропилэтана при 200°  $\alpha = 0,00321$ . Эти числа получены экстраполированием. Повидимому, при данных условиях  $\alpha$  приближается к значению для газов.



Весьма интересную работу опубликовали Seitz и Lechner (1916) о расширении жидкостей при высоких давлениях и низких температурах. Окончательно они дают для пяти жидкостей, при давлениях  $p$  от 0 до 1000 атм. (через каждые 100 атм.) и для температур  $t$  от  $0^\circ$  до  $-100^\circ$  (через каждые  $10^\circ$ ) средние коэффициенты расширения  $\alpha$  за промежуток между  $t - 10^\circ$  и  $t + 10^\circ$ , так что  $\alpha$  вычислялось по формуле  $\alpha = (v_{t+10} - v_{t-10}) : 20v_t$ . Выписываем числа  $100\alpha$  для 1, 500 и 1000 атмосфер и для  $t = -10^\circ, -50^\circ$  и  $-100^\circ$ .

Изопентан.				Метиловый алкоголь.			Сероуглерод.		
атм.	$-10^\circ$	$-50^\circ$	$-100^\circ$	$-10^\circ$	$-50^\circ$	$-100^\circ$	$-10^\circ$	$-50^\circ$	$-100^\circ$
1	148	133	125	114	111	114	113	106	103
500	105	101	107	93	93	100	94	91	91
1000	86	86	94	81	82	91	82	80	—

Эфир.				Этиловый алкоголь.		
атм.	$-10^\circ$	$-50^\circ$	$-100^\circ$	$-10^\circ$	$-50^\circ$	$+100^\circ$
1	147	132	122	105	102	106
500	108	104	105	85	87	93
1000	90	87	91	75	79	93

Авторы дают также значения величины  $\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt}$  для температур от  $-10^\circ$  до  $-100^\circ$  и при малом внешнем давлении. Оказалось, что эта величина отрицательна для метилового и для этилового алкоholes ниже  $-50^\circ$ , для сероуглерода ниже  $-80^\circ$ .

Многие ученые старались заменить формулу (55) другою, с меньшим числом постоянных, или, по возможности, основанною на каких-либо теоретических соображениях, или отличающеюся большею простотою. Так, напр., предлагалась формула

$$V = e^{at},$$

где постоянная  $a$  различна для различных жидкостей; но эта формула не удовлетворяет опытным данным.

Большой интерес представляет формула Д. И. Менделеева

$$V = \frac{1}{1 - kt} \dots \dots \dots (56)$$

от которой жидкости отступают приблизительно так же, как газы отступают от формулы Гей-Люссака. Она представляет как бы первое приближение, относясь к своего рода „идеальным“ жидкостям. Для различных жидкостей Д. И. Менделеев находит  $k$  между 0,00080 и 0,00155. Теоретически вывели формулу (56) Д. П. Коновалов и Luther; ее применимость изучал W. Herz (1913).

G. Berthelot (1899) дал для молекулярного объема  $V$  (объем одной грамм-молекулы) жидкости формулу

$$V = \frac{11,1 T_c^2}{P_c (2T_c - T)} \text{ литрам} \dots \dots \dots (56, a)$$

Здесь  $T_c$  абсолютная критическая температура;  $P_c$  критическое давление (гл. XIII) в атмосферах. Эта формула оказалась справедливою для це-

лого ряда жидкостей. Полагая  $T = 273 + t$ , мы видим, что зависимость  $V$  от  $t$  здесь та же самая, как и в формуле (56) Менделеева.

Формулу, подобную (56), предложил Wuellner для некоторых жидкостей (алкоголь,  $CS_2$ ,  $ZnCl_2$ ) в тесных пределах температур, напр., от  $10^\circ$  до  $30^\circ$ . Авенариус предложил формулу

$$V = a - b \lg(T_c - t) \dots \dots \dots (57)$$

где  $T_c$  критическая температура жидкости. Жук нашел, что с этой формулою хорошо согласуются наблюдения над этиловым алкоголем ( $C_2H_6O$ ). К подобной же формуле пришел Grimaldi.

Mallet и Friedrich (1902) придали формуле Авенариуса вид

$$V = a - b \lg(A - t) \dots \dots \dots (57, a)$$

в которой  $a$ ,  $b$  и  $A$  постоянны. Оказалось, что для 25 жидкостей и до температур, которые на  $30^\circ - 40^\circ$  ниже критической, эта формула справедлива. Постоянная  $A$  оказалась на несколько градусов выше критической температуры. Отношение  $a : b$  всегда близко к 3,78.

Neilbohn вывел теоретически формулу

$$V = \frac{1}{[1 - k\lambda(e^{\frac{t}{k}} - 1)]^3} \dots \dots \dots (58)$$

где  $k$  и  $\lambda$  две постоянныя. Jaeger предложил формулу

$$V = A + B \frac{1 - \alpha t}{1 - \varepsilon t} \dots \dots \dots (59)$$

в которой  $A$  и  $B$  две постоянныя,  $\alpha$  коэффициент расширения газов и  $\varepsilon$  термический коэффициент капиллярной постоянной (т. I). Для ртути  $A = 0,95262$ ,  $B = 0,0738$ ,  $\varepsilon = 0,00013$ .

Rankine предложил формулу

$$\lg V = -A + BT - \frac{C}{T} \dots \dots \dots (60)$$

где  $T$  абсолютная температура, т. е.  $T = 273 + t$ .

Davies и Oswald одновременно (1912) указали, что для жидкостей, которые следуют правилу Mathias'a (гл. XII), можно положить

$$\alpha = \frac{1}{2T_c - T} \dots \dots \dots (60, a)$$

где  $T_c$  абсолютная критическая температура.

**§ 8. Тепловое расширение и термический коэффициент давления газов. Теория.** Мы назвали идеальными такие газы, которые строго следуют законам Бойля и Гей-Люссака; уравнение состояния, связывающее объем  $v$ , давление  $p$  и температуру  $t$ , мы писали для таких газов в виде  $pv = RT$ , где  $T = \frac{1}{\alpha} + t$  абсолютная температура,  $\alpha$  коэффициент теплового расширения идеальных газов. Такое значение буквы  $\alpha$  мы сохраним и в этой главе, т. е. мы обозначим через  $\alpha$  предельное

значение, к которому стремятся коэффициент теплового расширения  $\alpha_v$  (при постоянном давлении) и термический коэффициент давления  $\alpha_p$  (при постоянном объеме) по мере приближения свойств газов к свойствам газа идеального (см. ниже).

Изменим прежнее значение буквы  $R$ , обозначая через  $R$  величину, равную прежней  $R : \alpha$ ; тогда уравнение состояния идеального газа примет вид

$$pv = R(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (61)$$

Когда газ нагревается при постоянном давлении  $p$ , т. е. свободно расширяется, то его объем  $v$  есть функция температуры и величину

$$\alpha_v = \frac{1}{v_0} \left( \frac{dv}{dt} \right)_{p=\text{Const.}} \dots \dots \dots (62)$$

мы называем просто коэффициентом расширения газа при температуре  $t$ .

Когда газ нагревается при постоянном объеме  $v$ , то его давление  $p$  есть функция температуры и тогда величину

$$\alpha_p = \frac{1}{p_0} \left( \frac{dp}{dt} \right)_{v=\text{Const.}} \dots \dots \dots (63)$$

мы называем термическим коэффициентом давления при температуре  $t$ . Для идеальных газов, как было доказано на стр. 12,

$$\alpha_v = \alpha_p = \alpha \dots \dots \dots (64)$$

Для реальных газов  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$  отличаются друг от друга, и оба представляют функции состояния газа, т. е. они зависят, напр., от  $p$  и  $t$ .

Для средних коэффициентов мы особых обозначений вводить не будем, т. е. мы положим

$$\left. \begin{aligned} v &= v_0(1 + \alpha_v t) \\ p &= p_0(1 + \alpha_p t) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (65)$$

где теперь  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$  средние коэффициенты между  $0^\circ$  и  $t^\circ$ ; понятно, что и они суть функции состояния, т. е., напр., величин  $p$  и  $t$ .

Следует помнить, что  $\alpha_v$  (коэффициент объема) относится к постоянному  $p$ , а  $\alpha_p$  (коэффициент давления) — к постоянному  $v$ . Легко ошибиться, так как в учении о теплоемкости газов мы привыкли к обозначениям  $c_v$  и  $c_p$ , где  $c_v$  относится к случаю постоянного  $v$ ,  $c_p$  — к случаю постоянного  $p$ .

Некоторые опыты дают величину среднюю между  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$ ; мы ее обозначим через  $\alpha'$ . Эти опыты имеют ныне уже только исторический интерес: при производстве этих опытов меняли и  $v$  и  $p$ .

Прежде чем перейти к опытным определениям величин  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$ , рассмотрим теоретически вопрос об их зависимости от  $v$  и  $p$ .

Легко можно доказать, что  $\alpha_p >$  или  $<$   $\alpha_v$ , смотря по тому, в которую сторону газ уклоняется от закона Бойля. Допустим, что при  $0^\circ$  объем и давление равнялись  $v_0$  и  $p_0$ : нагреем газ до  $t^\circ$  при постоянном давлении  $p_0$ , при чем объем делается равным

$$v = v_0(1 + \alpha_v t).$$

Если же нагреть газ от  $0^0$  до  $t^0$  при постоянном объеме  $v_0$ , то получится давление

$$p = p_0(1 + \alpha_p t).$$

При одной и той же температуре  $t$  мы сперва имеем величины  $p_0, v$ , а потом  $p, v_0$ , при чем  $p > p_0$ . По закону Бойля  $pv_0 = p_0v$ ; последние два выражения дают

$$\frac{pv_0}{p_0v} = \frac{1 + \alpha_p t}{1 + \alpha_v t} \dots \dots \dots (66)$$

С увеличением давления для всех газов, кроме водорода, уменьшается произведение упругости на объем, т. е.  $pv_0 < p_0v$ ; для  $H$  имеем наоборот  $pv_0 > p_0v$ . Отсюда следует, что для всех газов, кроме водорода,  $\alpha_p < \alpha_v$ ; для водорода должно быть  $\alpha_p > \alpha_v$ .

Весьма интересно рассмотреть, какие указания на свойства величин  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  дают уравнения состояния реальных газов, предложенные взамен формулы (61). Между этими уравнениями первое место занимает уравнение Van-der-Waals'a, с которым мы уже встречались (т. I).

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (67)$$

Здесь  $a, b, R$  и  $\alpha$  постоянные числа:  $a$  зависит от сил, действующих между частицами газа,  $b$  — от объема, который занят молекулами газа (их сферами частичных действий);  $R$  постоянная, различная для различных газов;  $\alpha$  постоянная, одинаковая для всех газов и равная коэффициенту расширения идеальных газов. При  $a = b = 0$ , формула (67) переходит в (61). Найдем  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  для газа, уравнение состояния которого имеет вид (67). Пусть  $v_0$  и  $p_0$  относятся к  $0^0$ , тогда (67) дает

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R \dots \dots \dots (68)$$

При нагревании до  $t^0$  упругость возрастает до  $p$ , если объем остается равным  $v_0$ ; (67) дает теперь

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (69)$$

Если же нагреть газ до  $t^0$  при постоянном давлении  $p_0$ , то  $v_0$  перейдет в  $v$ , и (67) примет вид

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (70)$$

Искомые величины  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  равны

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t}, \quad \alpha_v = \frac{v - v_0}{v_0 t}.$$

Разделяя (69) на (68), получаем

$$p + \frac{a}{v_0^2} = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(1 + \alpha t),$$

откуда

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha \dots \dots \dots (71)$$

В добавочном члене можно, при не очень больших  $p_0$ , положить  $p_0 v_0 = R$ ; тогда получается

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a p_0}{R_0}\right) \alpha \dots \dots \dots (72)$$

Разделяя (70) на (68), имеем, сократив на  $p_0$ ,

$$\left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)(v-b) = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)(v_0-b)(1+\alpha t).$$

Раскроем скобки, сократим и приведем подобные члены к общему знаменателю; тогда получим

$$v + \frac{a v_0}{p_0 v v_0} - \frac{b a v_0^2}{p_0 v^2 v_0^2} = v_0 + \frac{a v}{p_0 v v_0} - \frac{b a v^2}{p_0 v_0 v^2} + \alpha t v_0 \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \left(1 - \frac{b}{v_0}\right).$$

Перенеся три первых члена справа налево и взяв  $v - v_0$  за скобки, получим для искомого  $\alpha_v$  сложное выражение вида

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha_v &= \frac{M}{N} \alpha, \\ M &= \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \\ N &= 1 - \frac{a}{p_0 v_0 v} \left(1 - b \frac{v+v_0}{v v_0}\right) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (73)$$

Если в  $N$  подставить  $v = v_0 (1 + \alpha_0 t)$  и пренебречь последним членом, то получается

$$N = 1 - \frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha_0 t)} \dots \dots \dots (74)$$

Если пренебречь всеми членами, в которых встречается произведение  $ab$ , и если произвести деление  $M$  на  $N$ , то получается приближенное выражение

$$\alpha_v = \left[1 + \frac{a}{p_0 v_0^2} \left(1 + \frac{1}{1 + \alpha_0 t}\right) - \frac{b}{v_0}\right] \alpha \dots \dots \dots (75)$$

Сравнив с (71), видим, что

$$\alpha_v = \alpha_p + \left(\frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha_0 t)} - \frac{b}{v_0}\right) \alpha \dots \dots \dots (76)$$

Формулы (72), (75) и (76) приводят к целому ряду выводов, с которыми мы ниже сравним результаты опытов.

При  $a = b = 0$ , имеем  $\alpha_v = \alpha_p = \alpha$ , как и должно быть.

Когда  $a = 0$  и  $b > 0$ , то

$$\left. \begin{aligned} \alpha_p &= \alpha \\ \alpha_v &= \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \alpha \\ \alpha_v &< \alpha_p \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (77)$$

При  $a = 0$ , имеем, см. (67),

$$pv = R(1 + \alpha t) + bp,$$

т. е. произведение  $pv$  растет при возрастающем давлении.

1. Если  $a = 0$ , то произведение  $pv$  растет при возрастающем давлении;  $\alpha_p = \alpha$ ;  $\alpha_v < \alpha_p$ ; далее  $\alpha_p$  величина постоянная;  $\alpha_v$  уменьшается с увеличением давления (ибо  $v_0$  уменьшается). Для водорода можно положить  $a = 0$ ; для него  $pv$  растет при возрастающем давлении (т. I); след., для водорода мы должны ожидать на основании формулы Van-der-Waals'a  $\alpha_p = \text{Const.}$ ,  $\alpha_v < \alpha_p$  и  $\alpha_v$  уменьшающееся с увеличением давления.

Положим, что для некоторого газа  $b = 0$  и  $a > 0$ . Тогда

$$\left. \begin{aligned} \alpha_p &= \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha \\ \alpha_v &= \alpha_p + \frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha_v t)} \alpha \\ \alpha_v &> \alpha_p > \alpha \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (78)$$

Формула (67) дает

$$pv = R(1 + \alpha t) - \frac{a}{v};$$

эта формула показывает, что с увеличением давления произведение  $pv$  уменьшается (ибо  $v$  уменьшается).

2. Если  $b = 0$ , то  $pv$  уменьшается с возрастающим давлением: величины  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$  удовлетворяют неравенству  $\alpha_v > \alpha_p > \alpha$ .

Полагая, что  $a > 0$  и  $b > 0$ , мы получаем следующие результаты: величина  $\alpha_p$  от  $b$  вовсе не зависит и если только  $a$  не нуль, то, как видно из (71) или (72),  $\alpha_p$  должно расти вместе с давлением и быть больше  $\alpha$ .

3. Для всех газов, кроме водорода, ( $a = 0$ ),  $\alpha_p > \alpha$ ; далее, для всех газов  $\alpha_p$  растет при возрастающем давлении.

Температура  $t$  не входит в выражение для  $\alpha_p$ , если только  $a$  не зависит от температуры, что указывало бы на неполноту формулы Van-der-Waals'a.

4. Коэффициент  $\alpha_p$  для всех газов не зависит от температуры  $t$ , если только величина  $a$  от  $t$  не зависит.

Формула (75) показывает, что  $\alpha_v$  уменьшается, если  $t$  растет, и при том  $a > 0$ .

5. Коэффициент  $\alpha_v$  для всех газов, кроме водорода ( $a = 0$ ), уменьшается с повышением температуры. Для водорода  $\alpha_v$  от температуры не зависит.

Зависимость  $\alpha_v$  от  $p$  в общем случае весьма сложная; для случая водорода ( $a = 0$ ), как мы видели, см. (77) и № 1,  $\alpha_v$  уменьшается при увеличении давления. При не очень больших давлениях, когда можно принять (75) и когда влияние величины  $a$  больше влияния величины  $b$ , величина  $\alpha_v$  должна увеличиваться вместе с давлением, т. е. с уменьшением  $v_0$ . Нетрудно, однако, видеть, что при больших давлениях коэффициент  $\alpha_v$  должен начать

убывать с возрастанием  $p$ . Обратимся к точной формуле (73). Величину  $M$  можно написать в виде

$$M = \left(1 + \frac{ap_0}{(p_0 v_0)^2}\right) \left(1 - \frac{b p_0}{p_0 v_0}\right) = (1 + A p_0)(1 - B p_0).$$

Эта величина имеет, при  $A > B$ , максимум и при некотором  $p_0$  начинает убывать. Если для простоты положить  $v = v_0$ , то

$$N = 1 - \frac{ap_0}{(p_0 v_0)^2} \left(1 - \frac{2b p_0}{p_0 v_0}\right) = 1 - A p_0 (1 - 2B p_0).$$

Эта величина имеет минимум и при некотором  $p_0$  начинает расти. Из сказанного ясно, что при некотором  $p_0$  следует ожидать, что  $\alpha_v$  начнет убывать.

6. Для водорода  $\alpha_v$  уменьшается с увеличением давления; для других газов  $\alpha_v$  при небольших давлениях, вероятно, растет, а начиная от некоторого давления, непременно уменьшается с возрастающим давлением.

Можно составить обзор всех результатов, вытекающих из формулы Van-der-Waals'a:

I. Для водорода:  $\alpha_p = \alpha = \text{Const.}$ ,  $\alpha_v < \alpha_p$ , от  $t$  не зависит и уменьшается, когда  $p$  растет.

II. Для всех газов, кроме водорода:  $\alpha_v > \alpha_p > \alpha$ ,  $\alpha_p$  от  $t$  не зависит (если  $a$  от  $t$  не зависит) и растет вместе с  $p$ ;  $\alpha_v$  уменьшается, когда  $t$  растет; при увеличении давления  $\alpha_v$  при малых давлениях растет, если  $a$  велико в сравнении с  $b$ , и во всяком случае убывает при очень больших давлениях.

Некоторые ученые (Andrews, Amagat) исследовали несколько иные коэффициенты, чем рассмотренные выше  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$ , определяемые формулами (65), в которых  $v_0$  и  $p_0$  всегда относятся к  $0^\circ$ . Допустим, что при  $t_1^0$  объем и упругость равнялись  $v_1$  и  $p_1$ , и что при нагревании до  $t_2^0$ , при постоянном  $p_1$ , объем  $v_1$  переходит в  $v_2$ , а при постоянном  $v_1$  упругость  $p_1$  переходит в  $p_2$ . Тогда новые коэффициенты  $\alpha'_v$  и  $\alpha'_p$  определяются из равенств

$$\left. \begin{aligned} v_2 &= v_1 [1 + \alpha'_v (t_2 - t_1)] \\ p_2 &= p_1 [1 + \alpha'_p (t_2 - t_1)] \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (79)$$

Легко найти выражение для  $\alpha'_p$  на основании формулы (67), если постоянный объем обозначим через  $v$  (без значков):

$$\left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t_1)$$

$$\left(p_2 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t_2).$$

Разделив второе равенство на первое, получаем на основании второго равенства (79)

$$\alpha'_p = \left(1 + \frac{a}{p_1 v^2}\right) \frac{a}{1 + \alpha t_1} \dots \dots \dots (80)$$



При  $t_1 = 0$ , это уравнение переходит в (71).

Мы увидим ниже, что некоторые опыты, в особенности над  $CO_2$ , приводят к результатам, несогласным с формулой (67) Van-der-Waals'a. В т. I была уже упомянута формула Clausius'a, которую можно рассматривать, как видоизменение формулы Van-der-Waals'a. Если ввести абсолютную температуру  $T = \frac{1}{\alpha} + t$ , и вместо  $\alpha R$  писать  $R$ , то последнюю формулу можно написать в виде

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Clausius принимает, что величина  $a$  обратно пропорциональна  $T$ , и вместо  $v^2$  вставляет  $(v+c)^2$ , так что получается формула

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{d}{T(v+c)^2} \dots \dots \dots (81)$$

содержащая, кроме  $R$ , три постоянных  $b$ ,  $c$  и  $d$ .

Впоследствии Clausius остановился на уравнении состояния

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} = \frac{AT^{-n} - B}{(v+c)^2} \dots \dots \dots (82)$$

в котором, кроме  $R$ , имеется пять постоянных  $b$ ,  $c$ ,  $n$ ,  $A$  и  $B$ .

Saaga и предложил для  $CO_2$  уравнение состояния

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{KE^{-T}}{v+c} \dots \dots \dots (83)$$

с четырьмя постоянными  $b$ ,  $c$ ,  $K$  и  $E$ .

Ограничимся выводом выражения для  $\alpha_p$  на основании первой формулы Clausius'a (81). Она дает, если постоянный объем обозначить через  $v_0$ :

$$p_0 = \frac{RT_0}{v_0-b} - \frac{d}{T_0(v+c)^2},$$

$$p = \frac{RT}{v_0-b} - \frac{d}{T(v+c)^2}.$$

Вычитая первое равенство из второго, вставляя  $T - T_0 = t$  и разделяя на  $p_0 t$ , получаем

$$\alpha_p = \frac{p-p_0}{p_0 t} = \frac{R}{p_0(v_0-b)} + \frac{d}{p_0 T_0(v+c)^2} \cdot \frac{1}{T} \dots \dots \dots (84)$$

Формула Clausius'a приводит к результату, что  $\alpha_p$  уменьшается с возрастающей температурой  $T$ .

Понятно, что тот же результат вытекает и из формулы (71), если вместе с Clausius'ом допустить, что величина  $a$  обратно пропорциональна  $T$ .

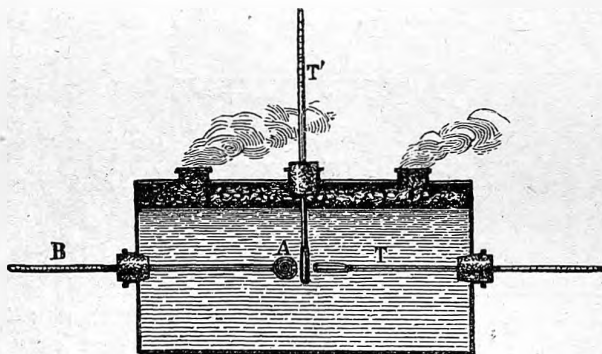
**§ 9. Тепловое расширение и термический коэффициент давления газов. Опыты.** Первые определения коэффициента расширения газов  $\alpha_p$ , были произведены Gay-Lussac'ом. Он наполнял шар  $A$  (рис. 53) и часть трубки  $AB$ , снабженной делениями, испытуемым сухим газом, отделенным

от наружного воздуха каплею ртути, положение которой наблюдалось, когда шар и трубка до капли были сперва окружены тающим льдом, а потом кипящею водою; температура последней измерялась термометрами  $T$  и  $T'$ . Емкость шара и делений трубки были известны. Из своих опытов Gay-Lussac нашел

$$\alpha_v = 0,00375 \dots \dots \dots (85)$$

для всех газов и также для паров (эфира); последний результат даже приблизительно не верен, как показали уже опыты Flaugergues'a, нашедшего, что влажный воздух сильнее расширяется, чем сухой. Число, почти одинаковое с числом Gay-Lussac'a, нашел Dalton, а именно  $\alpha_v = 0,00373$ ; далее Dulong и Petit при своих опытах над расширением ртути (стр. 95), косвенно вывели, что число (85), действительно, верно.

Рис. 53.



Число (85) слишком велико, как показал впервые Rudberg (1837); источник погрешностей в опытах Gay-Lussac'a был указан Magnu'som (1842); он заключается в том, что ртутная капля представляет ненадежный затвор для испытуемого газа и что, смотря по обстоятельствам, или часть газа выходит наружу, проходя между ртутью и стеклом трубки, или некоторое количество наружного воздуха входит во внутрь прибора.

Rudberg производил свои исследования двумя способами. Первый способ дает некоторую величину  $\alpha'$ , среднюю между  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$ ; мы познакомимся с этим способом ниже в той форме, которую ему придал Regnault. Второй способ Rudberg'a дает величину  $\alpha_p$ ; его прибор тождествен с газовым термометром, описанным на стр. 18 в том виде, который ему придал Regnault. Прибор Rudberg'a отличался от прибора Regnault более простым устройством; кроме того, Rudberg не вводил поправки на объем воздуха, находящегося в трубке, соединяющей резервуар с манометром. В более точной формуле (9) стр. 20 у Rudberg'a не доставало вторых членов в скобках. Резервуар помещался сперва в тающий лед, а затем в пары кипящей воды, так что температура, которая в ур. (9) обо-

значена через  $x$ , была известна. Обозначая ее через  $t$ , полагая  $v = 0$  и сокращая на  $V$ , получаем вместо (9)

$$H(1 + \alpha_p t) = H_1(1 + \gamma t),$$

откуда и получается  $\alpha_p$ . Magnus производил измерения по второму способу Rudberg'a и нашел  $\alpha_p = 0,003668$ . Обращаемся к классическим работам Regnault над расширением газов. Regnault определял интересные нас коэффициенты тремя способами, видоизменяя два из них, так что можно говорить о пяти сериях наблюдений, произведенных по различным способам.

Способ I, A, тождественный с первым способом Rudberg'a, дает некоторую среднюю величину  $\alpha'$ , ибо газ в двух сравниваемых состоя-

Рис. 54.

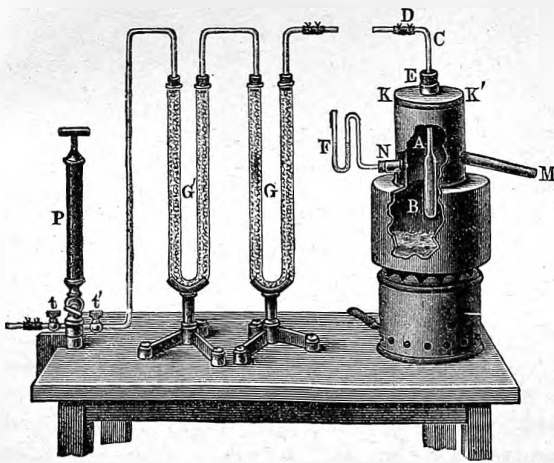
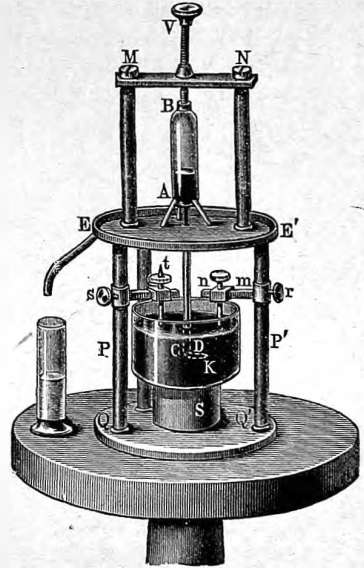


Рис. 55.



ниях имеет различные  $v$  и  $p$ . Сущность этого способа будет понятна из рис. 54 и 55. Цилиндрический резервуар  $AB$  (у Rudberg'a шар) снабжен капиллярной трубкой, изогнутой под прямым углом и оканчивающейся в  $D$ . Резервуар помещался сперва в парах кипящей воды, для чего служил прибор, уже описанный нами на стр. 31. Трубка  $AG$  присоединялась к высушивающим трубкам  $G$  и  $G'$ , наполненным кусочками пемзы, смоченной крепкой серной кислотой;  $P$  насос. Чтобы высушить резервуар и наполнить его сухим газом, Regnault до тридцати раз выкачивал из него газ и затем медленно вновь впускал в него свежий газ. Полчаса спустя после последнего наполнения снималась соединяющая трубка около  $D$  и запаивалось отверстие  $D$  трубки  $ACD$ ; в этот момент отмечалось барометрическое давление  $H$  и соответствующая ему температура  $t$  паров ки-

пящей воды. Прибор затем вынимался из кипятивника, переворачивался, концом  $CD$  опускался в ртуть (рис. 55) и закреплялся при помощи рамки  $MNQQ'$ , тарелки  $EE'$  и винта  $V$ , как показано на рисунке. Кончик  $D$  запаянной трубки отламывался под ртутью и резервуар  $AB$  окружался тающим льдом или снегом, положенным на тарелку  $EE'$ ; газ сжимался и ртуть поднималась вверх. Через час закрывалось отверстие  $D$  при помощи маленькой ложечки  $K$ , содержащей воск и прикрепленной к  $mn$ , и записывалось барометрическое давление  $H'$ . Затем лед удалялся и посредством катетометра измерялась высота  $h$  ртутного столба в приборе. Для этого служил стержень  $t$ , нижнее острие которого доводилось до соприкосновения с поверхностью ртути; длина стержня была известна, так что оставалось измерить вертикальное расстояние верхнего острия  $t$  от уровня ртути из  $AB$ . Давление, под которым находился газ при  $0^\circ$ , равняется, таким образом,  $H' - h$ , что существенно отличалось от  $H$ . Далее взвешивался прибор с вошедшею в него ртутью; вес ртути обозначим через  $P'$ ; наконец, определялся известным способом коэффициент  $\gamma$  расширения стекла, при чем приходилось определить и вес  $P$  ртути, наполняющей весь прибор при  $0^\circ$ . Пусть  $\delta$  плотность ртути при  $0^\circ$ . Мы имеем газ сперва при

объеме  $\frac{P}{\delta} (1 + \gamma t)$  . . . давлении  $H$  . . . температуре  $t^\circ$ ,

а потом тот же газ при

объеме  $\frac{P - P'}{\delta}$  . . . давлении  $H' - h$  . . . температуре  $0^\circ$ .

Обозначая в этом случае коэффициент расширения через  $\alpha'$ , имеем; очевидно,

$$\frac{P(1 + \gamma t)}{\delta(1 + \alpha' t)} H = \frac{P - P'}{\delta} (H' - h),$$

или

$$1 + \alpha' t = \frac{P(1 + \gamma t) H}{(P - P')(H' - h)} \dots \dots \dots (86)$$

откуда и получается  $\alpha'$ .

Способ I,  $B$  отличается от предыдущего тем, что объемы газа при  $0^\circ$  и  $t^\circ$  мало отличались друг от друга. Достигалось это тем, что трубка бралась длинная, так что ртуть, поднимаясь, не входила в шаровидный резервуар. На рис. 56 показан видоизмененный прибор. Посреди трубки находилась несколько расширенная часть, в которой и помещался верхний уровень ртутного столба; при измерении длины столба  $h$ , приходилось ввести поправку на капиллярную депрессию. Формула та же (86), но она дает величину, которую можно принять равною  $\alpha_p$ .

Способ II,  $A$  представляет усовершенствование второго способа Rudberg'a. Прибор не что иное, как описанный нами на стр. 18 и изображенный на рис. 1 газовый термометр. Те же манипуляции, которые были описаны в указанном месте, приводят к формуле (9), в которой, однако, вместо  $x$  следует вставить известную нам температуру  $T$  паров воды, кипящей в резервуаре  $M$ .

Таким образом мы имеем формулу

$$\left( V + v \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right) H = \left( V \frac{1 + \gamma T}{1 + \alpha_p T} + v \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} \right) H_1 \dots \dots \dots (87)$$

(значение букв см. стр. 19 и 20). Вводя, как и на стр. 20, величину

$$\sigma = \frac{v}{V} \left( H_1 \frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} - H \frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \right),$$

получаем, соответственно формуле (40) на стр. 20, если положить  $x = T$ ,

$$\alpha_p = \frac{H_1(1 + \gamma T) - H + \sigma}{(H - \sigma) T} \dots \dots \dots (88)$$

Величина  $\alpha_p$  заключается в самом  $\sigma$ ; но так как величина  $\sigma$  малая, то достаточно при ее вычислении принять  $\alpha_p = 0,00367$  и затем на основании (88) вычислить более точное значение этого коэффициента.

Способ II, *B* отличался от предыдущего только применением иначе устроенного манометра.

Способ III. Этот способ дает коэффициент расширения  $\alpha_v$ , так как газ расширяется при постоянном или, по крайней мере, почти постоянном давлении.

Прибор, которым пользовался Regnault, отличался от описанного на стр. 18 и изображенного на рис. 1 иначе устроенным манометром. Трубка *p* (рис. 57) соединяет резервуар с манометром, погруженным в воду, которая непрерывно перемешивается мешалкою *oo'*; ее температура определяется термометром. Левое колено манометра имеет расширенную часть, снабженную делениями и тщательно прокалиброванную. В нижних частях двух колен манометра находятся краны *г* и *г'*; последний отдельно изображен в разрезе в *B'*. Он дает возможность, смотря по его положению, соединить оба колена только между собою (боковой канал вверх), оба колена сразу открыть (канал направо), открыть только левое колено (налево) или только правое колено (вниз). Когда резервуар находится в тающем льде, доводят ртуть в левом колене до черты *αα*; количество газа взято такое, что при этом давление газа мало отличается от атмосферного, так что в обоих коленах ртуть находится почти на одном уровне. Обозначим через *V* объем резервуара и через *v* объем соединительной трубки до черты *αα*, оба объема при 0°; пусть далее  $\gamma$  коэффициент расширения стекла резервуара и трубки, *H*

Рис. 56.

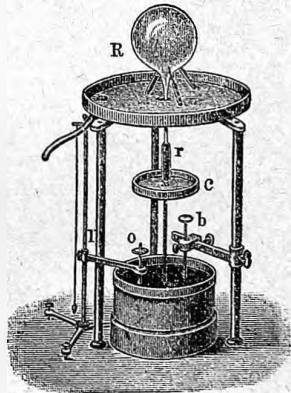
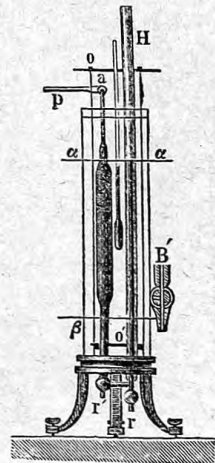


Рис. 57.



и через  $\gamma$  коэффициент расширения стекла резервуара и трубки, *H*

давление газа при  $0^\circ$ , мало отличающееся от барометрического, так как уровни ртути в обоих коленах почти одинаковые; наконец, пусть  $t$  температура части трубки до черты  $\alpha\alpha$ . Газ занимает объем  $V$  при  $0^\circ$  и  $v(1 + \gamma t)$  при  $t^\circ$ . Если бы он весь находился при  $0^\circ$ , то он имел бы

$$\text{объем } V_0 + \frac{v(1 + \gamma t)}{1 + \alpha_v t} \text{ при давлении } H.$$

Нагревая затем резервуар в парах кипящей воды до некоторой температуры  $T$ , дают газу свободно расшириться, выпуская ртуть из обоих колен манометра так, чтобы уровни в них были, по возможности, одинаковые. Газ, расширяясь, перейдет в левое колено манометра и, наконец, заполнит его до некоторой черты  $\beta$ , на высоте которой уровень ртути приблизительно будет находиться и в правом колене. Пусть  $v'$  объем соединительной трубки и левого колена манометра до черты  $\beta$  при  $0^\circ$ ,  $H'$  давление, под которым газ находится и которое мало отличается от барометрического, и, след., также от  $H$ . Газ занимает во второй части опыта объем  $V_0(1 + \gamma T)$  при  $T^\circ$  и  $v'(1 + \gamma t_1)$  при температуре  $t_1$ . Если бы температура газа равнялась  $0^\circ$ , то он занимал бы объем

$$V_0 \frac{1 + \gamma T}{1 + \alpha_v T} + v' \frac{1 + \gamma t_1}{1 + \alpha_v t_1} \text{ при давлении } H'.$$

По закону Бойля, имеем

$$\left( V_0 + v \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha_v t} \right) H = \left( V_0 \frac{1 + \gamma T}{1 + \alpha_v T} + v' \frac{1 + \gamma t_1}{1 + \alpha_v t_1} \right) H';$$

отсюда

$$1 + \alpha_v T = \frac{H'(1 + \gamma T)}{H \left[ 1 + \frac{v(1 + \gamma t)}{V(1 + \alpha_v t)} \right]} - H' \frac{v'(1 + \gamma t_1)}{V(1 + \alpha_v t_1)} \dots \dots \dots (89)$$

И здесь можно с правой стороны для  $\alpha_v$  сперва подставить приближенное выражение, напр.,  $\alpha_v = 0,00367$ , и вычислить  $\alpha_v$ , затем вставить более точное выражение и повторить вычисление.

Richards и Mark (1903) произвели весьма точное определение величин  $\alpha_v$  для  $H_2$ ,  $N_2$  (не чистый) и  $CO_2$  между  $0^\circ$  и упомянутой на стр. 7 постоянной температурой  $32^\circ,383$  превращения сернонатровой соли. Они нашли при давлениях  $p$ :

	$H_2$	$N_2$ (не чистый)	$CO_2$
$p$	743	745	738 мм.
$\alpha_v$	0,003659	0,003660	0,003727.

Числа Regnault показывают, что для водорода  $\alpha_p > \alpha_v$ , между тем как для всех других газов  $\alpha_v > \alpha_p$ . В предыдущем параграфе мы видели (стр. 124, I и II), что именно такие отношения и следует ожидать на основании формулы Van-der-Waals'a. Этим в то же время подтверждается, что для водорода можно пренебречь постоянною  $a$  в этой формуле.

Charpuis исследовал  $H_2$ ,  $N_2$  и  $CO_2$  при помощи прибора, описанного на стр. 21 (рис. 4 и 5); он нашел:

	$\alpha_p$
Водород . . . . .	0,00366254
Азот . . . . .	367466
CO <sub>2</sub> . . . . .	372477

W. Hoffmann (1898) нашел для воздуха

$$\alpha_v - \alpha_p = 0,000\,005\,89.$$

Д. И. Менделеев указал, что значения  $\alpha_p$  для воздуха, найденные Magnus'ом, Regnault и Jolly, делаются весьма близкими друг другу, если ввести поправку на изменение силы тяжести в зависимости от широты места наблюдения и еще некоторую другую небольшую поправку. Тогда получаются следующие числа:

	Не исправлено.	Исправлено.
	$\alpha_p$ для воздуха.	
Magnus . . . . .	0,0036678	0,0036700
Regnault . . . . .	36650	36694
Jolly . . . . .	36696	36702

Recknagel нашел для воздуха  $\alpha_p = 0,0036682$ , Adventowsky (1909) нашел для NO величину  $\alpha_v = 0,0037074$  между 0° и 140°.

Пользуясь формулою (71), стр. 122,

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0}\right) \alpha,$$

можно вычислить коэффициент  $\alpha$  для идеальных газов. Возьмем, напр., число  $\alpha_p$  для азота; среднее из чисел Regnault и Jolly равно  $\alpha_p = 0,003668$ . Если за единицу объема принять объем  $v_0$  килограмма газа при 0° и при давлении в 1000 мм., то из опытов Regnault и Amagat (т. I) над сжимаемостью азота получается  $a = 0,00303$ . Если же давление измерять в атмосферах и за единицу объема принять объем газа при 0° и давлении в 760 мм., то  $a = 0,76 \cdot 0,00303 = 0,0023$ . В этом случае  $p_0 = 1$ ,  $v_0 = 1$ , и след.  $\alpha_p = (1 + a) \alpha$ , откуда

$$\alpha = \frac{\alpha_p}{1 + a} = \frac{0,003668}{1,0023} = 0,0036609.$$

Для водорода мы должны иметь  $\alpha_p = \alpha$  (стр. 124, I); и действительно, для водорода среднее из чисел Magnus'a, Regnault и Jolly равно 0,003661.

Новейшие исследования дали, однако, для водорода несколько иное число; сюда относится уже упомянутое определение Chappuis. Новые числа суть:

	$\alpha_p$ для H <sub>2</sub> .	
Chappuis (1888) . . . . .	0,00366254	при 0° давл. 1000 мм.
Kamerlingh-Onnes (1901) . . . . .	0,0036627	„ 0° давл. 1000 мм.
Travers и Jaquered (1903) . . . . .	0,00366255	„ 0° „ 700 мм.
Travers и Jaquered (1903) . . . . .	0,0036627	„ 0° „ 500 мм.



Для гелия:

$\alpha_p$  для  $H_2$

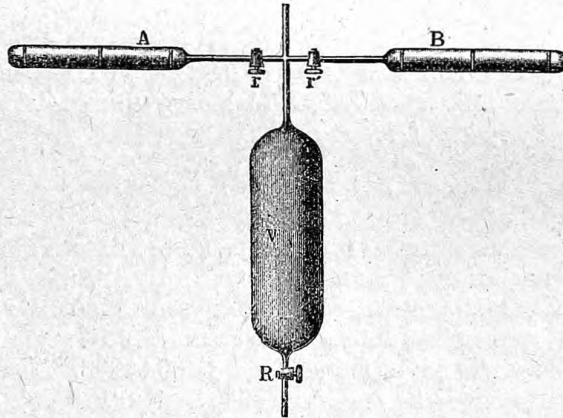
Travers и Jaquierod (1903) 0,00366255 . . . при  $0^\circ$  давл. 700 мм.

Весьма замечательно совпадение чисел Chappuis, Travers и Jaquierod'a для водорода и тождество чисел, найденных последними исследователями для водорода и гелия. Они полагают, что это число остается неизменным при всех начальных давлениях, которые меньше 1000 мм.

Leduc (1909) вычислил истинные и средние значения величин  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$  для 20-ти газов, а именно для  $H$ ,  $N$ ,  $CO$ ,  $O$ ,  $NO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $N_2O$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCl$ ,  $C_2N_2$ ,  $CH_3Cl$ ,  $Cl$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $SO_2$ ,  $(CH_3)_3N$ ,  $(CH_3)_3NH$ ,  $NH_3$ . Для триметиламмония  $(CH_3)_3NH$  он находит, напр.,  $\alpha_v = 0,004122$ ,  $\alpha_p = 0,004038$ .

Обращаемся к опытным определениям зависимости  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  от давления и от температуры. Теоретические предсказания на основании формул

Рис. 58.



Van-der-Waals'a и Clausius'a изложены на стр. 124, I и II и на стр. 125.

А. Зависимость  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  от давления  $p$ . Regnault исследовал зависимость  $\alpha_p$  от начального давления  $p_0$  при  $0^\circ$ . Melander исследовал  $\alpha_p$  для воздуха,  $CO_2$  и  $H_2$  при давлениях ниже атмосферного. Он нашел, что для воздуха и  $CO_2$  величина  $\alpha_p$  уменьшается вместе с  $p$ , но, достигнув минимума значения (для воздуха при 170 мм., для  $CO_2$  при 56 мм.), при дальнейшем уменьшении давления опять начинает возрастать. Для  $H_2$  Melander находит непрерывное возрастание  $\alpha_p$  при убывании давления от атмосферного до 9,3 мм. Эти результаты нуждаются в проверке; они противоречат нашим теоретическим выводам ( $\alpha_p = \text{Const.}$  для  $H_2$  и  $\alpha_p$  убывает вместе с  $p$  для остальных газов). Возможно, что в опытах Melander'a оказалось влияние газового слоя, пристающего к стенкам резервуара (г. I) и постепенно освобождающегося при слабых давлениях. На влияние этого слоя указал Chappuis. Kaiser указал на влияние

пыли при опытах определения величин  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$ ; каждая пылинка окружена слоем сгущенного газа, который при нагревании освобождается. Regnault исследовал также зависимость  $\alpha_v$  от давления. Первые опыты при небольших давлениях дали для водорода почти не меняющееся  $\alpha_v$ ; для воздуха,  $CO_2$  и  $SO_2$  оказалось, что  $\alpha_v$  растет при увеличении давления:

$CO_2$		$SO_2$	
$p$	$\alpha_v$	$p$	$\alpha_v$
760 мм.	0,0037099	760 мм.	0,0037099
2520 „	0,0038455	987 „	0,0039804

Для исследования  $\alpha_v$  при более высоких давлениях Regnault пользовался особым способом. Два латунные сосуда  $A$  и  $B$  (рис. 58), объемы которых при  $0^\circ$  равны  $V_1$  и  $V_2$ , соединены с резервуаром  $V$ , содержащим сгущенный газ. Сосуд  $A$  помещается в тающий лед,  $B$  в пары кипящей воды. Через некоторое время закрываются краны  $r$  и  $r'$ , сосуды  $A$  и  $B$  отвинчиваются и взвешиваются. Вес пустых сосудов известен, след., получаются веса  $P_1$  и  $P_2$  газа, содержащегося в  $A$  при  $0^\circ$  и в  $B$  при  $t^\circ$  (около  $100^\circ$ ); общее давление обозначим через  $p$ . Пусть  $\gamma$  коэффициент расширения латуни и  $\delta$  вес куб. см. газа при  $0^\circ$  и 76 см. Тогда

$$P_1 = V_1 \delta \frac{p}{760},$$

$$P_2 = V_2 \delta \frac{p}{760} \cdot \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha_v t},$$

откуда

$$\alpha_v = \left( \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} (1 + \gamma t) - 1 \right) \frac{1}{t}.$$

Давление  $p$ , получающееся из первого уравнения, должно быть исправлено в виду отступления газа от закона Бойля.

Таким способом Regnault нашел:

Воздух.		Углекислый газ.	
Давление $p$	$\alpha_v$	Давление $p$	$\alpha_v$
3844,3 мм.	0,0037242	4167,7 мм.	0,0039956
6505,3 „	37688	4333,9 „	40061
10335,4 „	37825	7115,6 „	42269
10879,7 „	37984	8545,5 „	44064
12833,2 „	37979	8784,8 „	44081
14248,5 „	38422	12271,4 „	48577

И эти числа вполне подтверждают, что  $\alpha_v$  возрастает вместе с  $p$ , пока  $p$  не очень велико, как того требует теория (стр. 124).

Переходим к замечательным работам Andrews'a и Amagat, исследовавших величины  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  до весьма высоких давлений. Andrews определил  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  для углекислого газа. Приводим сперва числа  $\alpha_p$  для различных начальных давлений  $p_0$  и различных нагреваний от  $0^\circ$  до  $t^\circ$ .

$p_0$ атмосфер.	$t = 6^{\circ},5$		$t = 64^{\circ}$		$t = 100^{\circ}$	
	$\alpha_p$	$a$	$\alpha_p$	$a$	$\alpha_p$	$a$
16,42	—	—	0,004754	0,01018	0,004700	0,00965
21,48	0,00537	0,01104	0,005237	0,01019	0,005138	0,00955
25,87	0,00588	0,01080	0,005728	0,01007	0,005610	0,00950
30,37	—	—	0,006357	0,00996	0,006177	0,00930
33,53	0,00734	0,01111	0,006973	0,01000	0,006741	0,00931

Вторые столбцы содержат величины  $a$ , вычисленные по формуле (71), в которой принято  $\alpha = 0,00366$ . Для более высоких давлений Andrews определял увеличение давления при нагревании от  $t_1 = 64^{\circ}$  до  $t_2 = 100^{\circ}$  (при  $0^{\circ}$  газ превратился бы в жидкость); он пользовался, следовательно, формулой (79), стр. 124 и определял величину  $\alpha_p'$ , т. е. среднее значение коэффициента между  $64^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ , отнесенное к давлению при  $64^{\circ}$ .

$p_1$	$\alpha_p'$	$a$	$p_1$	$\alpha_p'$	$a$
21,42	0,003526	0,00999	48,40	0,004367	0,00916
28,65	3718	956	67,65	5392	921
35,29	3956	968	94,27	7029	783
42,74	4166	918			

Величины  $a$  вычислены по формуле (80), стр. 124. Все приведенные числа подтверждают, что  $\alpha_p$  растет вместе с  $p$ . Приводим значения коэффициента  $\alpha_v$  для  $CO_2$ , по наблюдениям Andrews'a, для различных давлений  $p$  (в атмосф.) и различных нагреваний от  $0^{\circ}$  до  $t^{\circ}$ .

$p$	$t = 7^{\circ},5$	$t = 64^{\circ}$	$t = 100^{\circ}$
12,01	0,004620	—	—
16,22	5200	—	—
17,09	—	0,005136	0,004994
20,10	6070	5533	5324
24,81	7000	6204	5922
27,69	7820	6737	6369
31,06	8950	7429	6968
34,39	10970	8450	7762.

Для высоких давлений Andrews определял величину  $\alpha_v'$ , по формуле (79), стр. 124 и при том также в пределах между  $t_1 = 64^{\circ}$  и  $t_2 = 100^{\circ}$ , т. е. средние значения между этими температурами, отнесенные к объему при  $64^{\circ}$ . Он получил следующие числа:

$p$	$\alpha_v'$	$p$	$\alpha_v'$	$p$	$\alpha_v'$
17,09	0,003572	31,60	0,004187	64,96	0,06512
20,10	3657	34,49	4266	81,11	8033
22,26	3808	40,54	4596	106,9	13150
24,81	3892	46,54	4946	145,5	18220
27,69	4008	54,33	5535	223,0	8402

Эти числа показывают, что величины  $\alpha_v$  растут вместе с давлением  $p$ ; последнее число показывает, однако, что при очень больших давлениях  $\alpha_v$  опять начинает убывать. Сравнение чисел  $\alpha_v$  и  $\alpha_p$  для одинаковых  $p$  и  $t$  показывает, что всегда  $\alpha_v > \alpha_p$ . Все это вполне согласно с нашими выводами из формулы Van-der-Waals'a (стр. 124, I).

Amagat исследовал зависимость величины  $\alpha_p$  от давления  $p$  для воздуха  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  и этилена. Для водорода  $\alpha_p$  постоянно до  $p = 700$  атмосфер; далее  $\alpha_p$  медленно убывает до 1800 атмосфер и затем опять остается постоянным до  $p = 2800$  атм. Для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и этилена замечается возрастание  $\alpha_p$  вместе с  $p$  до некоторого максимума, за которым  $\alpha_p$  уменьшается при возрастании давления  $p$ . Это уменьшение объясняется тем, что произведение  $p_0 v_0$  в знаменателе выражения (71) имеет при некотором высоком давлении минимум. Максимум  $\alpha_p$  приходится для  $CO_2$  при 155 атмосфер., для азота при 400 атмосфер. и для кислорода при 600 атмосфер. приблизительно.

Amagat исследовал далее величину  $\alpha_v$  для тех же газов. Для водорода  $\alpha_v$  непрерывно уменьшается с увеличением давления, доходя до 0,00218 при 1000 атмосфер. между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ . Для остальных газов  $\alpha_v$  сперва увеличивается вместе с  $p$  и затем опять уменьшается. Так для  $CO_2$  между  $40^\circ$  и  $50^\circ$  величина  $\alpha_v'$  (отнесенная к объему при  $40^\circ$ ) растет до огромного числа 0,07566 при  $p_{40} = 90$  атмосфер., и убывает до 0,00191 при  $p_{40} = 1000$  атмосфер. Все это вполне согласно с нашими выводами на стр. 124.

В. Зависимость  $\alpha_p$  и  $\alpha_v$  от температуры  $t$ . Опыты Regnault привели к тому результату, что  $\alpha_p$  для воздуха и для  $CO_2$  не зависит от температуры. Для  $SO_2$  он находит, что  $\alpha_p$  уменьшается с повышением температуры, между тем как по формуле Van-der-Waals'a  $\alpha_p$  не должно зависеть от  $t$  (стр. 124). Van-der-Waals полагал возможным объяснить этот результат отделением газа, приставшего к стенкам резервуара при его нагревании. Однако, опыты Andrews'a над  $CO_2$  показывают, что  $\alpha_p$  несомненно уменьшается при повышении температуры. Так, напр.,

между $0^\circ$ и $6,5^\circ$	. . .	$\alpha_p = 0,00537$
„ $0^\circ$ и $64^\circ$	. . .	$= 0,00524$
„ $64^\circ$ и $100^\circ$	. . .	$1 = 0,00497$

Этот результат противоречит формуле Van-der-Waals'a но, как мы видели на стр. 125, он согласен с формулою Clausius'a, который нашел, что для  $CO_2$  из опытов Andrews'a получаются следующие значения для постоянных его формулы (81):

$$R = 0,003688 \quad b = 0,000843, \quad d = 2,0935, \quad c = 0,000977,$$

так что уравнение состояния углекислого газа имеет вид

$$p = \frac{0,003688 T}{v - 0,000843} - \frac{2,0935}{T(v + 0,000977)^2}.$$

Chappuis также нашел, что  $\alpha_p$  уменьшается с повышением температуры для  $N_2$  и  $CO_2$ :

	$N_2$ $\alpha_p$	$CO_2$ $\alpha_p$
между 0° и 20	0,00367641	0,00373275
„ 0° и 40	567	3029
„ 0° и 100	466	2477

Эти числа также согласны с формулою Clausius'a (84), стр. 125.

Опыты Andrews'a, приведенные на стр. 134, показывают, что  $\alpha_v$  уменьшается с возрастанием температуры, что опять-таки согласно с нашими выводами на стр. 123. К тому же результату приводят опыты Amagat над  $CO_2$  и  $SO_2$  при давлении в 1 атмосферу:

	$SO_2$ $\alpha_v$		$CO_2$ $\alpha_v$
10°—60°	0,003904	0°—50°	0,003714
10°—150°	3832	0°—150°	3706
10°—250°	3798	0°—250°	3703.

Witkowski исследовал величину  $\alpha_v$  для воздуха до весьма низкой температуры ( $-145^\circ$ ) и при различных давлениях. Оказалось, что, согласно предыдущему,  $\alpha_v$  увеличивается с понижением температуры и при низких температурах. Приводим некоторые из чисел, которые дал Witkowski для  $\alpha_v \cdot 10^5$ :

$p$ атм.	100°	16°	-35°	-78°	-103°	-130°	-140°	-145°
15	379	382	—	—	—	—	420	427
25	388	392	—	411	422	443	463	479
30	392	398	—	420	434	462	492	519 ( $p = 29$ )
40	402	408	—	438	461	508	632	—
50	410	419	430	557	487	569	—	—
80	431	446	467	512	557	607	—	—
100	441	458	489	537	579	—	—	—
120	449	465	501	550	577	—	—	—
130	—	468	—	551	581	—	—	—

В 1894 г. появилась работа E. Baly и W. Ramsay'a о тепловом расширении весьма разреженных газов. Они нашли, что с уменьшением давления величина  $\alpha_v$  для  $H_2$  убывает, для  $O_2$  увеличивается. При давлении в 1,4 мм. для кислорода получается  $\alpha_v = 1/233$ ; ниже 0,7 мм. эта величина еще увеличивается. Для азота между 5 и 1 мм. оказывается  $\alpha_v = 1/304$ .

Jaquierod и Perot (1904—1905) определяли среднее значение  $\alpha_p$  между 0° и температурой плавления золота, которую они нашли равной  $1067,4^\circ$ , для  $N_2$ ,  $O_2$ , воздуха,  $CO$  и  $CO_2$ . В следующей таблице даны результаты этих определений.

	начальное давление при 0°	среднее значение $\alpha_p$ между 0° и 1067,4°
$N_2$	200—230 мм.	0,0036643
$O_2$	180—230 „	0,0036654
воздух	230 „	0,0036643
$CO$	230 „	0,0036638
$CO_2$ }	240 „	0,0036756
	170 „	0,0036713

Leduc (1917) нашел между 5°,47 и 29°,27 для неона  $\alpha_p = 0,003664$  и для аргона  $\alpha_p = 0,003669$ .

## ЛИТЕРАТУРА.

## К § 2.

- Lavoisier u Laplace.* См. Biot, *Traité de physique* 1 p. 151, Paris 1816; Schweiggers Journ. 25 p. 355, 1819.  
*Glatzel.* Pogg. Ann. 160 p. 497, 1877.  
*Dulong et Petit.* Ann. chim. et phys. (2) 2 p. 254, 1816; 7 p. 413, 1818; Gilb. Ann. 58 p. 254, 1818.  
*Leman и Werner.* Instr. 33 p. 65, 1913.  
*Matthiesen.* Phil. Trans. 1 p. 231, 1866; Phil. Mag. (4) 31 p. 149, 1866; 32 p. 472, 1866; Pogg. Ann. 128 p. 512, 1866; 130 p. 50, 1867.  
*Kopp.* Lieb. Ann. 81 p. 1, 1852; Phil. Mag. (4) 3 p. 268, 1852; Ann. chim. et phys. (3) 54 p. 338, 1858.  
*Fizeau.* Ann. chim. et phys. (4) 2 p. 143, 1864; 8 p. 335, 1866; Pogg. Ann. 123 p. 515, 1864; 128 p. 571, 1866.  
*Benoit.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 1, 1881; 6 p. 3, 1888; Journ. de phys. (2) 8 p. 253, 1889.  
*Pulfrich.* Instr. 13 p. 365, 1893; 18 p. 261, 1898.  
*Tutton.* Proc. R. Soc. 63 p. 208, 1898; Ztschr. f. phys. Chem. 30 p. 529, 1898.  
*Weidmann.* Wied. Ann. 38 p. 474, 1889.  
*Reimerdes.* Ausdehnung des Quarzes. Diss. Jena 1896.  
*Scheel.* Wied. Ann. (4) 9 p. 837, 1902; Instr. 23 p. 90, 1903; 24 p. 285, 1904.  
*Ayres.* Phys. Rev. 20 p. 38, 1905.  
*Morley и Rogers.* Phys. Rev. 4 p. 1, 106, 1896.  
*Bein.* Verh. d. d. phys. Ges. 14 p. 1097, 1912.

## К § 3.

- Hallstroen.* Gilb. Ann. 36 p. 60, 1810.  
*Lémeray.* C. R. 131 p. 1291, 1900.  
*Pictet.* См. *Mousson*, Lehrbuch d. Physik, 3-ье изд. 2 p. 335, 188 и *C. L. Weber* W. A. (4) 18 p. 868, 1905.  
*Panayeff.* Wied. Ann. (4) 18 p. 210, 1905.  
*Ayres.* Phys. Rev. 20 p. 38, 1905.  
*Shearer.* Phys. Rev. 20 p. 52, 1905.  
*Dorsey.* Phys. Rev. 23 p. 246, 1906; 25 p. 88, 1907; 27 p. 1, 1908.  
*Scheel.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 3, 24, 718.  
*Scheel und Heuse.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 449; Phys. Ztschr. 8 p. 756, 1907.  
*Kamerlingh Onnes u Clay.* Versl. K. Akad. v. Wetensch. 16 p. 243, 1907; Communicat. Phys. Labor. Leiden, Supl. N° 17 p. 1.  
*Henning.* Ann. de Phys. (4) 22 p. 631, 1907.  
*Grüneisen.* Ann. de Phys. (4) 33 p. 33, 65, 1910.

- Thiesen.* Verh. d. d. phys. Ges. 1908, p. 410.  
*Mathiesen* см. к § 2.  
*Le Chatelier.* C. R. 108 p. 1096, 1889; 128 p. 1444 1899; 129 p. 331, 1899.  
*Holborn u Day.* Berl. Ber. 1900, p. 1009; Ann. de Phys. (4) 4 p. 104, 1901; Sil.  
 Journ. (4) 11 p. 374, 1901.  
*Dahlander.* Pogg. Ann. 140 p. 672, 1868.  
*Slotte.* Oef. Finska Verl. Soc. Fornandt. 49, 1907.  
*Лебедев.* Ж. П. Ф.-Х. О. 13 p. 246, 1881.  
*Schumacher, Pohrt u Moritz.* Mém. de l'Acad. de St.-Pétersb. 4 p. 297, 1850.  
*Dewar.* Proc. R. Soc. 70 p. 237, 1902.  
*Regnault.* Ann. chim. et phys. (3) 4, 1842; Mém. de l'Acad. 21 p. 205, 1847.  
*Winkelmann u Schott.* Wied. Ann. 51 p. 736, 1894.  
*Mathiesen* (сплавы). Pogg. Ann. 130 p. 50, 1867.  
*Svedelius.* Kritische Längen- und Temperaturänderungen des Eisens. Upsala 1896;  
 Phil. Mag. (5) 46 p. 173, 1890.  
*Guillaume.* C. R. 124 p. 176, 752, 1897; 125 d. 235, 1897; 136 p. 303, 356. 1903; Arch.  
 Sc. phys. (4) 15 p. 253, 433 и т. д., 1903; Journ. de phys. (3) 7 p. 264, 1898.  
*Charpy et Grenet.* C. R. 134 p. 540, 1902.  
*Fizeau.* C. R. 64 p. 314, 771, 1867; Pogg. Ann. 132 p. 292, 1867.  
*Thiesen u Scheel.* Instr. 12 p. 293, 1892.  
*Holborn u Henning.* Ann. de Phys. (4) 10 p. 446, 1903.  
*P. Chappuis.* Verh. Naturforsch. Ges. Basel 16 p. 173, 1903.  
*Scheel.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 3, 24, 718.  
*Minchin.* Phys. Rev. 24 p. 1, 1907.  
*Roentgen.* (A. Dembrowska.) Münch. Ber. 1912, p. 381.  
*Randall.* Phys. Rev. 30 p. 216, 1910.  
*Kay.* Phil. Mag. (6) 20 p. 718, 1910.  
*Harlow.* Proc. Phys. Soc. 26 p. 85, 1914.  
*Scheel u Heuse.* Verh. d. d. phys. Ges. 1914, p. 1.  
*Callendar.* Phil. Mag. (6) 23 p. 998, 1912.  
*Scheell.* Instr. 1912, p. 14.

## К § 4.

- Fizeau.* C. R. 60 p. 1161, 1865; 62 p. 1101, 1866; 64 p. 314, 771, 1867; Pogg. Ann. 126  
 p. 611, 1865; 128 p. 555, 1866; 132 d. 292, 1867.  
*Benoit.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 6 p. 1, 1888.  
*Scheel.* Ann. de Phys. (4) 9 p. 837, 1902; Instr. 23 p. 90, 1902; Wiss. Abhandl. d.  
 Phys.-Techn. Reichsanst. 4, Heft 1, p. 35, 1903.  
*Randall.* Phys. Rev. 20 p. 10, 1905.  
*Федотов.* Ztschr. f. Kristallogr. 28 p. 483, 1897.  
*A. Müller.* Phys. Ztschr. 1916, p. 29.

## К § 5.

- Dulong u Petit.* Ann. chim. et phys. 7 p. 127, 1818.  
*Regnault.* Relations des experiences 1 p. 271, 1847; Mém. de l'Acad. de St.-Pétersb.  
 21, 1847.  
*Менделеев.* Ж. П. Ф.-Х. О. 7 p. 75, 1875; Journ. de phys. 5 p. 259, 1876.  
*Broch.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 2, 1883.  
*Thiesen, Scheel u Sell.* Instr. 16 p. 49, 1896.  
*Chappuis.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 13, 1907; Journ. de Phys. (4) 4  
 p. 12, 1905.  
*Callendar u Moss.* Proc. R. Soc. 84 p. 595, 1911; Phil. Trans. 211 p. 1, 1911; Phil. Mag.  
 (6) 23 p. 679, 1912.  
*Scheel u Heuse.* Phil. Mag. (6) 23 p. 412, 1912; Verh. d. d. phys. Ges. 1912, p. 139.  
*Eumorphopoulos.* Phil. Mag. (6) 23 p. 653, 1912.  
*Donaldson.* Proc. Phys. Soc. 24 p. 186, 1912.



## К § 6.

- Coppet.* Ann. chim. et phys. (7) 3 p. 246, 1894; 28 p. 145, 1903.  
*Scheel.* Wied. Ann. 47 p. 441, 1892; Instr. 17 p. 331, 1897.  
*Kreiling.* Ausdehnung des Wassers. Diss. Berlin 1892; Beibl. 18 p. 58, 1894.

## Наибольшая плотность растворов:

- Depretz.* Ann. chim. et phys. (2) 62 p. 5, 1836; 70 p. 49, 296, 1839.  
*Karsten.* Karstens Arch. f. Mineral. 19 p. 1, 1846; 20 p. 3, 1846.  
*Bender.* Wied. Ann. 22 p. 179, 1884; 34 p. 872, 1887.  
*П. Ленц.* Mém. de l'Acad. de St.-Pétersb. (7) 29 N<sup>o</sup> 4, 1882.  
*Ruedorff.* Pogg. Ann. 114 p. 63, 1861.  
*Lusanna u Buzzola.* Nuovo Cimento (3) 35 p. 31, 1894.  
*Coppet.* Ann. chim. et phys. (7) 3 p. 268, 1894; C. R. 124 p. 533, 1897; 128 p. 1561, 1899; 132 p. 1218, 1901; Ann. chim. et phys. (7) 28 p. 203, 1903.  
*Petuinelli u Marolli.* Riv. Scient.-Indust. 28 p. 64, 1896; Beibl. 21 p. 182, 1897.  
*Cinelli.* Nuovo Cimento (4) 2 и 3, 1895—1896.  
*Moretto.* Nuovo Cimento (4) 6 p. 198, 1897.  
*Tummlirz.* Wien. Ber. 119 p. 393, 1910.

## Влияние давления на температуру наибольшей плотности:

- Van der Waals.* Kontinuität des gasförm. u. flüss. Zust. Leipzig 1881; Beibl. 1 p. 511 1877.  
*Amagat.* C. R. 116 p. 779, 946, 1893.  
*Lusanna.* Nuovo Cimento (4) 2 p. 233, 1895.

## Новые работы о расширении воды:

- Thiesen.* Rapp. de la Confer. gén. des P. et Mes., Sept. 1889, p. 111.  
*Marek.* Wied. Ann. 44 p. 170, 1891.  
*De Lannoy.* C. R. 120 p. 866, 1895.  
*Chappuis.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 6, 1888; 13, 1907; Arch. Sc. phys. (3) 20p. 1, 1888; Wied. Ann. 63 p. 202, 1897.  
*Guglielmo.* Rend. R. Acad. dei Lincei (5) 8, 2 Sem. p. 271, 310, 1899.  
*Thiesen, Scheel и Diesselhorst.* Wied. Ann. 60 p. 340, 1897; Instr. 17 p. 87, 1897; Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 3 p. 1—70, 1900; Instr. 20 p. 345, 1900.  
*Thiesen.* Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 4 p. 1, 1904.  
*Plato, Domke und Harting.* Wiss. Abhandl. d. k. Norm-Eichungs-Komm. 1900, Heft 2.  
*Ландеген.* Труды Общества Естеств. при Юрьевск. Универс. XI, Юрьев 1902.  
*Д. И. Менделеев.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 13 p. 183, 1891; Phil. Mag. (5) 33 p. 99, 1892; Времен. 2 p. 133, 1895; 3 p. 133, 1896.  
*Waterston.* Phil. Mag. (4) 21 p. 401, 1861; 26 p. 116, 1863.  
*Hirn.* Ann. chim. et phys. (4) 10 p. 32, 1867.  
*Watson.* Proc. R. Soc. Edinb. 31 p. 456, 1911.  
*Bridgman.* Ztschr. f. anorg. Chemie 77 p. 39, 1912.

## Расширение растворов:

- Gerlach.* Spez. Gewicht der gebräuchl. Salzlösungen. Freiberg 1895.  
*Maignac.* Arch. Sc. phys. (2) 39 p. 217, 273, 1870; Lieb. Ann., Suppl. 8 p. 370.  
*Kremers.* Pogg. Ann. 105 p. 367, 1858.  
*Р. Ленц и Резцов.* Известия С.-П. Технол. Института. 1880 и 1881, p. 239.  
*Davidts.* Ztschr. f. phys. Chemie 79 p. 303, 1912.  
*Forch.* Ztschr. f. phys. Chem. 18 p. 675, 1895; W. A. 55 p. 191, 1895.  
*De Lannoy.* Ztschr. f. phys. Chem. 18 p. 443, 1895.  
*Kreiling.* Ausdehnung des Wassers и т. д. Diss. Erlangen 1892.  
*Amagat.* Ann. chim. et phys. (6) 29 p. 559, 1893.  
*Landesen.* Schriften der Naturforsch.-Ges. an d. Univ. Jurjew 14 p. 1904.

## К § 7.

- Лугинин.* Ann. chim. et phys. (4) 11 p. 453, 1867; Lieb. Ann., Suppl. 5 p. 295, 1867.  
*Д. И. Менделеев.* Горный Журнал 1861; Lieb. Ann. 119 p. 1, 1861.  
*Андреев.* Lieb. Ann. 110 p. 1, 1859; Ann. chim. et phys. (3) 56 p. 317, 1859.  
*Thilorier.* Ann. chim. et phys. (2) 60 p. 427, 1835.  
*Grimaldi.* Journ. de phys. (2) 5 p. 29, 1886; Atti dei Lincei (4) Rend. 2, 1 p. 231, 1885—1886; Atti dell'Acad. Catania (3) 18 p. 273, 1885.  
*Pictet.* Arch. Sc. phys. 34 p. 362, 1895.  
*Amagat.* Ann. chim. et phys. (6) 29 p. 559, 1893.  
*Carnazzi.* Nuovo Cimento 5 p. 180, 1903.  
*Менделеев.* (Закон расширения жидкостей.) Ж. Р. Ф.-Х. О. 6, Отд. хим. р. 1, 1882; 16, Отд. Физ. р. 292, 474, 1884; Chem. Ber. 17 p. 129, 1884; Phil. Mag. (5) 33 p. 29, 1892; Ann. chim. et phys. (6) 2 p. 271, 1884.  
*Коновалов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 18, О. хим. р. 295, 1886.  
*Luther.* Ztschr. f. phys. Chem. 12 p. 524, 1893.  
*D. Berthelot.* C. R. 128 p. 606, 1899.  
*Avenarius.* Bull. de l'Acad. de St.-Petersb. 10 p. 697, 1877; Ж. Ф.-Х., О. 16 p. 242, 400, 1884.  
*Жук.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 13 p. 239, 1881; 16 p. 304, 1884; 17 p. 13, 1885.  
*Mallet et Friedrich.* Arch. Sc. phys. (4) 15 p. 50, 1902.  
*Lange.* Ztschr. f. d. gesamte Kälte-Ind. 5 p. 39, 1898; Ztschr. f. angew. Chem. 1899, p. 275, 300.  
*Behn.* Annal. de Phys. (4) 3 p. 733, 1900.  
*Baly u Donnan.* J. Chem. Soc. 81 p. 907, 1902.  
*Osborne, Mc. Kelvey u Pearce.* Bull. Bur. of Stand. 9 p. 327, 1913.  
*I. Meyer.* Nernst-Festschr. p. 278, 1912.  
*Seitz u Lechner.* Annal. de Phy. (4) 49 p. 85, 93, 1916.  
*Oswald.* C. R. 154 p. 61, 1912.  
*Davies.* Phil. Mag. (6) 23 p. 657, 1912.  
*Herz.* Phys. Ztschr. 1913, p. 632.

## К § 8.

- Van der Waals.* Continuität des gasförm. u. flüss. Zustandes. Leipzig 1881.  
*Leduc.* Ann. chim. et phys. (7) 15 p. 95, 1898.  
*Clausius.* Wied. Ann. 9 p. 337, 1880; 14 p. 279, 692, 1881.  
*Sarrau.* C. R. 101 p. 1145, 1885.

## К § 9.

- Gay-Lussac.* Ann. chim. et phys. (1) 43 p. 137, 1802 (an X); Gilb. Ann. 12, 1802; см. Biot, Traité de physique 1 p. 182, 1816.  
*Dulong et Petit.* Ann. chim. et phys. (2) 2 p. 240, 1816; 7 p. 117, 1818.  
*Regnault.* Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 21 p. 1, 1847; Ann. chim. et phys. (3) 4 p. 5, 1842; 5 p. 52, 1842; Pogg. Ann. 55 p. 141, 391, 557, 1842; 57 p. 115, 1842.  
*Jolly.* Pogg. Ann. Jubelbd., p. 82, 1874.  
*Richards u Mark.* Ztschr. f. phys. Chem. 43 p. 475, 1903; Proc. Amer. Assoc. 38a p. 417, 1903.  
*Chappuis.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. 6, 1888.  
*W. Hoffmann.* Wied. Ann. 66 p. 224, 1898.  
*Kamerlingh Onnes.* Communicat. Phys. Labor. Leiden Nr. 60, 1901.  
*Travers u Jaquerod.* Ztschr. f. phys. Chem. 45 p. 385, 1903.  
*Д. И. Менделеев.* Ber. chem. Ges. 10 p. 81, 1877.  
*Amagat.* Ann. chim. et phys. (4) 28 p. 274, 1873.  
*Melander.* La dilatation des gaz. Гельсингфорс 1889; Wied. Ann. 47 p. 135, 1892; Acta Soc. Scient. Fenn. 19, 1891; 20, 1894; 33, 1896; Boltzmann-Festschrift p. 789, 1904.  
*Regnault.* (Высокие давления.) Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 26 p. 567, 1862.

- Andrews.* Phil. Mag. (5) 3 p. 63, 1877.  
*Amagat.* (Высокие давления.) Ann. chim. et phys. (4) 29 p. 252, 1873; (5) 22 p. 353 1881.  
*Witkowski.* Extrait du Bull. de l'Acad. de Cracovie 1891, p. 181; Beibl. 16 p. 176, 1892  
*Baly u Ramsey.* Phil. Mag. (5) 37 p. 301, 1894.  
*Jaquerod и Perot.* C. R. 138 p. 1032, 1904; 140 p. 1542, 1905; Arch. d. sc. phys. et natur (4) 20 p. 28, 128, 506, 1905.  
*Leduc.* C. R. 148 p. 1173, 1909; 164 p. 1003, 1917.

## ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ.

### Теплоемкость.

§ 1. Введение. Теплота есть форма энергии и, как таковая, не может измениться количественно; но она может образоваться из других форм энергии, а также, исчезая, как теплота, перейти в другие формы энергии. Теплота, таким способом образующаяся или исчезающая, а также теплота, передаваемая от одного тела к другому, или от одной части данного тела к другой, представляет некоторую физическую величину, которая может быть количественно сравниваема с другою величиною того же рода; отсюда является представление о возможности измерить количество теплоты, образующейся, исчезающей или переходящей от одного тела к другому. Для этого должна быть выбрана определенная единица количества теплоты и должны быть выработаны способы сравнения данного количества теплоты с этой единицей. Отдел физики, занимающийся измерением количеств теплоты, играющих роль в различных физических явлениях, называется калориметрией; приборы, которыми при этом приходится пользоваться, называются калориметрами. Историю развития калориметрии можно найти в книге Mach'a „Prinzipien der Wärmelehre“, Leipzig, 1896, p. 153—182. На русском языке существует капитальное сочинение В. Ф. Лугинина и А. Н. Шукарева „Руководство к калориметрии“, Москва 1905, переведенное на французский язык („Méthodes de calorimetrie etc.“, Paris, A. Hermann, 1908).

Величины, измерением которых занимается калориметрия, суть, напр., следующие: 1) теплоемкость; 2) скрытая теплота плавления или отвердевания; 3) скрытая теплота испарения (кипения) или ожидения; 4) скрытая теплота полиморфного изменения твердых тел; 5) теплота растворения и разбавления растворов; 6) теплота, выделяемая или поглощаемая при различных химических реакциях, между прочим, теплота горения; 7) теплота, получаемая при превращении в нее остальных форм энергии: лучистой, электрической (заряд и ток) и др. Калориметрия может измерять лишь те количества теплоты, которые при определенных условиях исчезли, возникли или переместились. Она не может определить полного запаса тепловой энергии, заключающегося в данном теле при определенных заданных условиях.

Мы будем (см. стр. 13) отличать „теплоемкость тела“ (напр., калориметра) и „теплоемкость вещества“, напр. меди, воды, азота и т. д. Фор-

мулы от (27) до (30) стр. 13 определяют теплоемкость среднюю и теплоемкость при определенной температуре, количество теплоты  $Q$ , потребное для нагревания тела, а также зависимость теплоемкости  $c$  сложного тела, от весов  $p_i$  составных частей и теплоемкостей  $c_i$  веществ, из которых эти части состоят, см. (30), стр. 13.

$$c = \sum p_i c_i \dots \dots \dots (1)$$

Принимая, пока без всяких более точных указаний, теплоемкость воды равной единице, мы видим, что  $\sum p_i c_i$  равна весу воды, поглощающей при нагревании такое же количество теплоты, как и данное сложное тело. Вот почему немецкие ученые назвали величину  $C$  весьма удачно водяным эквивалентом (Wasserwert) данного тела.

Если теплоемкость  $c$  тела есть функция температуры, которую можно представить в виде

$$c = c_0 + at + bt^2 + \dots \dots \dots (2)$$

то количество  $Q$  теплоты, потребное для нагревания тела от  $t_1^0$  до  $t_2^0$ , равно

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c dt = c_0(t_2 - t_1) + \frac{a}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \dots \dots \dots (3)$$

Средняя теплоемкость  $c_m$  между температурами  $t_1^0$  и  $t_2^0$  равна

$$c_m = \frac{Q}{t_2 - t_1} = c_0 + \frac{a}{2}(t_2 + t_1) + \frac{b}{3}(t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2) + \dots \dots \dots (4)$$

Отсюда средняя теплоемкость  $c_i$  между  $0^0$  и  $t^0$

$$c_i = c_0 + \frac{1}{2}at + \frac{1}{3}bt^2 + \dots \dots \dots (5)$$

Чтобы нагреть тело от  $0^0$  до  $t^0$ , потребно количество  $Q_i$  теплоты, равное

$$Q_i = \int_0^t c dt = c_i t = c_0 t + \frac{1}{2}at^2 + \frac{1}{3}bt^3 + \dots \dots \dots (6)$$

Dumas дал остроумный графический способ перехода от  $c_m$  к  $c$ .

В этой главе нам придется не только пользоваться величиною абсолютной температуры, которую мы, как всегда, будем обозначать буквою  $T$ , но также иметь дело с самим абсолютным нулем температуры, которую мы до сих пор принимали при  $-273^0$  С. Заметим, однако, что точнейшие изыскания заставляют думать, что  $0^0$  находится при  $-273^0,09$  С, так что

$$0^0 \text{ С} = 273,09^0 \text{ абс. темп.} \dots \dots \dots (7)$$

Абсолютные температуры, считаемые по шкале В. Томсона (Лорда Кельвина), обозначаются буквой  $K$ , так что вместо (7) можно было написать  $0^0 \text{ С} = 273,09^0 \text{ К}$ .

Атомною теплоемкостью элемента называется произведение его теплоемкости  $c$  на его атомный вес  $A$ ; молекулярной теплоемкостью химического соединения называется произведение его

теплоемкости  $c$  на его молекулярный вес  $\mu$ . Для неодноатомных элементов можно говорить как о величине  $Ac$ , так и о величине  $\mu c$ . Ясно, что, напр., для  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и т. д. молекулярная теплоемкость  $\mu c$  в два раза больше атомной теплоемкости  $Ac$ . Для соединений вводят иногда понятие о средней атомной теплоемкости, равной  $\mu c : n$ , где  $n$  число атомов в молекуле. Так, напр., если  $c$  теплоемкость  $H_2SO_4$  ( $\mu = 98$ ), то ее молекулярная теплоемкость равна  $\mu c = 98c$ , а средняя атомная равна  $\mu c : 7 = 14c$ . Впрочем, введение понятия о средней атомной теплоемкости химического соединения, повидимому, не привело к сколько-нибудь существенным результатам. Как атомную, так и молекулярную теплоемкости мы будем обозначать большою буквою  $C$ . Недоразумений при этом произойти не может. Для химических соединений, а также для несомненно многоатомных элементов мы будем подразумевать  $C = \mu c$ ; для всех других элементов  $C = Ac$ . В сомнительных случаях мы будем указывать, идет ли речь об атомной или о молекулярной теплоемкости. Так, напр., для кислорода мы будем предполагать, что  $C = \mu c = 32c$ ; вводя величину  $Ac = 16c$ , мы будем указывать, что речь идет об атомной теплоемкости.

Соответственно величинам  $c_p$  и  $c_v$ , мы вводим величины  $C_p$  и  $C_v$ , т. е. теплоемкости грамм-атома или грамм-молекулы вещества, так что  $C_p = Ac_p$  или  $C_p = \mu c_p$  и  $C_v = Ac_v$  или  $C_v = \mu c_v$ , при чем  $C_p$  есть атомная или молекулярная теплоемкость при постоянном давлении, а  $C_v$  — при постоянном объеме.

Теплота  $Q$ , притекающая к телу, вообще говоря, разделяется на три части. Первая часть  $Q_1$  расходуется на внутреннюю работу. Вторая часть  $Q_2$  тратится на внешнюю работу при расширении тела, подвергнутого всестороннему давлению. Наконец, третья часть  $Q_3$  идет собственно на повышение температуры, т. е. на увеличение живой силы движения молекул и атомов.

Мы уже знаем, что для идеальных газов  $Q_1 = 0$ ; когда такой газ нагревается при постоянном объеме, то и  $Q_2 = 0$ . Для твердых и жидких тел почти всегда можно пренебречь внешней работой при их весьма малом расширении, т. е. принять  $Q_2 = 0$ ; зато часть  $Q_1$  для них всегда существует. Она тратится на работу расширения, т. е. удаления частиц друг от друга, и на изменение внутренней структуры тела; последняя часть особенно заметна, напр., для твердых тел вблизи температуры плавления. При плавлении и при кипении  $Q_3 = 0$ .

Мы до сих пор рассматривали величины  $c_p$  и  $c_v$  только для газов. Теперь мы введем эти величины также для тел твердых и жидких. При этом величина  $c_v$  имеет чисто теоретическое значение, ибо практически вряд-ли возможно нагревать тела твердые и жидкие при условии, чтобы их объем не менялся. Для идеальных газов разница между  $c_p$  и  $c_v$  вполне определяется внешней работой расширения при постоянном  $p$ . Для тел твердых и жидких разница  $c_p - c_v$  определяется как внешней, так и внутренней работой, производимой, когда меняется объем тела.

В теории теплоемкости мы будем предполагать, что когда твердое тело нагревается при постоянном объеме, то вовсе не тратится теплоты на изменение структуры вещества (напр., размягчение вблизи точки плавления), и что, след., вся притекающая теплота расходуется исключительно только на увеличение энергии  $E$  тех атомов, молекул, а, может быть, и агрегатов тех или других, или даже электронов, которые мы, по тем или другим соображениям, считаем за носителей тепловой энергии вещества. Если при температурах  $T_1$  и  $T_2$  эта энергия имеет значения  $E_1$  и  $E_2$ , отнесенные к грамм-атому или к грамм-молекуле, то, очевидно,

$$E_2 - E_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \dots \dots \dots (8)$$

Чтобы найти весь запас энергии  $E$  при температуре  $T$ , мы должны решить вопрос о „нулевой энергии“  $E_0$  при  $T = 0^\circ K$ , т. е. при абсолютном нуле температуры. Этот вопрос нельзя считать решенным. Если нулевая энергия существует, то

$$E = \int_0^T C_v dt + E_0 \dots \dots \dots (8, a)$$

Если же она не существует ( $E_0 = 0$ ), то

$$E = \int_0^T C_v dt \dots \dots \dots (8, b)$$

Во всяком случае мы имеем

$$C_v = \frac{dE}{dT} \dots \dots \dots (8, c)$$

Обращаемся к фундаментальному вопросу о выборе единицы количества теплоты. Теоретическая единица количества тепла, которую можно назвать еще механической единицей, равна количеству теплоты, эквивалентному одной единице работы. В *C. G. S.* системе единица работы есть эрг; эквивалентное ему количество теплоты представляет единицу количества теплоты, также называемую эргом. Миллион эргов составляют мегаэрг, 10 мегаэргов равны джулю.

Измерить теплоту каждый раз эквивалентною ей работой практически невозможно. Приходится выбрать практическую единицу тепла, которую называют калорией. В прежнее время, когда точность измерения различных физических величин была не так велика, можно было ограничиться обычным определением практических единиц теплоты, большой и малой калории, как количеств теплоты, потребных для нагревания одного килограмма и одного грамма чистой воды на  $1^\circ$ .

Однако, давно известно, что  $c$  для воды зависит от  $t$  и что, поэтому, величина калории зависит от той температуры, около которой вода нагревается на один градус. Эта температура должна быть установлена раз на всегда, что, однако, до сих пор, к сожалению, не сделано. Наиболее часто ныне употребляется 15-ти градусная калория,

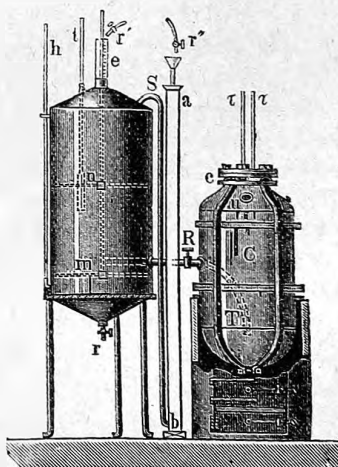
т. е. то количество теплоты, которое нагревает 1 гр. или 1 кгр. воды от  $14^{\circ},5$  до  $15^{\circ},5$ . Многие авторы пользуются, однако,  $20^{\circ}$ -ой калорией. Разница между этими двумя калориями, во всяком случае, весьма мала. Оставляя пока разбор способов определения теплоемкости тел, обратимся к основному, как видно из только-что сказанного, вопросу о теплоемкости воды.

§ 2. Теплоемкость воды. Зависимость теплоемкости воды от температуры может быть выражена при помощи относительных или абсолютных единиц. В первом случае принимают теплоемкость воды при определенной, произвольно избранной температуре, (напр., при  $0^{\circ}$  или при  $15^{\circ}$ ) равной единице. Во втором случае выражают теплоемкости в абсолютных единицах, напр., в эргах, мегаэргах или джулях, т. е. определяют механический эквивалент теплоты; обозначим его через  $E$ . Понятно, что для перехода от первого способа ко второму, достаточно знать абсолютную величину какой-либо из возможных калорий, напр.,  $15^{\circ}$ -ной.

Существует весьма большое число работ, посвященных исследованию теплоемкости воды. Мы не приводим тех результатов, которые до сравнительно недавнего времени оказывались весьма мало между собою согласными. Исторический интерес представляют исследования Regnault, которые простирались до  $190^{\circ}$ . Он пользовался способом смещения; хотя подробности, относящиеся к этому способу, будут изложены ниже, но мы считаем возможным здесь же описать его прибор, тем более, что сущность способа смешения известна из элементарной физики.

Прибор Regnault состоит из калориметра  $re$  (рис. 59) и толстостенного сосуда  $C$ , в котором происходит нагревание воды до высоких температур. В калориметре находится мешалка  $m$  и резервуар термометра  $t$ ; наверху калориметр оканчивается трубкой  $e$ , снабженной делениями. Емкость калориметра до нулевого деления в  $e$ , а также емкость делений  $i$  трубочки были известны. Температура воды в  $C$  измерялась термометрами  $\tau$ ,  $\tau$ ; трубочка  $T$  с краем  $R$  соединяет сосуд  $C$  с калориметром; она проходит через стенку  $ab$ , через которую постоянно течет вода определенной температуры для устранения непосредственного нагревания калориметра сосудом  $C$ . Кран  $r$  служит для выпускания воды из калориметра. Опыт производился следующим образом: калориметр наполнялся водою до определенной черты; весовое ее количество было в таком случае известно. Затем выпускалось некоторое количество воды через кран  $r$  и взвешивалось; отсюда получался вес воды, оставшейся в калориметре. Далее открывался кран  $R$  и впускалось такое количество горячей воды, чтобы вода опять доходила до какого-либо деления трубки  $e$ . При этом вода в калориметре непрерывно перемешивалась. Термометры  $t$  и  $\tau$

Рис. 59.





давали начальные температуры двух смешиваемых количеств воды и окончательную температуру смеси. Понятно, что вводились все необходимые поправки, о которых будет сказано впоследствии. Regnault вывел из своих наблюдений, что теплоемкость  $c$  воды при температуре  $t$  равна  $c = 1 + 0,00004 t + 0,0000009 t^2$ .

Обращаемся к более поздним работам, выяснившим зависимость теплоемкости воды от температуры. Сюда относится прежде всего исследование Rowland'a. Этот ученый произвел замечательный ряд определений механического эквивалента тепла  $E$ , которые мы подробно рассмотрим ниже. При этом он нашел, что величина  $E$ , эквивалентная количеству теплоты, потребному для повышения температуры весовой единицы воды на  $1^\circ$ , зависит от самой температуры воды. Приводим некоторые числа самого Rowland'a, в которых  $E$  выражено в джулях ( $10^7$  эргов),

$t = 14^\circ$	$16^\circ$	$18^\circ$	$20^\circ$	$22^\circ$	$24^\circ$	$25^\circ$
$E = 4,192$	4,187	4,183	4,179	4,176	4,174	4,173.

Эти числа показывают, что величина  $c$  уменьшается при повышении температуры; она имеет около  $30^\circ$  минимум. Результаты Rowland'a были подтверждены на приборе Rowland'a Liebig'ом.

Day, Pernet, а также Waidner и Mallory ввели различные поправки в числа Rowland'a. Waidner и Mallory дают следующие числа:

$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$
4,195	4,187	4,181	4,176	4,175	4,177 дж.

Между  $15^\circ$  и  $25^\circ$  можно положить  $c_t = c_{15} [1 - 0,00026 (t - 15)]$ . Если положить  $c_{15} = 1$ , то получаются такие числа:

$5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$
1,0042	1,0019	1,0000	0,9983	0,9972	0,9967	0,9969.

Минимум находится при  $32^\circ$ , между тем как неисправленные числа Rowland'a дают  $29^\circ$ . Bartoli и Stracciati (1892) весьма тщательно измеряли величину  $c$  между  $0^\circ$  и  $30^\circ$ . Принимая  $c = 1$  при  $15^\circ$ , они находят, что  $c = a - bt - dt^2 + et^3 - ft^4$ , где  $a = 1,00688$ ,  $b = 556 \cdot 10^{-6}$ ,  $d = 615 \cdot 10^{-8}$ ,  $e = 1015 \cdot 10^{-9}$ ,  $f = 13 \cdot 10^{-9}$ . Эти числа дают для  $c$  минимум около  $20^\circ$ . Griffiths (1893) выводит из своих определений величины  $E$ , что между  $15^\circ$  и  $25^\circ$   $c = 1 - 0,000266 (t - 15^\circ)$ , если принять  $c = 1$  при  $15^\circ$ . Окончательно Griffiths находит такие числа для  $E$ :

$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$
4,198	4,192	4,187 дж.

Ames (1900) дает в своем отчете исправленные им числа

4,190	4,184	4,179 дж.
-------	-------	-----------

Dieterici находит, что  $c$  имеет минимум около  $30^\circ$ , равный 0,9872 (принимая  $c = 1$  при  $0^\circ$ ), и затем растет до 1,0306 при  $100^\circ$ ; средняя теплоемкость между  $0^\circ$  и  $100^\circ$  равна 1,0045. Ludin находит, принимая  $c = 1$  при  $0^\circ$ , минимум  $c = 0,9914$  при  $25^\circ$ .

Callendar и Barnes (1899) нашли в пределах между  $0^\circ$  и  $60^\circ$   $c = 0,9982 + 0,0000045(t - 40)^2$ , что дает минимум  $c$  при  $40^\circ$ . Впоследствии Barnes дал более сложную формулу. При  $t = 20^\circ$ , Callendar и Barnes дают  $E = 4,180$  джулей.

Schuster и Gannon (1895) определили  $E$  для  $19^\circ,1$  и нашли  $E = 4,1905$  дж. Ames ввел некоторые поправки и дал число  $E = 4,185$  дж.

Интересное исследование произвел Dieterici (1905) над теплоемкостью воды между  $100^\circ$  и  $300^\circ$ . Он воспользовался ледяным калориметром Bunsen'a (см. ниже). Воду он нагревал в припаянной кварцевой трубочке, которую он затем пустую нагревал до той же температуры, чтобы определить поглощаемую ею теплоту. Принимая среднюю калорию между  $0^\circ$  и  $100^\circ$  равной единице, он получил для средней теплоемкости воды  $c_m$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  и для теплоемкости  $c_t$  при  $t^\circ$  следующие числа:

$t = 100^\circ$	$140^\circ$	$180^\circ$	$220^\circ$	$260^\circ$	$300^\circ$
$c_m = 1,0000$	1,0046	1,0113	1,0203	1,0315	1,0449
$c_t = 1,0086$	1,0244	1,0468	1,0758	1,1115	1,1538

Нам остается рассмотреть работы, появившиеся после 1900 года. Janke (1910) находит минимум  $c$  при  $25^\circ$ ; полагая  $c = 1$  при  $15^\circ$ , он получает  $c = 1,00560$  при  $2^\circ$ ,  $c = 0,99869$  при  $27^\circ$  и  $c = 1,00048$  при  $46^\circ$ . Bousfield (1911) исследовал воду между  $0^\circ$  и  $80^\circ$ ; он находит минимум при  $25^\circ$  и, между прочим, такие числа:

$t = 0^\circ$	$25^\circ$	$80^\circ$
$E = 4,209$	4,174	4,217 джулей.

При  $t = 20^\circ$ , оказалось  $E = 4,176$  дж. Среднее  $E$  между  $13^\circ$  и  $55^\circ$  оказалось  $E = 4,182$  дж. В новой работе (1917) Bousfield дает, как среднее между  $13^\circ$  и  $54^\circ,25$ , число  $E = 4,1785$  дж. Cotty (1911) находит минимум около  $21^\circ$ ; полагая  $c = 1$  при  $15^\circ$ , он дает числа

$t = 0^\circ$	$21^\circ$	$35^\circ$
$c = 1,0069$	0,9994	1,005.

Jaeger и Steinwehr (1915) исследовали воду между  $5^\circ$  и  $50^\circ$ . Они дают формулу для  $E$  в джулях:

$$E = 4,2047 - 0,001768t + 0,000002644t^2.$$

Это приводит к таким числам:

$t = 5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$45^\circ$	$50^\circ$
$E = 4,1966$	4,1897	4,1842	4,1800	4,1771	4,1755	4,1753	4,1764	4,1788	4,1825
$c = 1,0029$	1,0013	1,0000	0,9990	0,9983	0,9979	0,9978	0,9981	0,9987	0,9996

Минимум около  $35^\circ$ . Для  $15^\circ$ -ой калории

$$E_{15} = 4,1842 \text{ дж.}$$

Мы рассмотрели важнейшие работы, относящиеся к определению теплоемкости воды. Теперь является вопрос, каковы положительные, точные результаты этих исследований? В 1900 и 1901 гг. появились четыре работы, которые имели целью определить эти результаты на основании лучших исследований, произведенных до того времени. Эти четыре

работы следующие: Warburg, реферат об единице теплоты (Лейпциг 1900); Ames и Griffiths напечатали по реферату в „Rapports présentés au Congrès international de physique“ (Paris 1900); наконец, Griffiths'ом было сделано в Лидсе четыре доклада, которые появились особой книгой под заглавием „The thermal measurement of energy“ (Cambridge 1901). Мы извлекаем некоторые результаты из этих докладов и статей, обратив, однако, внимание и на позднейшие работы. Дело идет, главным образом, о решении следующих вопросов:

I. Как велик механический эквивалент какой-либо определенной калории? Для  $15^{\circ}$ -калории (водородный термометр) этот вопрос, повидимому, еще не решен удовлетворительно точно. Ames, Griffiths и Warburg находят, что лучшие из произведенных до 1900 г. исследований дают  $E_{15} = 4,188$  джуля, при чем только последнюю цифру они считают сомнительной на одну единицу.

В 1907 г. была учреждена при Немецком Физ. Обществе особая комиссия по вопросу об единицах и обозначениях в формулах (Ausschuss für Einheiten und Formelgrößen, обычно для краткости обозначаемый А. Е. Ф.). В 1908 г. эта комиссия вывела, как наиболее вероятное, то же самое число 4,188; но в формулировке своих выводов она, почему-то, приводит (1908 и 1910) число  $E_{14} = 4,189$  джуля = 427,2 клгр.-м. или джуль = 0,23865 мал.  $15^{\circ}$  калории.

Однако, с этим не согласуется последнее, по времени, выше приведенное число  $E_{15} = 4,1842$  дж., которое дают Jaeger и Steinwehr. Такой факт заставляет сомневаться в справедливости приведенного нами мнения Ames'a, Griffiths'a и Warburg'a; очевидно, что четвертая значащая цифра остается пока сомнительной.

II. Как изменяется теплоемкость с воды в наиболее важном для калориметрии промежутке между  $10^{\circ}$  и  $25^{\circ}$ ? Griffiths дает результаты лучших исследований (до 1900 г.) в следующей таблице:

	Bartoli и Stracciati.	Ludin.	Rowland.	Griffiths.	Callendar и Barnes.
$10^{\circ}$	1,0018	1,0010	1,0019	—	1,0021
11	13	08	14	—	16
12	09	06	10	—	11
13	05	04	07	1,0006	07
14	02	02	03	03	03
15	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
16	0,9998	0,9998	0,9996	0,9997	0,9997
17	97	97	93	94	94
18	96	96	90	91	90
19	95	95	86	88	88
20	94	94	83	85	85
21	93	93	81	82	83
22	93	93	79	79	80
23	94	92	76	76	77
24	95	92	74	73	75
25	97	93	72	70	74

Особенно замечательно совпадение чисел в последних трех столбцах, при чем следует заметить, что соответствующие работы производились по совершенно различным способам.

Однако, и здесь получается существенное разногласие, если сравнить для  $10^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$  и  $25^{\circ}$  средние величины из трех последних столбцов с числами, которые дают Jaeger и Steinwehr.

	$10^{\circ}$	$20^{\circ}$	$25^{\circ}$
Среднее трех столбцов . . .	1,0020	0,9985	0,9972
Jaeger и Steinwehr . . . .	1,0013	0,9990	0,9983

III. Как изменяется теплоемкость  $c$  воды между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ ? Сюда присоединяются частные вопросы: при какой температуре  $c$  достигает минимума и как велика средняя теплоемкость воды между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ ? Удовлетворительный ответ на главный вопрос до сих пор еще не получен; значения для  $c$  при высоких температурах, найденные различными учеными, сильно между собою разнятся. Если положить  $c_0 = 1$ , то, напр., Velten получил  $c_{100} = 0,9846$ , Dieterici —  $c_{100} = 1,0306$ ; разница составляет  $4\frac{1}{2}\%$ .

Температура  $t$ , при которой  $c$  достигает минимума, еще весьма неопределенна, как и всегда в подобных случаях. Мы видели выше, что по числам Rowland'a  $t$  близко к  $30^{\circ}$ . Callendar и Barnes нашли сперва  $t = 40^{\circ}$ , позже Barnes нашел  $37^{\circ},5$  (стр. 147) Cotty и Bousfield (стр. 147) находят  $t = 25^{\circ}$ , Bartoli и Stracciati  $20^{\circ}$ , Jaeger и Steinwehr  $35^{\circ}$ . Разногласие весьма велико.

Для отношения средней теплоемкости  $c_{0-100}$  воды между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  к значению  $c_{15}$  при  $15^{\circ}$  Warburg дает следующие числа:

Из опытов Ludin'a . . . . .	$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1,0052$
„ Dieterici . . . . .	$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1,0103$
„ Joly и Griffiths'a . . . . .	$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0,9957.$

Reynolds и Moorby дают, как среднее значение между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ , величину  $E = 4,1833$  джуля. Если взять у Rowland'a величину для  $E$  при  $15^{\circ}$ , то получится  $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0,9988$ .

Behn (1905) из своих опытов получил  $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0,9997$ .

Griffiths вводит поправку; он находит  $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1,008$ .

Комиссия А. Е. Ф. (1908) приходит к заключению, что  $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = c_{15}$ .

Barnes находит, что  $c_{0-100} = c_{16}$ .

Итак, повидимому, можно утверждать, что средняя теплоемкость  $c_{0-100}$  воды между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$  приблизительно равна  $c_{15}$ .

Griffiths предложил называть термом то количество теплоты, которое требуется для нагревания 1 гр. воды на  $1^{\circ}$ ; таким образом терм есть

функция температуры. Определенный нормальный терм (standard therm) он предложил называть „Rowland“.

Теплоемкость  $c$  воды ниже  $0^\circ$  исследовали Tommasini и Cardani и, кроме того, Martinetti; первые доходили до  $-10^\circ$ , последний до  $-6^\circ$ . Обе работы показали, что  $c$  увеличивается при понижении температуры  $t$  ниже  $0^\circ$ . Числа Martinetti оказываются довольно согласными с эмпирической формулой Bartoli и Stracciati, приведенной на стр. 146. Приблизительно  $c$  увеличивается на 0,0005 при понижении  $t$  на  $1^\circ$  ( $c = 1$  при  $t = 0^\circ$ ). При  $t = -6^\circ,2$ , имеем  $c = 1,0032$ .

Barnes и Cooke (1902) определили  $c$  до  $-5^\circ,5$ ; они нашли, что кривая, изображающая  $c = f(t)$  между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ , правильно продолжается и ниже  $0^\circ$ . Для  $t = -5^\circ$  они нашли  $c = 1,0159$ , положив  $c_{16} = 1$ .

Теплоемкость  $c$ , о которой мы говорили, представляет для тел твердых и жидких теплоемкость при постоянном давлении, соответственно величине  $c_p$  для газов, ибо измерения  $c$  производятся при почти постоянном атмосферном давлении. Вычисление теплоемкости при постоянном объеме  $c_v$  производится для твердых и жидких тел на основании теоретической формулы, которая будет выведена ниже. Ради полноты разбора вопроса о теплоемкости воды приведем величины  $c_p$  для воды по вычислениям Bartoli и Stracciati; как и прежде (стр. 146), принято  $c = 1$  (точнее  $c_p = 1$ ) при  $15^\circ$ .

$t =$	$0^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$
$c_v =$	1,00592	1,00380	1,00046	0,99683	0,99320	0,98984	0,98697	0,98490.

При  $4^\circ$ , очевидно,  $c_v = c_p$ ; при всех других температурах  $c < c_p$ .

**§ 3. Измерение теплоемкостей. Способ таяния льда.** Мы обращаемся к методам определения теплоемкостей твердых, жидких и газообразных тел и, прежде всего, к тем методам, которые относятся к телам твердым и жидким. Почти все эти методы дают среднюю теплоемкость между двумя температурами  $t_1$  и  $t_2$ ; переход от этой величины к истинной теплоемкости при данной температуре, т. е. к  $c = f(t)$ , представляет большие трудности, когда неизвестен общий вид функции  $f(t)$ , хотя бы и принятый эмпирический, см. (2) и (4) стр. 142. Однако, мы увидим, что существуют и такие методы, которые дают среднюю теплоемкость за столь малый температурный промежуток, от  $t_1$  до  $t_2$ , что ее вполне можно принять за теплоемкость при средней температуре  $t = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ . Как уже было сказано, все методы дают для тел твердых и жидких величину  $c_p$ . Мы, поэтому, отбрасываем здесь значек  $p$  и будем теплоемкость обозначать буквою  $c$ , подразумевая  $c = c_p$ , или буквою  $x$ . Обращаемся, прежде всего, к способу таяния льда, который дает среднюю теплоемкость  $c_t$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$ , где температура  $t$  может быть выбрана произвольно. Этот метод заключается в следующем: тело, твердое или жидкое, вес которого  $P$  гр., нагревают до  $t^\circ$  и затем переносят в пространство, где оно передает свою теплоту льду, находящемуся при  $0^\circ$ . Охлаждаясь до  $0^\circ$ , тело передает льду количество  $Pc_t t$  теплоты, при чем  $p$  гр. льда расплавляется. Каждый

грамм льда поглощает при этом 80,025 мал. кал. (скрытая теплота плавления). Равенство

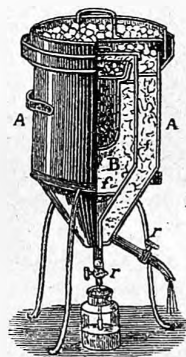
$$P c_i t = 80,025 p \dots \dots \dots (9)$$

дает искомую среднюю теплоемкость  $c_i$ .

Возможны два способа определения  $p$ .

I. Способ Lavoisier и Laplace'a, которые непосредственно взвешивали воду, образовавшуюся при таянии льда. Их прибор состоял из трех металлических сосудов, вставленных один в другой (рис. 60). Во внутренний сосуд, сделанный из проволоочной ткани, помещается испытуемое тело. Промежутки между этим сосудом и сосудом  $B$ , а также между  $B$  и  $A$ , наполнены толченым льдом, лежащим также на крышках, покрывающих два внутренних сосуда. Вода, образовавшаяся при плавлении льда и вытекающая через  $r$ , взвешивается. Этот способ имеет только исторический интерес и точных результатов дать не может.

Рис. 60.



II. Способ ледяного калориметра Германа и Bunsen'a. Количество расплавленного льда измеряется не взвешиванием образовавшейся воды, но путем определения уменьшения объема, сопровождающего плавление льда. Это уменьшение  $v$  объема может быть определено двумя способами: непосредственно волюмометрически, или взвешиванием ртути, заполняющей образовавшийся объем  $v$  (способ Schuller'a и Wartha). Когда 1 гр. льда при  $0^\circ$  плавится, то получается уменьшение объема в 0,09070 куб. см.; при этом лед поглощает 80,025 мал. кал. Отсюда следует, что уменьшение  $w$  объема, вызванное притоком одной малой калории, равно

$$w = \frac{0,09070}{80,025} = 0,0011334 \text{ куб. см.}$$

Если наблюдается уменьшение  $v$  объема, то число  $Q$  малых калорий, отданных телом, равно  $v : w$ . с другой стороны,  $Q = P c_i t$ . Равенство  $P c_i t = v : w$  дает:

$$c_i = \frac{v}{P w t} = \frac{v}{0,0011334 t P} = \frac{882,804 v}{t P} \dots \dots \dots (10)$$

Здесь  $v$  должно быть выражено в куб. см. Если определять вес  $q$  ртути, заполняющей объем  $v$ , то имеем  $q = v \delta$ , где  $\delta$  плотность ртути. Одной малой калории соответствует вес  $q_1 = w \delta$ , т. е.  $q_1 = 0,015442$  гр. ртути. Очевидно,  $Q = q : q_1 = P c_i t$ , откуда

$$c_i = \frac{q}{q_1 P t} = \frac{q}{0,01544 P t} \dots \dots \dots (10, a)$$

Если вместо испытуемого тела взять сперва воду, то величина  $q_1$  может быть и непосредственно предварительно определена.

Bunsen принял  $q_1 = 0,01541$  гр.; Velten (1884) нашел  $q_1 = 0,015456$ . Warburg полагает, однако, что приведенное нами число 0,015442 Schul-

ler'a и Wartha наиболее точное. Dieterici (1905) пользовался значительно большим числом  $q_1 = 0,015491$ . Однако, Richter (1912) принимает именно это последнее число. Указанные числа  $q_1$  относятся к средней калории  $c_{0-100}$ , или, что то же самое, к 15°-ой калории  $c_{15}$ .

Идея ледяного калориметра принадлежит московскому ученому Герману, который в 1834 г. в статье „О пропорции, в которой теплота соединяется с химическими элементами“ описал прибор, изображенный на рис. 61. Указание на работу Германа, равно как рисунок и описание прибора, заимствуем из книги В. Ф. Лугинина „Описание различных методов определения теплот горения органических соединений“. Москва, 1894. Прибор Германа состоял из стеклянного сосуда  $AA$  (рис. 61), через крышку которого проходят тонкостенный латунный цилиндр  $BB$ , трубка с поршнем  $DD$  и трубка  $CC$ , снабженная делениями и прокалнбрированная. Сосуд  $AA$  весь наполняется смесью льда и воды. Испытуемое вещество предварительно нагревается в сосуде  $EE$  до температуры, показываемой термометром, и затем быстро вносится в сосуд  $BB$ , как показано на рисунке. Поршень  $DD$  служит для того, чтобы до начала опыта довести воду в  $CC$  до нулевого, верхнего деления. Когда испытуемое тело охлаждается до 0°, то часть льда в  $AA$  расплавляется и соответствующее уменьшение  $v$  объема обнаруживается понижением уровня воды в трубке  $CC$ .

В 1847 г. Herschell, не зная о работе Германа, указал на подобный же способ определения теплоемкостей и, наконец, в 1870 г. Bunsen построил свой ледяной калориметр, изображенный на рис. 62. в одной из видоизмененных его форм. Он состоит из стеклянного резервуара  $WW$ , соединенного с трубкою  $QQF$ ; резервуар  $WW$  наполнен чистою водою, трубка  $QQ$  ртутью, которая наполняет также  $FhR$ . В резервуар  $WW$  входит открытая сверху трубка  $PJ$ , которая закрывается пробкою  $K$ . Горизонтальная трубка  $R$ , лишь частью изображенная на рисунке, снабжена делениями и весьма тщательно прокалнбрирована. При помощи крана  $h$  можно прибавлять ртуть и таким образом приводить ее до начала опыта к нулевому делению трубки  $R$ , т. е. до места, находящегося вблизи правого ее конца. Весь прибор помещается в сосуд  $S$ , наполненный чистым снегом или смесью воды и льда. Сосуд  $S$  находится во втором сосуде  $A$ , содержащем дурные проводники тепла или толченый лед.

Прежде всего следует часть воды в  $WW$  превратить в лед. Для этого достаточно влить в трубу  $PJ$  несколько алкоголя и затем вставить в нее пробирный стаканчик, содержащий смесь  $CaCl_2$  и снега. Через некоторое время образуется ледяная масса  $E$ ; тогда вынимают стаканчик и при помощи пропускной бумаги высушивают трубку  $PJ$ . Существуют и другие способы получения ледяной массы  $E$ .

Когда тем или другим способом достигнуто образование льда  $E$ , наливают в  $PJ$  некоторое количество воды, вследствие чего вокруг  $J$  образуется тонкий слой воды, сообщающийся с  $WW$ . На дно  $J$  кладут иногда кусок ваты, чтобы падающее в  $PJ$  тело не могло пробить дно. Вода, налитая в  $J$ , еще тем полезна, что нижние ее слои, отнимая теплоту от испы-



туемого тела, сначала немного нагреваются, но во всяком случае менее, чем до  $4^{\circ}$ . Вследствие этого они остаются внизу и, с своей стороны, передают полученную ими теплоту содержимому сосуду  $WW$ .

Когда вода налита в  $J$  и ртуть в  $R$  доведена до желаемого деления, опускают испытуемое тело, предварительно нагретое до  $t^{\circ}$ , в  $PJ$ . Часть льда  $E$  растает, объем уменьшится, и конец ртутного столбика в  $R$  переместится налево, положим, на  $n$  делений. Если емкость одного деления равна  $w$ , то  $v = nw$ , и, след., по формуле (10), получим

$$c_t = \frac{882.304 nw}{tP}$$

Schuller и Wartha видоизменили устройство калориметра Bunsen'a и, между прочим, заменили горизонтальную трубку  $R$  изогнутой

Рис. 61.

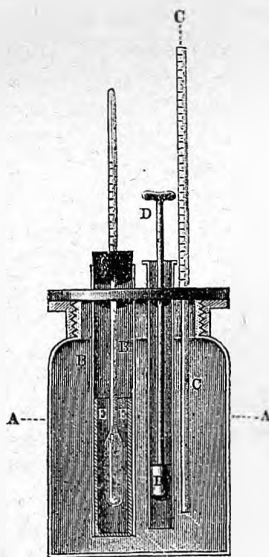
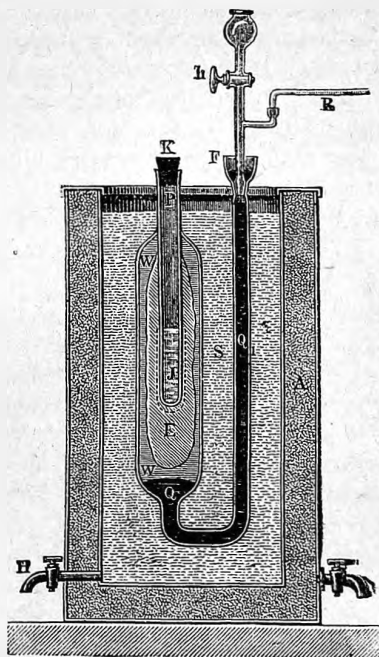


Рис. 62.

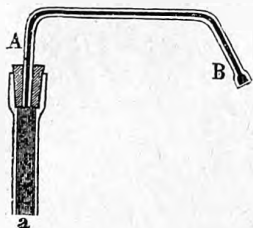


трубкой  $AB$  (рис. 63), наполненной ртутью до конца  $B$ , который погружался в плоскую чашечку со ртутью. Вес этой чашечки измерялся до и после опыта, чем и определялся вес  $q$  ртути, втянутой в калориметр. Формула (10,  $a$ ) дает в этом случае искомую теплоемкость  $c_t$ . Точность этого способа, как показал В. Ф. Лугинин, в три раза превосходит точность способа Bunsen'a.

Дальнейшие видоизменения ввели Dieterici, Boys, Kunz (1904), Cremieu (1905) и Grassi (1913); Cremieu устроил удобный лекционный

прибор. Lindner (1902) дал подробные указания, как следует пользоваться ледяным калориметром, чтобы получить наиболее точные результаты.

Рис. 63.

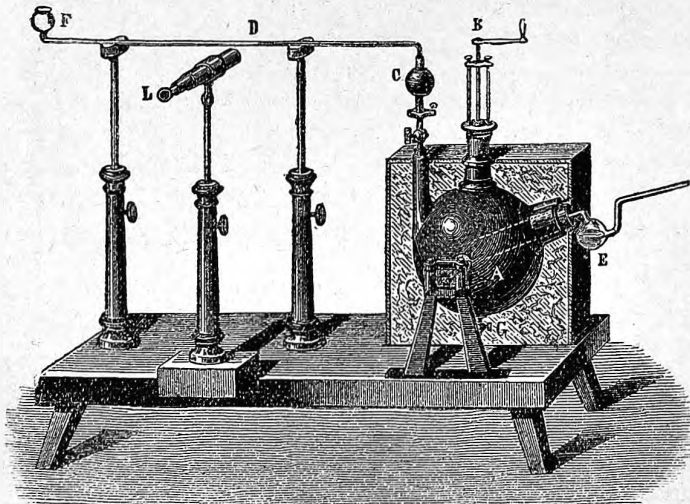


Richter (1912) помещает в большом деревянном ящике сухое, сжатое сено; в нем жестяной сосуд, внутри которого находится стеклянный сосуд, содержащий воду при  $0^{\circ}$  и в ней уже калориметр; крышкой служит сосуд, наполненный льдом.

§ 4. Способ Favre'a и Silbermann'a. Ртутный калориметр названных ученых изображен на рис. 64. Он состоит из большого чугунного или стеклянного сосуда, соединенного со стеклянною трубкою *D*, снабженною делениями и прокалбированною. Сверху находится широкая трубка с поршнем, приводимым в движение при помощи рукоятки *B*. Сбоку входят во внутрь сосуда одна или две металлические трубки *A*, закрытые с внутреннего конца (см. пунктир на рисунке). Весь сосуд должен быть наполнен ртутью, входящей также и в трубку *D*. Трубка *L* служит для отсчитывания делений, против которых останавливается ртуть. При помощи поршня и рукоятки *B* доводят ртуть в начале каждого опыта до некоторого деления трубки *D*, лежащего недалеко от ее начала с правой стороны.

Весь прибор вставляется в ящик и окружается дурными проводниками тепла. Если в одну из боковых трубок *A* ввести тело, которое яв-

Рис. 64.



ляется источником тепла, или которое теплее ртути в *A*, то эта ртуть расширяется, и конец ртутного столбика в *D* перемещается влево на некоторое число делений, которое обозначим через *n*. Необходимо знать число делений *N*, соответствующих одной калории, выделившейся в боковой

трубке  $A$ , в которую обыкновенно наливают немного ртути и затем вставляют в нее стеклянный тонкостенный стаканчик. В последний вводят, как показано на рисунке, конец пипетки, содержащей в  $E$  определенное количество воды, которую нагревают спиртовым лампочкою до кипения. Затем перевертывают пипетку, вращая ее около трубочки, вставленной в калориметр, так чтобы вода влилась в стаканчик  $A$ . Когда она охладится, определяют маленьким термометром ее температуру  $t$ , и число  $n_0$  делений, на которые переместилась ртуть в  $D$ ; если  $p$  вес воды и  $T$  температура кипения, то вода отдала  $p(T - t)$  единиц тепла. Отсюда следует, что одна единица тепла вызывает перемещение ртути в  $D$  на  $N = n_0 : p(T - t)$  делений. Если в другом опыте ртуть в  $D$  переместилась на  $n$  делений, то мы заключаем, что в трубке  $A$  выделилось число  $Q$  единиц тепла, равное

$$Q = \frac{n}{N} = \frac{np(T-t)}{n_0} \dots \dots \dots (10, b)$$

Прибор этот может служить для определения теплоемкости, хотя не всегда удобно определить температуру  $t$ , до которой охладилось тело в  $A$ . Прибор главным образом назначался для измерения количеств  $Q$  тепла, выделяющихся при различных химических процессах. Jamin видоизменил прибор Favre'a и Silbermann'a, придав ему более удобную форму. Калориметр Jamin'a описан в его курсе физики (напр. изд. 3-ье, часть II, 1878 г. стр. 17). Schottky (1909) построил прибор, в котором ртуть заменена пентаном; он дает результаты, точность которых достигает 0,5 до 1%.

§ 5. Способ смещения. Наиболее важным из всех способов определения теплоемкости следует признать способ смещения, так как им наиболее часто пользуются. Этим способом впервые воспользовался Рихман в С.-Петербурге (1750). Сущность его заключается в следующем. Калориметр состоит из металлического цилиндрического сосуда, в который вливается весовое количество  $p$  воды; в воде находятся мешалка и термометр. Испытуемое тело нагревается до определенной температуры  $T$  и затем по возможности быстро погружается в воду калориметра, которая подвергается непрерывному перемешиванию. Пусть  $t$  первоначальная температура воды и  $\Theta$  окончательная температура или, как говорят, температура смеси. Обозначим через  $x_{\Theta}^T$  среднюю теплоемкость тела между  $\Theta^0$  и  $T^0$ , через  $c_i^{\Theta}$  среднюю теплоемкость воды между  $t^0$  и  $\Theta^0$ , через  $c_1, c_2, c_3$  теплоемкости калориметрического сосуда, мешалки и термометра, через  $c'$  теплоемкость корзиночки или сосудика, в котором находится испытуемое тело, если оно порошкообразное или жидкое; если тело твердое, то особой для него оболочки не требуется и, след.,  $c' = 0$ . Далее обозначим через  $q$  то количество тепла, которое потерял калориметр от момента, когда была определена температура  $t$  воды, до момента, когда был сделан отсчет температуры  $\Theta$ , вследствие неодинаковости температур самого калориметра и окружающего воздуха. Приравнявая

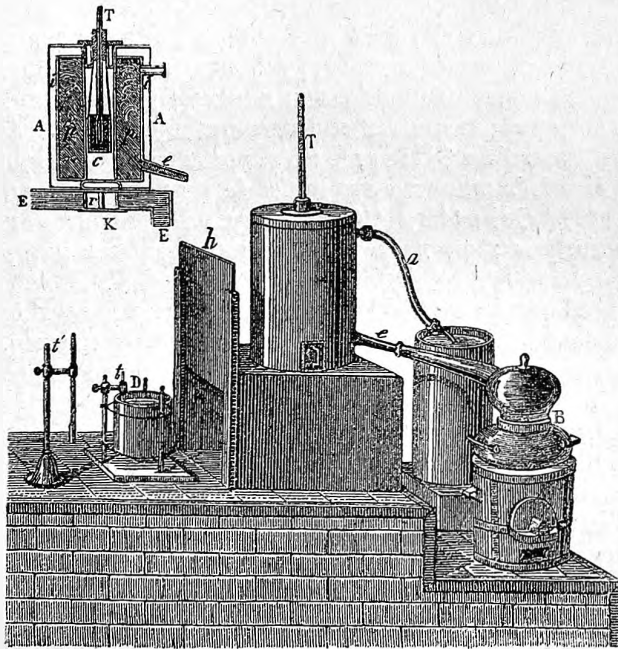
количества тепла, потерянное телом и приобретенное калориметром, получаем равенство

$$\left(x \frac{T}{\Theta} + c'\right) (T - \Theta) = \left(\rho c_t^{\Theta} + c_1 + c_2 + c_3\right) (\Theta - t) + q \dots (11)$$

Отсюда получается средняя теплоемкость тела между  $\Theta^0$  и  $T^0$ . На рис. 65 изображен старый прибор Regnault, состоящий из калориметра  $D$  и аппарата для предварительного нагревания испытуемого тела до температуры  $T$ . Калориметр  $D$  состоит из латунного сосуда, который в приборе Regnault повешен на шнурках между тремя столбиками. В настоящее время пользуются калориметрами, состоящими из нескольких вставленных один в другой латунных сосудов, между которыми остается слой воздуха.

Калориметр  $D$  (рис. 65) отделен от остальной части прибора стенкою  $h$ ,

Рис. 65.

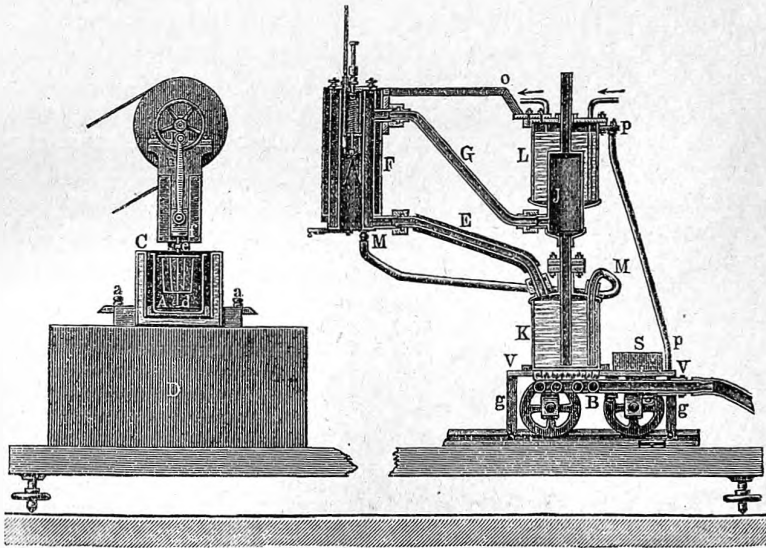


опущенною вниз. Нагревание тела происходит в парах воды, кипящей в перегонном кубе  $B$ , из которого пары по трубке  $e$  проходят в нагревательный аппарат; затем они по трубке  $a$  входят в сосуд с водою. Нагревательный аппарат изображен на отдельном рисунке. Испытуемое тело  $c$  помещается на шнурках в среднем вертикальном канале прибора, в особой оболочке, или без таковой, смотря по роду тела, как было сказано выше. Иногда температура  $T$  тела определяется особым термометром; но ее можно также определить по таблицам температуры кипения воды, зная барометрическое давление. Пары воды заполняют пространство  $pp$ , от-

деленное от внешней оболочки  $AA$  слоем вещества, дурно проводящего теплоту. Когда нагревание испытуемого тела можно считать оконченным, поднимают стенку  $h$ , пододвигают калориметр под нагревательный аппарат, вынимают задвижку  $rk$ , дают телу упасть в калориметр, который быстро вновь отодвигают в сторону, спускают стенку  $h$ , приводят в движение мешалку (она на рис. 65 не изображена) и следят за температурой по термометру  $t$ , погруженному в воду калориметра.

Описанный прибор подвергся многим изменениям. Так, напр., помещают калориметр на особых салазках или рельсах, чтобы удобнее было передвигать его в ту и другую сторону. Снаружи он должен быть тща-

Рис. 66.



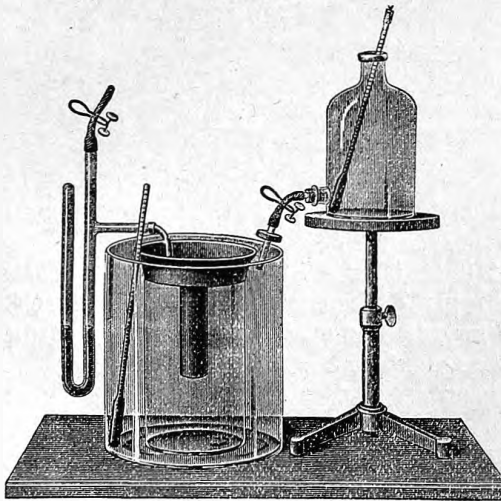
тельно отполирован, чтобы уменьшить потерю тепла лучеиспусканием; полезно позолотить его внешнюю поверхность.

Описанный прибор Regnault (рис. 65) дает возможность нагревать тело только до некоторой температуры  $T$ , близкой к  $100^\circ$ . Для определения средней теплоемкости тел в других температурных пределах, Regnault построил видоизменение этого прибора.

В. Ф. Лугинин построил несколько весьма удобных приборов. Один из них отличается тем, что в нем передвигается не калориметр, а нагреватель. Дальнейшее его видоизменение, описанное в 1896 г., изображено на рис. 66. Этот прибор специально предназначен для определения теплоемкости жидкостей между температурой, близкой к их точке кипения и температурой комнатной. Нагревание происходит в парах различных жидкостей, соответственно подобранных. Калориметр  $A$  (около 200 куб. см.) установлен неподвижно на эбонитовом треугольнике внутри двустенного сосуда  $C$ , наполненного водою.  $D$  деревянный брусок, устано-

вленный на винтовых ножках. Мешалка состоит из горизонтальной пластинки, имеющей форму открытого кольца; она снабжена отверстиями и стержнем, в который вставлен кусок слоновой кости *e*. Около *f* этот стержень легко скрепляется с шатуном *n*, приводимым в движение эксцентриком *l*; небольшой электромагнитный двигатель вращает верхнее колесо. Внутри калориметра находится корзиночка из металлической сетки; в нее падает испытуемое тело, которое таким образом остается в центре калориметра и не мешает движению мешалки. Теплоемкость  $c_4$  этой сетки должна быть прибавлена к многочлену в скобках с правой стороны равенства (11). Подвижной нагреватель установлен на четырех колесах, катящихся по рельсам; стержни *gg* также снабжены колесиками. На круглое отверстие платформы *VV* помещен сосуд *K* с жидкостью, которая подогревается двойной кольцевидною газовой горелкою. Пары проходят по трубке *E* в пространство, окружающее средний канал нагревателя *F* и затем через *G* к холодильнику *J*, откуда жидкость стекает обратно в *K*; через холодильник непрерывно протекает струя воды. Жидкость, образующаяся особенно в начале опыта в *E*, стекает по трубке *M* ко дну сосуда *K*. Трубка *E* и сосуд *F* окружены войлоком и снаружи никкелированной латунью. Стержни *o* и *pp* придают всей системе большую устойчивость. Свинцовый груз *S* служит противовесом. Испытуемое тело помещается в средний канал нагревателя, закрытый сверху и снизу. Нижний конец автоматически и моментально открывается на малую часть секунды раньше падения тела, которое помещается внутри ложко-

Рис. 67.



видных щипцов, соединенных со стержнем, выступающим наружу через верхнее дно среднего канала. Если надавить на верхний конец (кнопку) этого стержня, то щипцы открываются (в таком положении они показаны на рисунке), и тело выпадает; одновременно открывается заслонка, закрывающая нижнее дно.

Твердые тела помещаются непосредственно между щипцами; жидкости помещаются в яйцевидных стеклянных или серебряных оболочках. Температура, до которой нагреваются тела, определяется особым термометром, показанным

на рисунке. В 1901 г. Лугинин ввел новые усовершенствования в своем приборе.

Н. А. Гезехус предложил в 1889 г. новый калориметрический принцип, построив воздушный калориметр. Устройство этого при-

бора следующее: калориметр, содержащий некоторое количество воды, вставлен в резервуар воздушного термометра, снабженного манометром. Нагретое до  $T^{\circ}$  тело погружают в воду калориметра, температура которого  $t^{\circ}$ , и прибавляют тотчас столько холодной воды, чтобы температура смеси осталась равной  $t$ , что и обнаруживается неизменностью показаний манометра. Если  $p$  вес,  $\tau$  температура и  $c$  теплоемкость (при  $t^{\circ}$ ) прибавленной воды, то средняя теплоемкость  $x$  тела получится из равенства  $x(T - t) = pc(t - \tau)$ . Вес воды калориметра и теплоемкости его различных частей знать не нужно. Прибор Н. А. Гезехуса изображен на рис. 67. Waterman усовершенствовал метод Н. А. Гезехуса. Маренин (1908) измерял при помощи этого калориметра теплоемкость некоторых сплавов.

Термометр удобно употреблять с переменным количеством ртути в нижнем резервуаре, построенный по принципу Walferdin'a и Beckmann'a (стр. 43). Весьма важное усовершенствование ввели Jaeger и Steinwehr (1903). Они показали, что точность калориметрических исследований значительно увеличивается, если измерять температуру калориметра при помощи платинового термометра сопротивления (стр. 48), а теплоемкость калориметра тем электрическим способом, который будет рассмотрен ниже. Brown (1917) устроил термометр сопротивления из окиси свинца, пригодный между  $-10^{\circ}$  и  $+120^{\circ}$ . В виду быстрого изменения сопротивления с температурой, он дает возможность измерить температуру с точностью до нескольких тысячных долей градуса. White (1914) предложил измерять температуру калориметра термоэлектрическим способом.

На стр. 156 мы выписали уравнение (11), в которое входят две существенно важные величины  $q$  и  $\Theta$ . О первой величине мы пока ничего не сказали; вторую мы обозначили, как „окончательную“ температуру калориметра. Однако, такой температуры вовсе не существует. В действительности, наблюдается следующее. Когда мы вводим нагретое тело в калориметр, то термометр, опущенный в эту воду, вообще говоря, сперва быстро поднимается, достигает некоторой наивысшей температуры и затем начинает падать. Это падение, сперва неправильное, делается с некоторого момента равномерным. Имея дело с непрерывно меняющейся температурой, мы находимся в затруднении относительно выбора величины  $\Theta$  в уравнении (11), стр. 156. Чтобы выйти из этого затруднения, необходимо следить за температурой  $t$  калориметра, записывая ее через равные промежутки времени, напр., через каждые 10, 20 или 30 сек., смотря по обстоятельствам. Время измерения теплоемкости должно быть, при этом, разделено на три периода. Сперва наблюдаются температуры  $t$  калориметра до погружения в него исследуемого тела; в этом, первом периоде  $t$  меняется равномерно и весьма медленно вследствие существования небольшой разницы между  $t$  и температурой окружающего воздуха, а также вследствие испарения воды. Во втором периоде, который начинается с момента погружения нагретого тела в калориметр,  $t$  сперва быстро растет, достигает максимума и затем умень-



шается; второй период кончается и начинается третий, когда уменьшение  $t$  делается равномерным; ряд записей дает величину этого равномерного падения температуры за третий период. Полученные таким способом три ряда чисел  $t$  дают возможность вычислить ту температуру  $\Theta$ , до которой нагрелся бы калориметр, если бы он был окружен абсолютными непроводниками тепла, и которая дала бы нам уравнение

$$\left(x \frac{T}{\Theta} + c'\right) (T - \Theta) = \left(pc \frac{\Theta}{t} + c_1 + c_2 + c_3\right) (\Theta - t) \quad \dots \quad (12)$$

отличающееся от (11) отсутствием члена  $q$ . Существует несколько способов вычисления величины  $\Theta$  по трем рядам величин  $t$ , но мы этих способов не рассматриваем, так как мы, говоря об экспериментальных методах измерения различных физических величин, вообще ограничиваемся изложением теоретических основ этих методов, не входя в детали практического исполнения данного измерения, за которыми мы всегда отсылаем читателей к существующим специальным руководствам. Весьма употребителен метод вычисления величины  $\Theta$ , известный под названием метода Regnault-Pfaundler'a. Его усовершенствовали Holbein, Wadworth (1897) Бирон (1909), Свентославский (1914) и др.

Метод водяного калориметра усовершенствовали многие ученые, а в последнее время особенно White (1914), который довел точность измерения температур до  $0,0003^\circ$ ; он пользовался термоэлектрическим способом. Точность результатов была им доведена до  $0,01\%$ . Если первоначальная температура тела  $T$  избрана высокой, то для нагревания пользуются электрической печью, которую White рекомендует окружать расплавленным металлом, чтобы увеличить постоянство ее температуры. Magnus (1910) устроил печь так, что простым ее поворачиванием можно заставить нагреваемое тело упасть в калориметр.

Другого рода усовершенствование водяного калориметра представляет калориметр адиабатический, т. е. совсем не теряющий теплоты во внешнее пространство, так что вовсе не приходится прибегать к тем сложным наблюдениям и вычислениям, напр., по методу Regnault-Pfaundler'a, о котором только-что было сказано. Строго говоря, калориметр Гезехуса (стр. 158) может быть причислен к адиабатическим. Затем Holman (1895) придумал метод, при котором совершенно исключается потеря тепла калориметром; с этой целью он предложил окружать калориметр оболочкой, в которой одновременно возбуждалось бы такое же нагревание, какое происходило в калориметре. Однако, Holman никаких опытов не сделал. Независимо от Holman'a практически осуществил эту мысль Richards (1905) со своими сотрудниками (Lamb, Henderson и Forbes) и применил ее при многочисленных калориметрических измерениях. Нагревание оболочки может производиться различными способами, напр., приливанием горячей воды. Лучшим оказывается химический метод: калориметр окружается раствором  $NaNO$ , в который вводится такое количество серной кислоты, чтобы жидкость нагрелась настолько же, как и вода в калориметре. Произ-

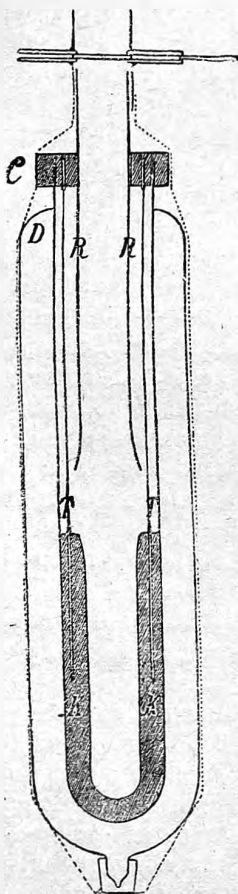
веденные опыты показали, что таким способом получаются вполне постоянные результаты. Дальнейшее усовершенствование ввел Richards (1908, 1913) в работах, произведенных совместно с Rowe. Калориметр находится внутри медного сосуда, содержащего 17,5 литра раствора  $NaHO$ , и покрытого другим сосудом, в котором находятся 6 литров того же раствора. В оба сосуда вливается кислота из особых бюреток и мешалками смешивается со щелочью. О другой важной части прибора мы скажем ниже; точность измерений превышает 0,01%. Свентославский и Пакович (1914) построили адиабатический калориметр, оболочка которого содержала 19 литров керосина, нагреваемого электрическим током; емкость калориметра 3,5 литра.

Мы предполагали до сих пор, что жидкость в калориметре есть вода. Иногда пытались заменить ее ртутью, толуолом или другими жидкостями, однако, без особой выгоды. Но когда хотят определить теплоемкость  $c$  для весьма низких температурных интервалов, то водой пользоваться невозможно. Dewar (1904) первый устроил калориметр, в котором вода была заменена твердой углекислотой (около  $-78^{\circ}$ ), жидким воздухом (около  $-186^{\circ}$ ), или жидким водородом (около  $-252^{\circ}$ ), причем каждое из этих веществ может играть роль „нагревателя“ испытуемого тела, когда в калориметре находится следующее, еще более холодное вещество. Так, напр., для определения теплоемкости тела между  $-186^{\circ}$  и  $-252^{\circ}$ , его помещают сперва в жидкий воздух и затем переносят в калориметр, содержащий жидкий водород. Количество тепла, переданного калориметру, определялось по объему образовавшихся газов и по теплоте испарения вещества в калориметре. В последней работе Dewar (1914) определял  $c$  между температурами кипения жидких  $N_2$  и  $H_2$ ; теплоту испарения водорода он принимал равной 115. Методом Dewar'а пользовались Nordmeyer и Bernoulli (1907) и Barschall (жидкий кислород); возможные ошибки при этом методе доходят до нескольких процентов.

Огромный шаг вперед сделал Nernst (1910), заменивший вещество, нагреваемое в калориметре, медью. В устройстве прибора участвовали Lindemann и Kogef, которые, отчасти отдельно, отчасти вместе с Nernst'ом, произвели ряд измерений теплоемкостей различных тел, главным образом, при низких температурах. Прибор состоит из стеклянного, двустенного сосуда  $D$  (рис. 68, сосуд Dewar'а), из которого выкачан воздух. Во внутреннюю, открытую сверху полость этого сосуда вставлен медный, полый сосуд  $KK$ , масса которого играет роль воды обыкновенного калориметра. Вес меди около 400 гр.; она должна весьма плотно прилегать ко внутренней стенке стеклянного сосуда  $D$ , а потому промежуток между медью и стеклом заполняется сплавом Вуда (глава X). Внутренняя стенка сосуда  $D$  несколько удлинена вверх и закрыта сверху толстою медною пластинкою  $C$ , через которую проходит стеклянная, внизу несколько расширенная трубка  $RR$ , закрытая сверху заслонкой, которая легко выдвигается, при чем трубка сверху открывается; она впоследствии была заменена пробою пробкою.

Весь прибор помещается в сосуд, содержащий, напр., лед или твердую углекислоту, при чем только заслонка находится вне этих веществ, так что  $C$  и  $K$  первоначально находятся при одной температуре  $t$ , напр.,  $0^\circ$  или  $-78^\circ$ . Так как трудно было избежать просачивания во внутрь прибора окружающего его вещества, он весь был окружен тонким листом

Рис. 68.



меди, обозначенным на рис. 68 пунктиром. Испытуемое вещество, доведенное до некоторой начальной температуры  $T$ , опускается через трубку  $RR$  во внутрь сосуда  $K$ , после чего заслонка вновь закрывается. В виду отличной теплопроводности меди происходит нечто в роде „смешения“ испытуемого вещества с медью, т. е. уравнивание их температуры до некоторого значения  $\Theta$ . Изменение  $\pm (\Theta - t)$  температуры меди измеряется десятью  $\Theta$  последовательно соединенными термоэлементами  $TT$  из  $Fe$  — константана. Одни спаи, изолированные тонкими стеклянными трубочками, находятся внутри  $KK$ , другие спаи — внутри меди  $C$ , которая, понятно, сохраняет свою температуру  $t$ . Когда  $T > t$ , напр., когда испытуемое тело предварительно нагревалось, то получалось  $\Theta > t$ ; когда, наоборот, тело сперва охлаждалось до температуры  $T < t$ , то медь  $K$  охлаждалась, и получалось  $\Theta < t$ . Пусть  $p$  вес тела,  $s$  его искомая средняя теплоемкость между  $T^0$  и  $\Theta^0$  и  $C$  теплоемкость всего медного сосуда  $K$ ; тогда равенство  $ps(T - \Theta) = C(\Theta - t)$  дало-бы искомое  $s$ . Однако, нет надобности знать величины  $C$ ; непосредственно наблюдается число  $n$  делений шкалы гальванометра, измеряющего термоэлектрический ток. Для перехода от  $n$  к числу калорий  $C(\Theta - t)$ , переданных меди  $KK$ , достаточно было проделать опыт с веществом, теплоемкость которого известна, а именно с водой, или, при низких температурах со свинцом, теплоемкость которого хорошо изучена. Если величины  $p_0, s_0, T_0, \Theta_0, n_0$  относятся к этому предварительному опыту, то равенство  $p_0 s_0 (T_0 - \Theta_0) = An$  дает искомый множитель  $A$ ; затем равенство  $ps(T - \Theta) = An$  дает

искомое  $s$ . Отклонение  $n$  быстро растет, когда испытуемое тело вводится в калориметр, достигает максимума и затем медленно убывает; искомое отклонение  $n$ , которое получилось бы, если бы во время опыта на медь  $KK$  вовсе не действовало вещество, окружающее калориметр и имеющее температуру  $t$ , должно быть вычислено. Пример такого вычисления приведен, напр., в диссертации Lindemann'a (1911); Нарбут дает весьма подробную теорию и примеры вычисления. Описанным прибором пользовались Brönsted, (1912) Magnus (1913), Hauser и Steger (1913) и Нарбут в своей замечательной работе „О теплоемкости

дигалоидозамещенных бензола“ (Юрьев, 1916). Названные ученые ввели разного рода изменения в устройстве прибора. Так, напр., Magnus увеличил втрое число термоэлементов; Brönsted заменил термоэлементы термометром сопротивления. Нарбут дает весьма подробное описание лично построенного им калориметра, а также способа самого построения и всех его преимуществ и недостатков. При разности температур двух медных масс в  $1^{\circ},2$  скорость изменения этой разности составляла в приборе Nernst'a около  $0,01^{\circ}$  в минуту, в приборе Нарбута  $0,003^{\circ}$ , в приборе Magnus'a только  $0,0008^{\circ}$ . Нарбут весьма подробно описывает также и способ вычисления истинной температуры  $\theta$  по наблюдаемому ряду непрерывно меняющихся отклонений гальванометра, о чем уже было упомянуто выше. Не менее подробно он рассматривает также и разного рода поправки, которые необходимо ввести при работе с этим калориметром; на соответствующие источники погрешностей другими учеными, повидимому, не было обращено внимания.

В заключение заметим, что Fery (1912), Harper (1913), а также Dickinson и Osborne (1915) описали калориметры, в которых также вода заменена металлом.

**§ 6. Способ охлаждения.** Формула, определяющая температуру охлаждающего тела, как функцию времени, будет выведена ниже. Но мы уже теперь можем воспользоваться этою формулою, тем более, что результат, к которому она нас приведет, представляется а priori довольно вероятным и наглядным. Поместим тело, поверхность которого  $s$ , температура  $t_0$  в пространство, температура которого  $\tau$ , и будем считать время  $z$ , начиная от этого момента. Пусть далее  $c$  теплоемкость тела и  $h$  испускательная способность его поверхности, измеряемая количеством тепла, которое с единицы поверхности излучается в единицу времени, когда разность температур тела и окружающего пространства равна  $1^{\circ}$ . Спустя время  $z$  после начала охлаждения тела, температура тела будет равна

$$t = \tau + (t_0 - \tau) e^{-\frac{sh}{c} z} \dots \dots \dots (13)$$

где  $e$  основание натуральных логарифмов. Формула (13) дает  $t = t_0$  при  $z = 0$ , и  $t = \tau$  при  $z = \infty$ . Для другого тела получим то же самое понижение температуры от  $t_0$  до  $t$  в другое время  $z_1$ , определяемое формулою

$$t = \tau + (t_0 - \tau) e^{-\frac{s_1 h_1}{c_1} z_1} \dots \dots \dots (14)$$

где  $s_1$ ,  $h_1$  и  $c_1$  поверхность, испускательная способность и теплоемкость второго тела. Из последних двух формул получается

$$\frac{shz}{c} = \frac{s_1 h_1 z_1}{c_1}, \text{ откуда } \frac{c}{c_1} = \frac{shz}{s_1 h_1 z_1} \dots \dots \dots (15)$$

Если поверхности обоих тел одинаковы по размерам и физическим свойствам, то  $s = s_1$ ,  $h = h_1$ , и тогда получается

$$\frac{c}{c_1} = \frac{z}{z_1}, \dots \dots \dots (16)$$

т. е. теплоемкость тел пропорциональны временам, потребным для одинакового охлаждения тел от  $t_0$  до  $t$ ; этот результат и а priori представляется понятным, так как при одинаковых  $t_0$  и  $t$  теплоемкости  $c$  и  $c_1$  пропорциональны количествам теплоты  $q$  и  $q_1$ , которые тела должны потерять лучеиспусканием.

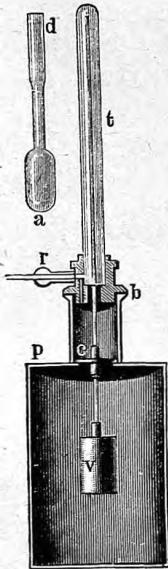
Чтобы сделать  $s = s_1$  и  $h = h_1$  приходится оба тела помещать одно после другого внутри одного и того же тонкостенного металлического или стеклянного сосудика, и в нем наблюдать охлаждение. Если  $\gamma$  теплоемкость сосудика, то вместо  $c$  должно в (13) стоять  $c + \gamma$ , вместо  $c_1$  получим  $c_0 + \gamma$ , так что уравнение (16) принимает вид

$$\frac{c + \gamma}{c_1 + \gamma} = \frac{z}{z_1}, \text{ откуда } c_1 = \frac{z_1}{z} c + \frac{z_1 - z}{z} \gamma \dots \dots \dots (17)$$

Выведенные формулы применимы только к случаю, когда разность  $t_0 - \tau$  не превышает нескольких градусов, напр.,  $4^\circ$ .

Метод охлаждения был предложен в 1796 г. Tobias Mayer'ом; им пользовался, в особенности, Regnault. Прибор Regnault изображен на рис. 69. Испытуемое тело наполняет (в виде порошка) золоченный серебряный цилиндр  $v$ , внутри которого находится резервуар термометра. Цилиндр  $v$  помещается в металлическом, вычерненном внутри цилиндре  $p$ , окруженном во время опыта тающим льдом или водою, имеющею постоянную температуру. При помощи трубки  $r$  выкачивают воздух из сосуда  $p$ , чтобы давление остающегося вполне сухого воздуха не превышало 1 мм. Весь прибор помещается сперва в теплую воду; когда температура в  $v$  установится, вынимают прибор из воды, погружают его в более холодную среду, обыкновенно в тающий лед, и наблюдают понижение температуры через равные промежутки времени. Повторяя тот же опыт с определенным весовым количеством воды в  $v$ , мы будем знать  $c$ , и, след., (17) дает нам  $c_1$ . Для исследования жидкостей можно, вместо сосуда  $v$ , пользоваться стеклянным сосудом  $ad$ , отдельно изображенным на рис. 69.

Рис. 69.



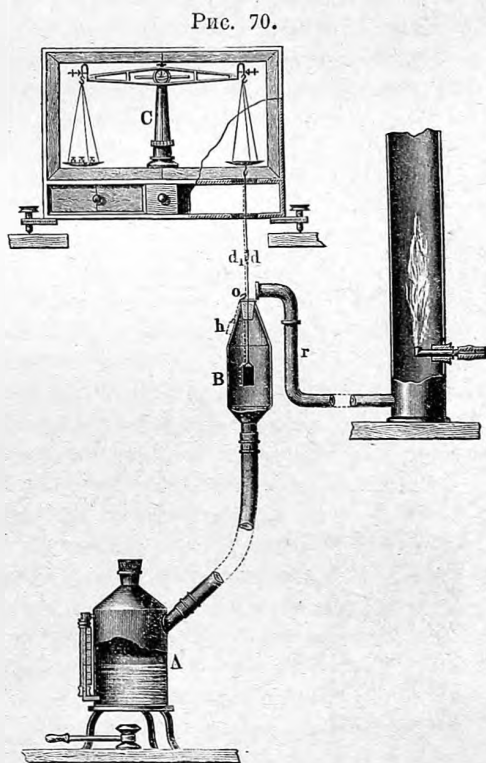
Способ охлаждения, по разным причинам, не дает надежных результатов. Оказывается, что для порошкообразных тел скорость охлаждения зависит от их плотности, т. е. от способа насыпки (с вколачиванием или без него). Далее, термометр показывает температуру центральных частей испытуемого вещества; если оно плохо проводит теплоту, то эта температура может значительно отличаться от температуры поверхности, и тогда наши формулы уже перестают быть точными. Кроме того, необходимо иметь в виду, что потеря тепла охлаждающимся телом происходит не только лучеиспусканием, но и потоками воздуха, вызванными разностью температур между  $v$  и  $p$ , т. е. так называемой конвекцией; кроме того, теплота и непосредственно передается через воздух, обла-

дающий некоторую теплопроводностью. Конвекцию можно уменьшить, разрежая воздух, но теплопроводность его, как мы увидим впоследствии, от разрежения не меняется.

Интересное видоизменение способа охлаждения предложил Тершин; оно применимо к металлическим проволокам. Горизонтально натянутая проволока накаливается электрическим током; грузик, прикрепленный к ее середине, опускаясь, дает возможность определить температуру проволоки. По скорости охлаждения проволоки, наблюдаемого после размыкания тока, можно определить ее теплоемкость. Г-жи Сердобинская и Емельянова определили этим способом теплоемкость платины и золота.

**§ 7. Способ конденсации паров.** Если тело, теплоемкость которого  $c$  и температура  $t$ , ввести в пространство, наполненное насыщенными парами какой-либо жидкости, температура которых  $T > t$ , то часть пара оседет на поверхности тела в жидком состоянии, пока тело не нагреется до температуры  $T$ . Если скрытую теплоту испарения обозначить через  $\lambda$  и вес образовавшейся жидкости через  $p$ , то тело получило  $p\lambda$  единиц тепла, и, след.,  $c(T - t) = p\lambda$ . Зная  $T$ ,  $t$  и  $\lambda$ , можно определить  $c$ , измеряя увеличение  $p$  веса тела при помещении его в парах. На этом основаны паровые калориметры, одновременно предложенные Joly и Bunsen'ом. Дальнейшие видоизменения парового калориметра принадлежат Wirtz'у и Щукареву (в Москве).

Мы опишем паровой калориметр Bunsen'a, изображенный на рис. 70. Пары воды проходят из котла  $A$  через сетку, задерживающую жидкие капельки, в паровую камеру  $B$ ; в верхнюю часть камеры вставлен конус из пемзы с каналом для выхода пара. Сбоку установлена трубка  $r$ , соединенная с вертикальной трубой, в которой горит большое газовое пламя. Происходящая вследствие этого тяга заставляет пары, выходящие из  $B$ , направляться в трубу  $r$ , а не подниматься вверх, что действовало бы вредно на находящиеся сверху весы  $C$ . Испытуемое тело помещается в цилиндр из платиновой сетки; нижняя часть этого цилиндра состоит из платиновой жести, представляя чашечку, в которой



собирается жидкость, осевшая на поверхности тела. Тело привешивается на тонкой платиновой проволоке к чашке чувствительных весов. Определяют его вес  $P_0$  и температуру  $t$ : затем его быстро вводят в камеру  $B$ , уже наполненную насыщенными парами. При помощи гирьки  $h$  и крючечка  $o$  придают телу и проволоке положение, обозначенное пунктиром; при этом проволока касается пемзы, всасывающей капельки воды, могущей осесть на проволоку около верхнего отверстия камеры  $B$ . Через некоторое время снимают гирьку  $h$  и взвешивают тело; это повторяют несколько раз, пока не получится постоянный вес  $P$ ; тогда  $P - P_0 = p$ , т. е. равно весу жидкости, образовавшейся на поверхности тела.

Температуру  $T$  паров определяют по барометрическому давлению; скрытую теплоту испарения  $\lambda$  можно принять равную

$$\lambda = 536,5 + 0,7(100 - T).$$

При определении  $P$  следует ввести поправку вследствие того, что вес  $P_0$  определялся в воздухе, а  $P$  — в парах воды, плотность которых меньше плотности воздуха. Из веса, непосредственно найденного, следует вычесть  $0,000636v$  гр., где  $v$  объем тела в куб. см. Опыт производит сперва с пустым платиновым цилиндром, чтобы определить его теплоемкость, а потом уже с цилиндром, содержащим испытуемое тело. Подробное описание паровых калориметров Joly, Bunsen'a и Wirtz'a и способ ими пользоваться можно найти в лекциях (литографированных) В. Ф. Лугинина. Москва, 1893. Щукарев значительно упростил калориметр Joly.

§ 8. Способ электрического тока; другие способы. Способом электрического тока пользовались, до недавнего времени, исключительно для измерения теплоемкостей жидкостей и только в 1909 г. Eucken построил, по мысли Nernst'a, прибор, пригодный и для тел твердых. Огромное преимущество электрического способа заключается в том, что он дает возможность измерить истинную теплоемкость при определенной температуре, между тем как все выше рассмотренные способы дают среднюю теплоемкость за более или менее широкий промежуток температур.

Электрический способ основан на следующем. Если через проволоку, сопротивление которой равно  $w$  омам, пропустить ток в  $i$  амперов, то в течение одной сек. в ней выделятся  $i^2w$  джоулей тепла, где джоуль эквивалентен  $10^7$  эргам. Принимая теплоемкость воды при  $15^\circ$  равную единице, и  $E_{15} = 4,1842$  джоуля (стр. 147), находим, что джоуль =  $0,23899$  мал. калории. Количество  $q$  тепла, выделяющегося в проволоке, равно, след.

$$q = 0,23899 i^2 w \text{ мал. кал.} = 0,23899 i e \text{ мал. кал.},$$

где  $e$  разность потенциалов у концов проволоки, выраженная в вольтах. Этим выделением тепла можно воспользоваться, чтобы определить теплоемкость жидкостей. В сосуд (калориметр), содержащий испытуемую жидкость, вводят спирально свернутую проволоку, пропускают через нее ток и наблюдают повышение температуры жидкости. За величинами  $i$



и  $w$  или  $e$  необходимо следить во время опыта, ибо  $w$  меняется во время опыта вследствие изменения температуры жидкости. Необходимо принять во внимание, что теплота распределяется между жидкостью (вес  $p$ , теплоемкость  $x$ ), калориметром, мешалкою, термометром и проволокою, и что во время опыта часть теплоты теряется лученспусканием. Если  $s$  сумма теплоемкостей названных тел, кроме самой жидкости,  $t$  начальная,  $T$  окончательная, исправленная температура, то

$$qz = (px + c)(T - t) \dots \dots \dots (18)$$

где  $z$  продолжительность (в секундах) действия тока. Это уравнение дает искомую теплоемкость  $x$  жидкости. Чтобы сравнить теплоемкости двух жидкостей, из которых одна может быть вода, пропускают один и тот же ток последовательно через две одинаковые проволоки, помещенные в двух калориметрах, содержащих испытуемые жидкости и составляющих т. наз. дифференциальный калориметр. Для двух жидкостей имеем

$$\left. \begin{aligned} (px + c)(T - t) &= 0,23899 i^2 wz \\ (p_1 x_1 + c_1)(T_1 - t_1) &= 0,23899 i^2 w_1 z, \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

откуда определяется отношение  $x : x_1$ . Начальные температуры  $t$  и  $t_1$  могут быть и одинаковые. Pfaundler (1869) усовершенствовал этот способ и воспользовался им для сравнения теплоемкостей различных жидкостей с теплоемкостью воды. Впоследствии (1891) он заменил проволоки стеклянными, спирально свернутыми трубками, наполненными ртутью, чтобы избежать боковых ответвлений тока в самой жидкости. Negreano измерял время, в течение которого различные жидкости одинаково нагреваются.

После Pfaundler'a пользовались способом дифференциального калориметра Steinwehr (1900), Rümelin (1907) и Janke (1910, исследование теплоемкости воды).

Абсолютные измерения теплоемкости жидкостей на основании формулы (19) произвел Bose (1906), который окружил калориметр со всех сторон сосудом с водой и такой же сосуд поместил сверху в виде крышки. В последней своей работе он нагревал электрическим током не только исследуемую жидкость калориметра, но и воду в наружном сосуде и в крышке, так чтобы температура во все время опыта везде оставалась одинаковой. Griffiths (1893) и, далее, Schuster и Gannon (1894) также пользовались методом электрического тока при исследованиях теплоемкости воды. Наконец, Heydweiller (1915) устроил калориметр, состоящий из двух вставленных друг в друга сосудов Dewar'a, при чем полость внутреннего имела ширину в 2,4 см., что делает прибор пригодным в случае, когда имеется небольшое количество (15—20 куб. см.) жидкости. Одна и та же проволока служила для нагревания жидкости и для измерения ее температуры; весь прибор вводился в мост Витстона (т. IV). Можно пользоваться также одним сосудом Dewar'a и в нем нагревать жидкость. Этим способом пользовались Battelli (1908), измеряя  $s$  при низких температурах и в особенности W. R. и W. E. Bous-

field (1912) при исследовании зависимости теплоемкости воды от температуры.

Видоизменение метода электрического тока придумали Callendar и Barnes (1902). Жидкость течет с определенной скоростью через тонкую трубку, вдоль оси которой протянута нагревающая проволока; измеряется разность температур жидкости при входе и при выходе из трубки и отсюда, после введения некоторых поправок, легко вычисляется искомая теплоемкость. Dickinson, Mueller и George (1908 и 1910) заставляли жидкость, предварительно охлажденную, течь по медной трубке (длина 2 мм., толщина 6 м.) через калориметр, вода которого нагревалась электрическим током настолько, чтобы ее температура оставалась неизменной и притом равной температуре окружающего пространства. Измерялась температура жидкости при втекании в трубку и при выходе из нее. Этим способом они могли измерить теплоемкость жидкости (раствора  $CaCl_2$ ) между  $-35^\circ$  и  $+20^\circ$ .

Переходим к приборам Nernst'a и Eucken'a, упомянутым на стр. 166; идея принадлежит Nernst'у, первые приборы построил Eucken.

Рис. 71.



Рис. 72.

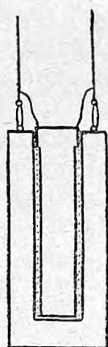
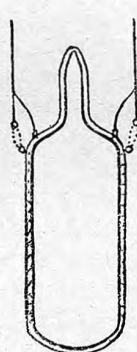


Рис. 73.



Рис. 74.



В этих приборах определяется теплоемкость с твердых тел, по методу электрического тока при любой температуре, которая была им первоначально придана. Общий вид прибора изображен на рис. 71; это стеклянный сосуд, из которого до возможных пределов выкачан воздух и внутри которого висит испытуемое тело  $K$ , изображенное в различных формах и в несколько увеличенном виде в следующих трех рисунках. Когда требуется определить  $c$  для металла, то тело  $K$  состоит из полого цилиндра этого металла (рис. 72); в полость вставлен стержень из того же металла, обвитый платиновой проволокой, служащей для его нагревания и в то же время для измерения его температуры. Изоляция получается тонким листом парафинированной бумаги; узкое пространство между цилиндром и стержнем заполнено парафином. Можно пользоваться и массивным цилиндром, снаружи обвитым проволокой; тем же способом можно определить  $c$  для других хороших проводников тепла (кристаллы).

Для дурных проводников тепла, напр., для порошков, употребляется серебряный стаканчик (рис. 73); проволока намотана на серебряный цилиндр, припаянный к крышке стаканчика и служащий в то же время для ускорения передачи тепла. Внутри стаканчика непременно должен находиться воздух или водород, без чего внутренняя передача тепла чрезвычайно замедляется; поэтому стаканчик должен быть весьма тщательно запаян. Для жидкостей служит стеклянный сосудик (рис. 74), снаружи обмотанный проволокой, которая окружена серебряным листком; остающийся промежуток заполняется парафином. Внутри сосудика вводится испытуемое вещество, а остающееся свободное пространство заполняется водородом.

Весь прибор (рис. 71) предварительно окружается средою, имеющей ту температуру, для которой желают определить теплоемкость данного вещества. Такой средой может служить, напр., вода, хотя бы при комнатной температуре; далее, смесь спирта с твердой  $CO_2$ , жидкий воздух, жидкий водород и т. д. Lindemann и Schwers (1913) устроили прибор, в котором температура измеряется по методу газового термометра. При очень низких температурах этот прибор может иметь существенные преимущества.

На стр. 166 уже было указано, что метод электрического тока может дать истинную теплоемкость при определенной температуре. Это понятно, так как допускаемые нагревания не превышают малого числа градусов.

Gaede (1902) уже пользовался электрическим током для измерения теплоемкости твердых тел; но он не поместил их в пустоту. Lecher (1907) определял  $c$  при высоких температурах, поместив их в электрической печи и нагревая их далее переменным током. Повышение температуры измерялось термоэлементом. Pirani (1912) видоизменил электрический способ для измерения теплоемкостей при высоких температурах.

Кроме рассмотренных, существуют еще несколько способов определения  $c$  для жидкостей; рассмотрим два из них.

1. Способ Andrews'a и Hirn'a. Теплоемкости двух жидкостей могут быть сравнены наблюдением повышений их температур, вызванных одним и тем же количеством теплоты  $q$ . На этом основан способ, предложенный еще в 1845 г. Andrews'ом; им пользовался Hirn при своих определениях теплоемкости воды. Прибор Hirn'a состоял из большого термометровидного сосуда, содержащего воду, заполняющую также часть трубки, на которой проведены две черты. Предварительно нагревают сосуд настолько, чтобы вода в трубке стояла выше верхней черты. Затем дают ему охладиться; в момент, когда конец жидкого столбика доходит до верхней черты, погружают сосуд в испытуемую жидкость, перемешивают ее, вынимают сосуд, когда конец столбика доходит до нижней черты, и определяют повышение температуры испытуемой жидкости. Maignas брал испытуемые жидкости в таких количествах, чтобы повышения их температуры были одинаковые; этим он избавился от необходимости вводить поправку на потерю  $q'$  теплоты лучеиспусканием; все жидкости

получали одинаковое количество теплоты  $q - q'$ . Gumlich и Wiebe (1898), а также Pfaundler (1899) усовершенствовали этот метод. Hartung (1915) видоизменил этот способ, вводя в испытываемую жидкость стеклянный сосудик, содержащий известное количество льда при определенной температуре.

II. Способ Black'a и Thomsen'a. Принцип тот же, как и в предыдущем способе, но одинаковые количества тепла получаются сжиганием определенного количества газа. Thomsen наполнял калориметр примерно литром жидкости и сжигал в его центре одинаковое во всех опытах количество водорода. Коновалов пользовался, как источником тепла, смесью кислоты и воды, а Бирон тщательно разработал этот метод.

На стр. 161 мы описали калориметр Richards'a и Rowe, которые окружили калориметр с испытываемой жидкостью слоями щелочи, к которой подливалась кислота. Теперь мы добавим, что они и внутри калориметра помещали сосуд с щелочью, в который вливалось вполне определенное количество кислоты, так что количество теплоты, возникающей внутри калориметра, было с точностью известно.

Все рассмотренные нами способы определения теплоемкости твердых и жидких тел дают величину  $c_p$  и притом при атмосферном давлении. Величина  $c_p$  при высоких давлениях может быть вычислена по формулам, с которыми мы познакомимся в главе, посвященной термодинамике; мы на них укажем в этой главе. Величина  $c_p$  также может быть вычислена термодинамически; соответствующие формулы и их упрощения мы также рассмотрим ниже, в этой-же главе.

**§ 9. Измерение величины  $c_p$  для газов.** Переходим к рассмотрению методов измерения теплоемкости  $c_p$  газов.

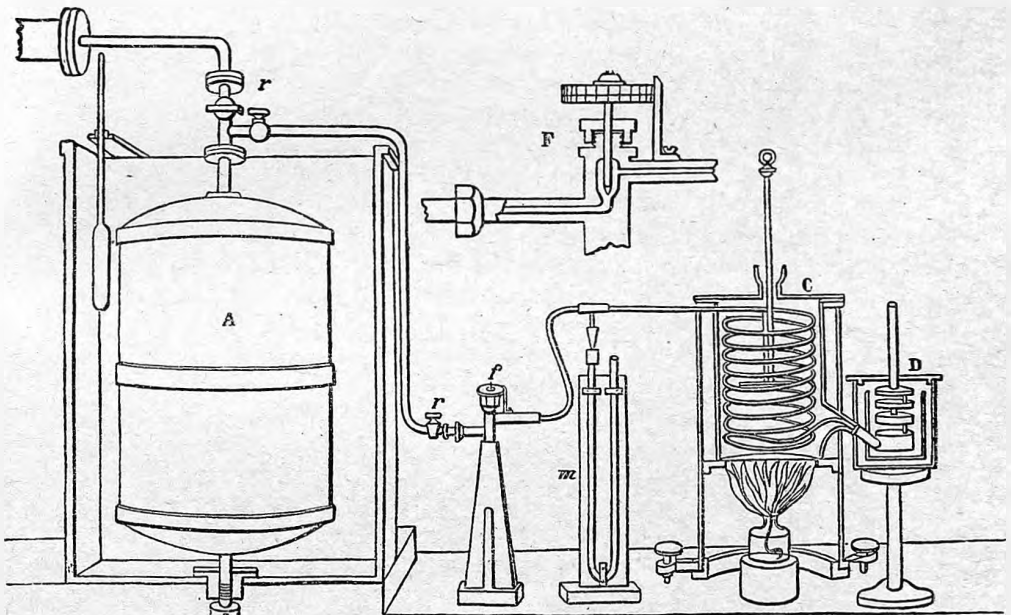
1. Метод течения газа через калориметр. Этим методом произвели Delaroché и Bérard (1812) первое, более точное измерение величины  $c_p$  для различных газов.

В 1862 г. появилась классическая работа Regnault, к которой мы и обращаемся. Прибор, которым пользовался Regnault, изображен на рис. 75. Испытуемый газ находится в большом металлическом резервуаре  $A$ , вместимостью около 35 литров, в сгущенном состоянии. Из  $A$  газ протекал непрерывной струей по трубкам в нагревательный прибор  $C$ , затем в калориметр  $D$ , откуда он свободно выходил в воздух. Резервуар  $A$  помещался в большом сосуде, наполненном водою, температура которой во время опыта оставалась постоянною. Весовое количество  $P$  газа, протекшего через калориметр, определялось по уменьшению давления  $H$  газа в резервуаре  $A$ . С уменьшением давления  $H$  в резервуаре  $A$  должна была бы уменьшиться и скорость течения газа через прибор. Чтобы достигнуть равномерного течения газа во все время опыта, Regnault поместил в  $f$  особый регулирующий приборчик, отдельно изображенный в  $F$ , и кроме того, открытый манометр  $m$ , соединенный с трубкою. Вращая головку винта, можно было более или менее открывать отверстие, через которое проходил газ и тем регулировать давление  $h$ , которое газ имел

до вступления в нагреватель *C* и избыток которого над атмосферным давлением измерялся манометром *m*; показания последнего должны были сохраняться постоянными во время опыта.

В нагревателе *C* газ проходил через змеевик. Regnault убедился непосредственными опытами, что газ, пройдя змеевик, вполне принимал температуру окружающей его жидкости, служащей для его нагревания. Сосуд *C* содержал масло, подогреваемое снизу и непрерывно перемешиваемое круглою мешалкою. Термометром, не показанным на рисунке, определялась температура *T* масла, а след., и газа. Из *C* газ проходил по трубке через вертикальную стенку, также не показанную на рисунке,

Рис. 75.



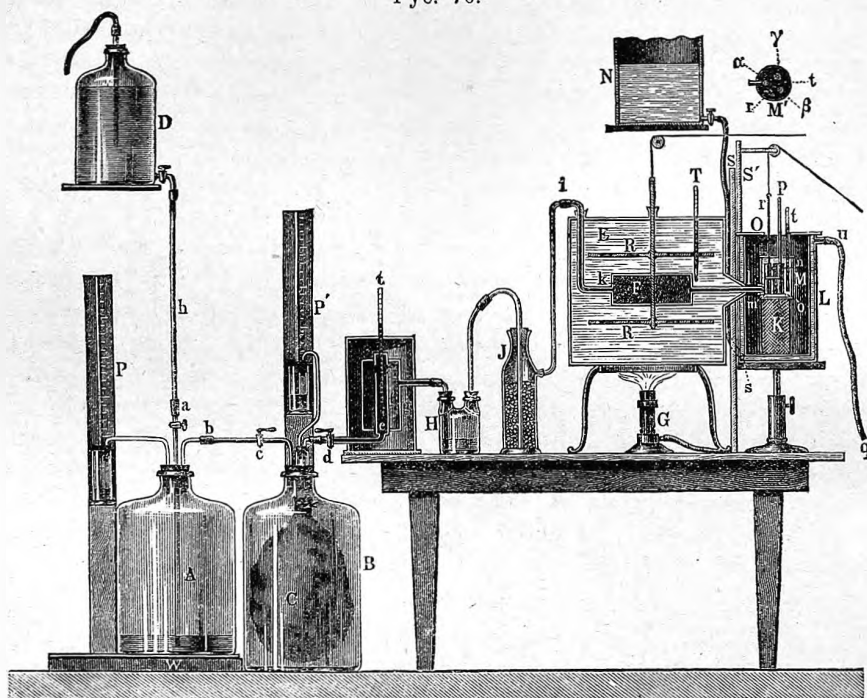
в калориметр *D*. Последний содержал четыре круглых, плоских металлических сосуда, соединенных между собою вертикальными трубками. Спиральные перегородки превращали каждый из четырех сосудов в спиральный канал; пройдя через эти сосуды, т. е. по всем оборотам четырех каналов, газ вполне принимал температуру воды, налитой в калориметр, содержащий еще мешалку и термометр. Масло в *C* нагревалось до  $100^{\circ}$  или до  $200^{\circ}$ ; для определения теплоемкости при низких температурах, Regnault заменял масло охлаждающей смесью, температура которой равнялась  $-30^{\circ}$ .

Маленький манометр *m* служил для опытов при давлении, близком к атмосферному. Чтобы измерить  $c_p$  при больших давлениях *p*, Regnault доводил давление в резервуаре *A* до 10 атм., заменял *m* большим ртутным манометром и помещал капиллярную трубку на конце трубки, вы-

ступающей из калориметра. Таким образом, он доводил давление  $p$  газа, протекающего через прибор, до 4-х атмосфер, и это давление оставалось постоянным в  $C$  и  $D$ , так как переход давления газа к атмосферному совершался только внутри и около отверстия капиллярной трубки, через которую газ вытекал.

При вычислении теплоемкости  $c_p$  необходимо принять во внимание, что калориметр во время самого опыта теряет теплоту вследствие луче-

Рис. 76.



испускания и приобретает теплоту вследствие теплопроводности тех частей, которыми он соединен с нагревателем  $C$ .

В 1876 г. появилась работа Е. Wiedemann'a, которому удалось определить  $c_p$  для различных газов и при различных температурах, пользуясь прибором весьма небольших размеров. Существенным представляется в этом приборе нагревание и охлаждение газа не в длинных змеевиках, но в небольших, сравнительно, сосудах, наполненных медными или серебряными стружками; при этом газ соприкасается с огромною поверхностью, служащею для его нагревания или охлаждения. Прибор Е. Wiedemann'a изображен на рис. 76. Газ находится в каучуковом пузыре  $C$ , из которого он вытесняется по способу, которым пользовались Dela Roche и Bérard: вода льется из  $D$  в  $A$ , при чем воздух переходит из  $A$  в  $B$  и вытесняет газ из  $C$ . Водяные манометры  $P$  и  $P'$  определяют давление в  $A$  и  $B$ . Количество газа, вытекшего из  $C$ , определяется по весу воды, перешедшей в

*A*, по показаниям манометров *P* и *P'*, и по температуре газа, которая измеряется в приборе *efg* термометром *t*. Газ проходит через стеклянку *H*, содержащую серную кислоту или ртуть, для того, чтобы можно было удобно следить за скоростью течения газа, и затем сосуд *J*, наполненный стеклянными шариками, для удержания кислоты на случай, если бы следы ее примешались в *H* к газу. Далее, газ проходит через нагреватель *F*, состоящий из медной трубки длиною в 11 см. и шириною в 4 см., наполненной медными стружками; она окружена водою или расплавленным парафином; *R* мешалка, *T* термометр. Из нагревателя газ вступает в крошечный серебряный калориметр *M*, установленный на цилиндре *R* из проволоочной сетки, находящемся внутри сосуда *L*, между двойными стенками которого протекает вода из *N* по направлению *Nssug*. Высота калориметра 5,5 см., ширина 4,2 см., толщина серебряной стенки 0,35 мм.; калориметр содержит всего 60 гр. воды. На рисунке *M'* показано поперечное сечение калориметра. В нем находится маленькая мешалка *r* и три серебряных вертикальных цилиндрика *α*, *β* и *γ*; они наполнены серебряными стружками. Газ вступает снизу в цилиндр *α*, затем сверху в *β*, снизу в *γ* и, наконец, через трубку *p* выходит наружу.

Измерения Regnault относятся к температурам от  $-30^{\circ}$  до  $+270^{\circ}$ ; их точность доходит до 1%. Опыты Wiedemann'a доходили до  $+200^{\circ}$  и обладали примерно тою же степенью точности. Метод течения газа через калориметр имеет тот недостаток, что опыт продолжается очень долго, вследствие чего поправки на приток и потерю тепла от теплопроводности и лучеиспускания играют очень большую роль. Необходимо обратить внимание и на то, что, если калориметр во время опыта нагревается от  $t^{\circ}$  до  $\Theta^{\circ}$ , то первые порции газа охлаждаются в нем от первоначальной температуры  $T^{\circ}$  до  $t^{\circ}$ , а последние — до  $\Theta^{\circ}$ ; можно принять, что при равномерном течении весь газ охладился от  $T^{\circ}$  до  $\frac{1}{2}(t + \Theta)^{\circ}$ .

Более высоких температур достигли Holborn и Austin (1905, до  $800^{\circ}$ ) и Holborn и Henning (1905, 1907), которые дошли до температуры в  $1400^{\circ}$ , измеряя  $c_p$  для  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  (пары). Испытуемый газ течет сперва через электрическую печь, в которой происходит предварительное подогревание газа и затем через главный нагреватель, состоящий из двух концентрических платиновых трубок, нагреваемых электрическим током. Отсюда газ вступает в серебряный калориметр, содержащий 2,5 литра парафинового масла; его внутреннее устройство такое же, как в приборе Wiedemann'a. Из калориметра газ переходит в прибор, служащий для измерения количества протекшего газа и устроенный также наподобие соответствующей части (каучуковый мешок) установки Wiedemann'a, в которой она, однако, расположена до входа газа в нагреватель. Температуры во всех частях измеряются термоэлементами. Температура калориметра увеличивается более, чем на  $100^{\circ}$ ; при опытах с водяными парами его первоначальная температура должна быть выше  $100^{\circ}$ .

Изложенный здесь метод дает среднюю теплоемкость газа между двумя, вообще далекими друг от друга температурами. Nernst (1910)



и Thibaut (1910) построили прибор, дающий возможность определить истинную теплоемкость газа при заданной высокой температуре. Их прибор состоит из вертикально поставленной электрической печи, внутри которой расположен нагреватель и над ним калориметр, оба серебряные. Нагреватель соединен серебряной трубочкой с внешним воздухом, вследствие чего его температура немного ниже температуры калориметра. Когда газ протекает через нагреватель и через калориметр, то температура последнего несколько понижается, что и дает возможность определить теплоемкость газа при температуре печи. И здесь все температуры измеряются термоэлементами.

II. Электрический метод. На стр. 168 мы познакомились с методом Callendar'a нагревания жидкости электрическим током. Этим методом определяли  $c_p$  для газов сперва Swann (1909) и затем Scheel и Heuse (1913) с усовершенствованным прибором, в котором они измеряли  $c_p$  при низких температурах (между  $0^\circ$  и  $-180^\circ$ ). Газ протекает через сложную систему трубок, в которой он сперва доводится до определенной начальной температуры, напр., жидким кислородом, и затем протекает через трубку, в которой он нагревается током, проходящим через константановую проволоку, намотанную на стеклянную трубку. Два платиновых термометра сопротивления измеряют температуру газа до и после нагревания. Таким способом были определены истинные теплоемкости  $c_p$  различных газов при температурах около  $+20^\circ$ ,  $-76^\circ$  и  $-180^\circ$ . Для опытов с гелием был устроен прибор с круговым течением одного и того-же количества газа. О других работах, произведенных по электрическому методу, будет упомянуто ниже.

III. Определение  $c_p$  при высоких давлениях. Мы выделяем сюда относящиеся работы, хотя, по существу, методы совпадали с предыдущими двумя. Об опытах Regnault, который доходил до давления в 12 атм., уже было сказано на стр. 171. Затем Lussana (1894—1897) измерял  $c_p$  при давлениях до 106 атм. и при температурах от  $10^\circ$  до  $210^\circ$ ; он пользовался методом I. Два железных цилиндра *A* и *B* (длина 50 см., ширина 40 см.) соединены снизу спиральной стальной трубкой; цилиндр *A* неподвижен, цилиндр *B* может быть перемещен в вертикальном направлении и установлен ниже или выше *B*. В цилиндрах находится столько ртути, что при верхнем положении *B*, весь цилиндр *A* и соединительная трубка были наполнены ртутью, покрывающей также и дно цилиндра *B*, который при этом наполнен испытуемым газом при избранном давлении. Если медленно опускать сосуд *B*, то ртуть перетекает в него из *A* и гонит газ сперва через нагреватель и затем через калориметр в сосуд *A*. Краны, помещенные в надлежащих местах, дают затем возможность, поднимая сосуд *B*, перегнать весь газ непосредственно из *A* в *B*, минуя нагреватель и калориметр, после чего весь опыт может быть повторен сколько угодно раз.

Knoblauch и Jakob (1906), а затем Knoblauch и г-жа Mollier (1911) определяли  $c_p$  для водяного пара при высоких давлениях. Пары идут из котла в прибор, в котором они освобождаются от водяных капелек,

и затем в другой прибор, подогреваемый бунзеновской горелкой и служащий для окончательной их высушки. Затем пары переходят в нагреватель, в котором они получают измеряемое количество электрической энергии (стр. 166), вследствие чего их температура повышается на также измеряемую величину. Наконец, пары вступают в охладитель, где они сгущаются в воду, которая взвешивается и, таким образом, определяется количество паров, прошедших через весь прибор. Повышение температуры паров в нагревателе небольшое, так что и здесь получается истинная теплоемкость при определенной температуре. Температуры измерялись термоэлементами. Давление паров менялось в различных опытах от 2 до 8 атм., а их температура от 120° до 550°.

Замечательное исследование средней теплоемкости  $c_p$  воздуха между 18° и 100°, и при давлениях от 1 до 200 атм. произвели Holborn и Jakob (1914). Они также пользовались методом Callendar'a. Сжатый воздух вступал в калориметр, сделанный из никкелевой трубы (длина 45 см., ширина 9 см., толщина стенок 0.5 см.), внутри которой она подвергалась нагреванию электрическим током; температура при входе и при выходе газа измерялась платиновыми термометрами сопротивления. Вся труба обмывалась потоком масла, чтобы получить равномерную на ее поверхности температуру. Калориметр окружен слоем воздуха толщиной в 1,5 см. и далее полым жестяным сосудом, через который проходил водяной пар при температуре около 100°. При той же температуре находился и калориметр, в который воздух вступал при температуре 18° и выходил при 100°, так что средняя температура равнялась 58°.

Из вышеизложенного видно, что существует только два главных способа непосредственного определения  $c_p$  для газов: в первом мы имеем отдельные нагреватель и калориметр, во-втором один калориметр, в котором газ нагревается электрическим током. Кроме этих двух, можно еще указать на способ Richarz'a, которым воспользовался Oehme (1908). Он заключается в измерении малых изменений температуры газа, перемещаемого вверх или вниз и подвергаемого при этом адиабатическому изменению состояния.

IV. Способ вычисления  $c_p$ . Если известна величина  $\gamma = c_p : c_v$  и связь между  $c_p$  и  $c_v$ , то  $c_p$  может быть вычислено. Так, для идеальных газов  $c_p - c_v = AR$ . В этом случае  $c_p$  вычисляется по формуле:

$$c_p = \frac{\gamma AR}{\gamma - 1} \dots \dots \dots (23)$$

Заметим, что в т. I величина  $c_p : c_v$  обозначалась буквой  $k$ , которая в нижеследующем будет иметь другое значение.

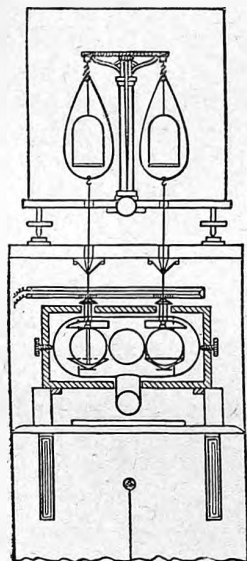
§ 10. Измерение величины  $c_v$  для газов. Для определения величины  $c_v$  также существует несколько способов, которые могут быть разделены на две группы.

I. Способы непосредственного определения величины  $c_v$ .

1. Способ Joly. На стр. 165 мы изложили принцип парового калориметра и описали прибор Bunsen'a. Пользуясь тем же принципом,

Joly построил дифференциальный паровой калориметр, при помощи которого он измерял теплоемкость  $c_v$  газов, определяя количество тепла, потребного для их нагревания, когда они находятся в замкнутом со всех сторон пространстве, а именно внутри полого металлического шара. Прибор Joly изображен на рис. 77. К коромыслу весьма чувствительных

Рис. 77.



весов привешены два тонкостенных медных шара емкостью каждый около 158 куб. см. и весом в 92,2 гр. Их теплоемкости сделаны совершенно равными при помощи маленьких кусочков меди, прибавленных к тому из них, теплоемкость, которого сперва оказалась меньшею. В один из шаров накачивался газ до давления в 27 м. ртутного столба; из другого шара выкачивался воздух, или он наполнялся газом при нормальном давлении. Оба шара вводились в паровую камеру и затем на весах определялась разность  $p$  весовых количеств воды, осевших на шарах. Эта разность отдала свою скрытую теплоту  $p\lambda$  на нагревание газа, ибо для нагревания шара и других придаточных частей требуются одинаковые количества теплоты с той и другой стороны. Если  $t$  первоначальная температура шаров,  $T$  температура пара и  $q$  разность весовых количеств газа, содержащихся в двух шарах, то имеем, см. стр. 165,  $qc_v(T - t) = p\lambda$ , откуда и получается искомая теплоемкость  $c_v$ .

2. Способ электрического тока. Газ, находящийся в замкнутом пространстве, нагревается электрическим током, при чем он получает количество тепла, которое может быть точно измерено (стр. 166). Этот способ впервые предложил Richarz (1909); Voller (1908) нагревал газ весьма кратковременным током, чтобы совершенно избежать потери тепла, и измерял увеличение давления газа.

Eucken (1912), определяя  $c_v$  для водорода, при низких температурах воспользовался им же разработанным методом Nernst'a, описанным на стр. 168. Сжатый газ находился в стальном цилиндрическом сосуде (объем 39 куб. см., толщина стенок 0,5 мм., вес 40 гр.); количество газа в нем доходило до 0,26 гр.-молекулы, что соответствует давлению примерно в 150 атм. Для наполнения сосуда служила нейзильберовая капиллярная трубка. Для нагревания имела тонкая платиновая проволока (около 500 ом), для измерения сопротивления — платиновая проволока. Стальной сосуд висел внутри стеклянного сосуда, из которого по возможности выкачан воздух. Обе проволоки намотаны снаружи на стальной прибор, который при некоторых опытах обертывался тонким листовым серебром, вычерненным с внутренней стороны. Весь прибор погружался в среду избранной температуры, от  $35^\circ K$  ( $-238^\circ C$ , жидкий водород) до  $273^\circ K$  ( $0^\circ C$ ). Повышение температуры, вызванное определенным количеством тепла, определялось сперва для пустого стального сосуда, а

затем для сосуда, наполненного газом. Таким образом получались истинные теплоемкости  $c_v$  газа при различных температурах.

3. Способ взрыва (способ Mallard'a и Le Chatelier). В достаточно крепком сосуде (бомба) помещается определенное количество взрывчатой смеси двух газов, напр.,  $H_2$  и  $O_2$ , при чем составные части должны соответствовать их полному соединению. К ней примешивается известное количество испытуемого газа, который не должен принимать участия в реакции, происходящей при взрыве. Смесь взрывается, напр., электрической искрой, при чем выделяется точно известное количество тепла и возникает высокое давление, которое в малую долю секунды (0,008 сек. в опытах Pier'a) достигает максимального значения  $P$  и затем начинает падать. Зная  $P$ , можно вычислить наибольшую температуру  $T$ , до которой вся смесь нагрелась, а отсюда уже не трудно вычислить среднюю теплоемкость примешанного газа между его первоначальной температурой  $t$  и наивысшей  $T$ , полагая, что до момента давления  $P$  теплота вовсе не перешла к стенкам сосуда. Весь вопрос в измерении максимального давления  $P$ .

Первые измерения величины  $c_v$  по этому способу делали Mallard и Le Chatelier (1884), которые пользовались манометром Bourdon'a (т. I) для измерения  $P$ . Впрочем, еще раньше, Bunsen (1867), а затем Vieille (1883) и Berthelot и Vieille (1882, 1885) измеряли максимальное давление  $P$  при взрывах, но не имея в виду определения величины  $c_v$ . Затем Langen (1903) измерял  $P$  при помощи пружинного индикатора. Недостаток такого индикатора, а также манометра Бурдона заключается в том, что оба прибора недостаточно быстро следят за изменением давления и, кроме того, в том, что в них возбуждаются колебания. До замечательного совершенства довел этот метод Pier (1908—1910). Его прибор состоит из стального толстостенного шара, вместимость которого равна 35 литрам; он помещается в сосуде с водой определенной температуры и наполняется газовой смесью. С одной стороны входит в него проволока, конец которой находится в центре шара. Если соединить эту проволоку и стенку шара с индукционной катушкой, то получается искра, которая и вызывает взрыв. На противоположной стороне шар имеет отверстие, в которое вставлена стальная пластинка (диаметр 5 см., толщина 0,1 мм.) с гофрированной, т. е. волнообразно изогнутой поверхностью (как в анероиде Бурдона, т. I). На расстоянии половины радиуса от центра припаян к ней прямоугольно изогнутый латунный стерженец, к которому приделано зеркальце. Луч света отражается от зеркальца и падает на светочувствительную бумагу, покрывающую поверхность цилиндра, вращающегося со скоростью двух оборотов в секунду. После проявления, получается кривая, дающая величину давления, как функцию времени. Она весьма круто подымается и, образуя резкий острый угол, затем плавно спускается, не обнаруживая никаких колебаний пластинки. При давлении в 1 кгр. на кв. см. середина пластинки выдвигалась на 0,1 мм., при чем точка падения луча на поверхность смещалась на 1,1 см. Давление  $P$  в опытах Pier'a было порядка 5 атмосфер; температура доходила до 2100° C, но

могла быть доведена до 3000° К. Дальнейшие усовершенствования ввели Wrede (1909) и в особенности Bjerrum (1912), который внес поправки на неизбежную потерю тепла.

II. Способы косвенного определения величины  $c_p$ . Непосредственное определение теплоемкости  $c_v$  для газов представляет, как видно из вышеизложенного, большие экспериментальные трудности. Обычно определяют поэтому  $c_v$  косвенным путем, а именно, вычислением, когда, по крайней мере, известна теплоемкость  $c_p$ . Здесь имеются два пути.

1. Мы увидим, что термодинамика дает возможность вычислить разность  $c_p - c_v$ , когда известно уравнение состояния газа, связывающее величины  $v$ ,  $p$  и  $T$ . Для идеального газа получается известное нам равенство  $c_p - c_v = AR$  (стр. 13 и 14), где  $A$  термический коэффициент работы, а  $R$  газовая постоянная, отнесенная к единице массы газа. Для реальных газов можно исходить из уравнения Van-der-Waals'a (стр. 121), или из одного из других уравнений, с которыми мы познакомимся впоследствии. Уравнение Van-der-Waals'a дает в первом приближении

$$c_p - c_v = AR \left\{ 1 + \frac{2a}{v^2 p} - \frac{b}{v} \right\} \dots \dots \dots (21)$$

Отсюда получается  $c_v$  если  $a$  и  $b$  известны. Разность  $c_p - c_v$  в этом случае зависит от состояния газа, т. е., напр., от  $v$  и  $p$ .

2. В следующем параграфе мы познакомимся с методами непосредственного определения величины  $\gamma = c_p : c_v$ . Когда  $c_p$  и  $\gamma$  определены экспериментально, то  $c_v$  получается по формуле

$$c_v = \frac{c_p}{\gamma} \dots \dots \dots (22)$$

Если известна связь между  $c_p$  и  $c_v$ , то  $c_v$  может быть вычислено по данному  $\gamma$ . Но этот способ не может дать хороших результатов, как видно из следующего примера. Положим, что  $c_p - c_v = AR$ ; тогда (22) дает

$$c_v = \frac{AR}{\gamma - 1} \dots \dots \dots (23)$$

Ясно, что всякая относительная погрешность в определении  $\gamma$  должна дать в несколько раз большую относительную погрешность численного значения величины  $c_v$ ; эта погрешность тем больше, чем меньше  $\gamma - 1$ .

§ 11. Опытное определение величины  $\gamma = c_p : c_v$ . Рассмотрим главнейшие способы определения величины  $\gamma$ .

I. Способ Clement и Desormes'a. Вообразим некоторое количество газа при первоначальном объеме  $v_0$ , давлении  $p_0$  и абсолютной температуре  $T_0$ . Изменим внезапно объем газа так, чтобы переход его в новое состояние, определяемое величинами  $v$ ,  $p$  и  $T$ , мог считаться адиабатическим. Затем доведем газ до первоначальной температуры  $T_0$ , нагревая или охлаждая его при постоянном объеме  $v$ . Мы имеем, таким образом, три состояния газа

I	$v_0$	$p_0$	$T_0$	}	Переход адиабатический.
II	$v$	$p$	$T$		
III	$v$	$p_1$	$T_0$	}	Переход при пост. об'еме.

Новое давление в третьем состоянии обозначено через  $p_1$ . Наблюдая три давления  $p_0$ ,  $p$  и  $p_1$ , можно вычислить  $\gamma$ . При этом следует отличать два случая, смотря по тому, произвели ли мы адиабатическое сжатие или расширение. В первом случае  $v < v_0$ , след.,  $p > p_0$  и  $p_1 > p_0$ , ибо в I и III температуры одинаковы; далее  $T > T_0$ , ибо при сжатии газ нагревается; поэтому  $p_1 < p$ . Полагая в этом случае  $p_0 = p - h$  и  $p_1 = p - h_1$ , имеем такую схему:

A. Газ был подвергнут сжатию:

I	$v_0$	$p_0 = p - h$	$T_0$	}	. . . . . (24)
II	$v$	$p$	$T$		
III	$v$	$p_1 = p - h_1$	$T_0$		

Неравенство  $h < h_1$  следует из  $p_0 < p_1$ , т. е.  $p - h < p - h_1$ .

B. Газ был подвергнут расширению. Легко сообразить, что мы теперь имеем такую схему:

I	$v_0$	$p_0 = p + h$	$T_0$	}	. . . . . (25)
II	$v$	$p$	$T$		
III	$v$	$p_1 = p + h_1$	$T_0$		

Переход I — II адиабатический; след., по формуле Poisson'a,  $p_0 v_0^\gamma = p v^\gamma$ . Состояния I и III характеризуются одинаковой температурой  $T_0$ , след., по формуле Бойля,  $p_0 v_0 = p_1 v$ . Эти два равенства дают

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^\gamma = \frac{p}{p_0} \text{ и } \frac{v_0}{v} = \frac{p_1}{p},$$

откуда

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^\gamma,$$

и, след.,

$$\gamma = \frac{\lg \frac{p}{p_0}}{\lg \frac{p_1}{p_0}} = \frac{\lg p - \lg p_0}{\lg p_1 - \lg p_0} \dots \dots \dots (26)$$

Формула (26) и есть вполне точная формула для вычисления  $\gamma$ .

Упрощая (26), мы отличим случаи (A) и (B), на которые было указано выше.

A. Случай сжатия:  $p_0 = p - h$ ,  $p_1 = p - h_1$ , след.  $p = p_0 + h$ ,  $v_1 = p_0 + h - h_1$ ; отсюда имеем

$$\gamma = \frac{\lg \frac{p_0 + h}{p_0}}{\lg \frac{p_0 + h - h_1}{p_0}} = \frac{\lg \left(1 + \frac{h}{p_0}\right)}{\lg \left(1 + \frac{h - h_1}{p_0}\right)}.$$

Разлагая логарифмы в ряд и останавливаясь на первых членах, получаем  $k = \frac{h}{p_0} : \frac{h-h_1}{p_0}$ , или

$$\gamma = \frac{h}{h-h_1} \dots \dots \dots (27)$$

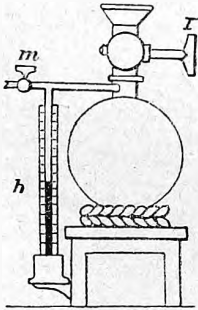
В. Случай расширения:  $p_0 = p + h$ ,  $p_1 = p + h_1$ ; след.  $p = p_0 - h$ ,  $p_1 = p_0 + h_1 - h$ .

Аналогично предыдущему выводу найдем

$$\gamma = \frac{h}{h_1 - h} \dots \dots \dots (27, a)$$

Прибор Clement и Desormes'a, в котором приблизительно происходят два изменения состояния газа, указанные в схеме (24), стр. 179, так что  $\gamma$  может быть вычислено простой по формуле (27), изображен на рис. 78.

Рис. 78.



Он состоит из большого шаровидного, стеклянного сосуда, снабженного горлышком с металлической оправой. Краны  $r$  и  $m$  дают возможность соединять шар с внешним воздухом. Сбоку находится манометр. Закрыв кран  $r$ , вытягивают через  $m$  немного воздуха из шара, вследствие чего в манометре поднимается водяной столб высотой  $h$ . Теперь воздух обладает объемом  $v_0$ , равным емкости шара, температурой  $T_0$  окружающего пространства и давлением  $p_0 = p - h$ , где  $p$  барометрическое давление, выраженное высотой водяного столба.

Впрочем,  $p$  не входит в окончательную формулу, из которой видно, что  $h$  и  $h_1$  могут быть измерены в произвольных единицах. Затем открывают кран  $r$ ; внешний воздух устремляется во внутрь шара, вследствие чего находящийся в нем воздух сожмется до меньшего объема  $v$ , а температура возрастает до  $T$ , когда давление внутри шара делается равным барометрическому  $p$ , т. е. когда вода в трубке манометра будет иметь высоту нуль. В этот момент закрывают кран  $r$ . Наконец, воздух охлаждается до первоначальной температуры  $T_0$ , без изменения объема  $v$ ; давление делается равным  $p_1 = p - h_1$ , где  $h_1$  вновь указывается манометром.

Изложенный способ по разным причинам не может дать точных результатов. Сжатие не происходит вполне адиабатично, и газ успеваеет потерять некоторое количество тепла до момента закрытия крана  $r$ . Вследствие этого в шар входит больше воздуха, чем бы следовало, и  $p_1 = p - h_1$  получается слишком большим,  $h_1$  слишком малым, а потому и  $k$  слишком малым. Далее, формула (27), как мы видели, приближенная: оказывается, что она также дает слишком малое  $k$ . Наконец, весьма трудно уловить момент, когда давление внутри шара равно барометрическому  $p$ . Воздух, врываясь во внутрь шара, доводит давление до величины, которая больше  $p$ ; вследствие этого начинается обратное движение воздуха и вообще целый ряд колебаний давления.

Kohlrausch и Roentgen измеряли постепенно меняющееся в сосуде давление, при помощи прибора, основанного на принципе металли-



ческого барометра; Roentgen следил за показаниями этого прибора, снабженного зеркальцем, при помощи трубы и шкалы. Видоизменение этого способа представляют опыты Raquet, который сжимал воздух ртутью, внезапно вступающей в сосуд.

II. Способ Assmann'a и P. Mueller'a. Представим себе U-образную трубку, оба колена которой содержат ртуть; заставим ртуть совершать малые колебания внутри неподвижно установленной трубки, и пусть  $T$  время колебания. Если на обе ветви трубки насадить полые стеклянные шары, открытые снизу, так что воздух над ртутью и воздух в соответствующем шаре составит замкнутое целое, то время колебания ртути будет иное, ибо колебание будет сопровождаться попеременным сжатием и разрежением каждой из двух масс воздуха, находящихся над ртутью. Обозначим новое время колебания через  $T_1$ . Допуская адиабатичность сжатий и разрежений воздуха, можно доказать, что

$$\gamma = \left( \frac{T^2}{T_1^2} - 1 \right) \frac{v}{pq},$$

где  $v$  объем газа в каждой из ветвей,  $p$  его упругость и  $q$  площадь поперечного сечения трубки. Если объемы  $v_1$  и  $v_2$  с двух сторон не равны, то вместо  $v$  следует вставить  $2v_1v_2 : (v_1 + v_2)$ . Hartmann (1905) подробно исследовал этот способ.

III. Способ Lummer'a и Pringsheim'a. Для адиабатических изменений состояния газа были выведены формулы  $pv^k = p_1v_1^k$  и  $Tv^{\gamma-1} = T_1v_1^{\gamma-1}$  (см. т. I). Из этих двух формул получается связь между упругостью и абсолютной температурой

$$\left( \frac{p}{p_1} \right)^{\gamma-1} = \left( \frac{T}{T_1} \right)^{\gamma}.$$

Отсюда

$$\gamma = \frac{\lg \frac{p}{p_1}}{\lg \frac{p}{p_1} - \lg \frac{T}{T_1}} \dots \dots \dots (28)$$

Lummer и Pringsheim поместили медный полый шар (емкость 90 литров) в большой сосуд с водой; внутри шара находился весьма чувствительный болометр (т. II) для измерения температур. Температура  $T$  газа, наполнявшего шар, была известна (температура воды), равно как и его давление  $p$ , которое было больше атмосферного  $p_1$ . Шар внезапно открывался; давление делалось равным  $p_1$ , а температура, измеряемая болометром, равной  $T_1$ . Moody (1912), который произвел весьма точные измерения, пользовался для той же цели термоэлементом.

IV. Способ Jamin'a и Richard'a. Определенное количество газа, абсолютная температура которого  $T_0$ , объем  $v_0$ , давление  $p_0$ , нагревается платиновой проволокою, через которую проходит электрический ток в течение определенного времени, один раз при постоянном объеме, при чем получается температура  $T_1$  и давление  $p_1$  (объем  $v_0$ ), другой раз при постоянном давлении, при чем температура делается равной  $T_2$ , объем  $v_1$

(давление  $p_0$ ). Количество тепла, отданное проволокой газу в обоих случаях одинаковое, а потому имеем  $c_v(T_1 - T_0) = c_p(T_2 - T_0)$ , откуда

$$\gamma = \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Но  $T_0 = \frac{p_0 v_0}{R}$ ,  $T_1 = \frac{p_1 v_0}{R}$ ,  $T_2 = \frac{p_0 v_1}{R}$ ; отсюда

$$\gamma = \frac{(p_1 - p_0) v_0}{(v_1 - v_0) p_0}.$$

V. Способ, основанный на определении скорости звука. В т. II была выведена формула для скорости  $V$  звука:

$$V = \sqrt{\frac{p}{\delta}} \gamma \dots \dots \dots (29)$$

где  $p$  упругость газа, т. е. давление на единицу поверхности, выраженное в единицах веса (силы),  $\delta$  масса единицы объема газа, и  $\gamma = c_p : c_v$ . Зная скорость звука в газе, можно найти  $\gamma$  по формуле

$$\gamma = \frac{\delta}{p} V^2 = \frac{D}{g p} V^2 \dots \dots \dots (30)$$

где  $g$  ускорение силы тяжести,  $D$  вес единицы объема газа.

Для сравнения скоростей звука в различных газах, Dulong заставлял одну и ту же трубу (длина волны  $\lambda = \text{Const.}$ ) звучать, наполняя ее различными газами, и определял отношение чисел колебаний получаемых тонов, которое равно отношению скоростей  $V$  и  $V_1$ . Отношение  $V : V_1$  может быть определено и по способу пыльных фигур Kundt'a (т. II), и этим способом ныне наиболее часто пользуются для определения величины  $\gamma$ , а затем иногда и величин  $c_p$  и  $c_v$  при помощи формул (20) и (23). Kundt и Warburg определили по этому способу  $\gamma$  для ртутных паров. По этому методу работали очень многие ученые; важнейшие исследования производили, напр., Strecker (1882), Carstick (1893), Valentiner (1903), Treitz (1903), Koch (1908), Behn и Geiger (1907), Keutel (1910), Schweikert (1912) и др. Имми введены разного рода усовершенствования в экспериментальной части. Schweikert дал полный обзор литературы. Понятно, что и другие методы изменения скорости звука могут служить для определения величины  $\gamma$ . Сюда относятся, напр., два способа Quincke, которыми пользовались Stevens (1902) и Kalähne (1903, 1906).

Формула (29) относится к идеальному газу. Когда известно уравнение состояния реального газа, то можно, вместо (30), вывести более точную формулу. Сюда относятся, напр., работы Leduc'a (1911—1916), к которым мы обратимся впоследствии.

VI. Способ Maneuvrier. Представим себе объем газа  $v$ , находящегося при давлении  $p$ ; изменим этот объем на малую величину  $\Delta v$ , и притом адиабатически, и обозначим через  $\Delta p_q$  соответствующее изменение величины  $p$ . Формула  $p v^\gamma = \text{Const.}$  дает  $v^\gamma \Delta p_q + \gamma p v^{\gamma-1} \Delta v = 0$  или

$$v \Delta p_q + \gamma p \Delta v = 0 \dots \dots \dots (\alpha)$$

Произведем то же самое изменение  $\Delta v$  объема изотермически, т. е. при постоянной температуре, и обозначим соответствующее изменение давления через  $\Delta p_t$ . Равенство  $p v = \text{Const.}$  дает

$$v \Delta p_t + p \Delta v = 0 \quad \dots \dots \dots (\beta)$$

Перенося в  $(\alpha)$  и  $(\beta)$  вторые члены направо и разделяя эти равенства почленно, получаем

$$\gamma = \frac{\Delta p_q}{\Delta p_t} \quad \dots \dots \dots (31)$$

Формула (31) может быть обобщена для всех тел и тогда она называется формулой Reesch'a. Maneuvrier построил прибор, дающий возможность измерить величину  $\Delta p_q$ , соответствующую малому адиабатическому сжатию  $\Delta v$ ; величина  $\Delta p_t$  получается вычислением. Он же дал подробный обзор методов определения  $k$  и результатов, полученных различными учеными до 1895 г.

§ 12. Законы Дюлонга и Пти, Нейманна и Джуля и Кюппа. Мы рассмотрели способы экспериментального определения величин  $c_p$ ,  $c_v$  и  $\gamma = c_p : c_v$ , не приводя результатов этих определений. Прежде, чем перейти к их обзору, мы изложим основы того, что было до сих пор сделано по теории теплоемкости. Однако, предварительно нам необходимо ознакомиться с некоторыми важными результатами экспериментальных исследований, относящимися к давно открытым закономерностям или, точнее говоря, правилам. Сюда относятся, прежде всего т. наз. закон Дюлонга и Пти. Dulong и Petit (1819) определили теплоемкости  $c$  для ряда металлов и для серы; помножив эти числа на атомные веса  $A$  тех же тел, они нашли, что произведение  $Ac$ , т. е. атомная теплоемкость  $c$  (стр. 143), есть величина постоянная, приблизительно равная 3. Они исследовали *Bi, Pb, Pt, Au, Sn, Ag, Zn, Cu, Ni, Fe* и *S*. Вот некоторые из чисел, данных названными учеными:

	$c$	$A$	$cA = C$		$c$	$A$	$cA = C$
<i>Pb</i>	0,0293	103,5	3,032	<i>Gu</i>	0,0949	31,7	3,008
<i>Au</i>	0,0298	98,5	2,935	<i>Fe</i>	0,1100	28	3,080
<i>Ag</i>	0,0557	54	3,007	<i>S</i>	0,1880	16	3,008

Приблизительное равенство произведений  $Ac$  выражает знаменитый закон (точнее — правило) Dulong'a и Petit: произведение атомного веса твердых элементов на их теплоемкость, т. е. их атомная теплоемкость, есть величина одинаковая для всех этих элементов. Обширные исследования Regnault над теплоемкостью тел дали ему возможность точнее высказаться об этом законе. Удвоение атомных весов, в необходимости которого убедились химики, привело к удвоению и того постоянного числа, которому приблизительно равны произведения  $Ac$ . В нижеследующей табличке помещены некоторые числа  $c$ ,  $A$  и  $Ac = C$  для ряда твердых элементов; в третьем столбце названы ученые, определявшие  $c$ .

	$c$		$A$	$Ac = C$
Алюминий . . . . .	0,2270	Richards	27,01	6,14
Висмут . . . . .	0,0308	„	208,4	6,42
Железо . . . . .	0,1138	„	55,88	6,36
Золото . . . . .	0,0324	„	196,7	6,36
Иод . . . . .	0,0541	„	126,53	6,84
Иридий . . . . .	0,0323	Violle	192,5	6,14
Кадмий . . . . .	0,0548	Bunsen	111,5	6,11
Калий . . . . .	0,1662	Schuez	39,03	6,48
Кальций . . . . .	0,1704	Bunsen	39,91	6,80
Кобальт . . . . .	0,1067	Regnault	58,6	6,25
Литий . . . . .	0,9408	„	7,01	6,58
Марганец . . . . .	0,1217	„	54,8	6,67
Медь . . . . .	0,0935	„	63,18	5,91
Натрий . . . . .	0,2830	Schuez	23	6,51
Никкель . . . . .	0,1082	Regnault	58,6	6,39
Олово . . . . .	0,0559	Bunsen .	118,8	6,63
Платина . . . . .	0,0324	Regnault	194,3	6,29
Ртуть (— 78° до — 40°) . . . . .	0,0319	„	199,8	6,38
Свинец . . . . .	0,0314	„	206,39	6,48
Серебро . . . . .	0,0570	„	107,66	6,13
Сурьма . . . . .	0,0523	Kopp	119,6	6,23
Цинк . . . . .	0,0935	Bunsen	65,1	6,10

Приведенные числа показывают, что произведение  $Ac$  колеблется около некоторого среднего числа, приблизительно равного 6,30. Совершенно не следуют этому правилу при обыкновенной температуре прежде всего углерод, кремний и бор. Для них получаются такие числа:

	$c$	$A$	$Ac = C$
<b>Углерод.</b>			
Древесный уголь . . . . .	0,241	11,96	3,13
Графит . . . . .	0,2018	„	2,42
Алмаз . . . . .	0,1128	„	1,35
<b>Кремний.</b>			
Графитообразный . . . . .	0,181	28,3	5,12
Кристаллический . . . . .	0,165	„	4,67
Плавленный . . . . .	0,138	„	3,89
<b>Бор.</b>			
Аморфный . . . . .	0,254	10,9	2,77
Графитообразный . . . . .	0,235	10,9	2,56
Кристаллический . . . . .	0,230	10,9	2,51

Все приведенные числа относятся к комнатной температуре. Мы увидим, что при высоких температурах величина  $C = Ac$  приближается к числу 6. С другой стороны, оказывается, что с понижением температуры

теплоемкости  $c$  рассматриваемых веществ убывают, достигая при очень низких температурах чрезвычайно малых значений. Таким образом о постоянстве величин  $C$  не может быть и речи. Если для твердых элементов отнести все числа к их температурам плавления, то получается среднее значение  $C = Ac = 8,85$ .

Ф. Е. Нейманн нашел (1831) следующий закон, представляющий как бы обобщение закона Dulong'a и Petit: произведение теплоемкости  $c$  химически подобно составленных сложных тел на их молекулярный вес  $\mu$ , т. е. их молекулярная теплоемкость,  $\mu c = C$  (стр. 143), есть величина приблизительно постоянная. Regnault, Pape и Корр подтвердили этот закон для многих групп химических соединений. Приведем немногие из этих групп.

Соединения типа  $RO$ .

	$c$	$\mu$	$\mu c = C$
$MgO$	0,24394	40,3	9,83
$MnO$	0,15701	70,8	11,14
$CuO$	0,14201	79,2	11,27
$ZnO$	0,12480	81,1	11,13
$HgO$	0,05179	215,8	11,19

Соединения типа  $RCl_2$ .

$CaCl_2$	0,16420	110,7	18,2
$SrCl_2$	0,11990	158,1	19,0
$BaCl_2$	0,08957	207,7	18,6
$SnCl_2$	0,10161	189,6	19,3
$PbCl_2$	0,06641	277,2	18,4

Соединения типа  $RNO_3$ .

$KNO_3$	0,23875	101	24,1
$NaNO_3$	0,27821	85	23,6
$AgNO_3$	0,14352	169,7	24,4

Соединения типа  $R_2SO_4$ .

$K_2SO_4$	0,10910	174	33,1
$Na_2SO_4$	0,23115	142	32,8

Приводим средние значения молекулярных теплоемкостей  $C = \mu c$  для соединений различного типа:

Тип.	$\mu c = C$	Тип.	$\mu c = C$
$RO$	11,0	$RJ_3$	19,4
$RO_2$	14,0	$RNO_3$	24,0
$RO_3$	18,8	$RN_2O_5$	38,2
$R_2O_3$	26,9	$RSO_4$	26,4

Тип.	$\mu c = C$	Тип.	$\mu c = C$
<i>RS</i>	11,9	$R_2SO_4$	32,9
$RS_2$	18,1	$RCO_3$	21,4
<i>RCl</i>	12,7	$R_2CO_3$	29,1
$RCl_2$	18,7	$RSO_4 + 5H_2O$	78,3
<i>RJ</i>	13,4	$RSO_4 + 7H_2O$	97,4

Вопрос о зависимости величины  $C = \mu c$  от состава тел долгое время занимал ученых. Joule высказал впервые в 1844 г. закон ниже приведенный; Woestyn вновь на него указал в 1848 г., но только в 1864 г. этот закон был окончательно формулирован Корр'ом и подтвержден огромным материалом, добытым его собственными исследованиями.

Закон Joule'я и Корр'а: молекулярная теплоемкость твердых соединений равна сумме атомных теплоемкостей элементов, входящих в состав этих соединений.

$$\mu c = \sum n_i a_i c_i \dots \dots \dots (32)$$

где  $\mu$  и  $c$  относятся к соединению;  $c_i$  теплоемкость,  $a_i$  атомный вес и, след.,  $a_i c_i$  атомная теплоемкость одного из элементов, входящих в состав соединения,  $n_i$  число атомов этого элемента в одной молекуле соединения, так что  $\mu = \sum n_i a_i$ . Корр принимает атомную теплоемкость всех элементов, кроме *O*, *H*, *Fl*, *B*, *Si*, *C*, *S* и *P*, равную 6,4.

Соединения типа *RS* дают для *S* теплоемкость 11,9 — 6,4 = 5,5, а соединения типа  $RS_2$  дают (18,1 — 6,4) : 2 = 11,7 : 2 = 5,85. Окончательно Корр принимает для *S* число 5,4. Атомная теплоемкость кислорода получается из соединений:

типа $R_2SO_4$	. . . . .	(32,9 — 6,4 × 2 — 5,4) : 4	. . . . .	3,7
<i>RO</i>	. . . . .	11,0 — 6,4	. . . . .	4,6
$RO_2$	. . . . .	(14,0 — 6,4) : 2	. . . . .	3,8
$RO_3$	. . . . .	(18,8 — 6,4) : 3	. . . . .	4,1
$R_2O_3$	. . . . .	(26,9 — 6,4 × 2) : 3	. . . . .	4,7

Корр принимает 4, как среднее для атомной теплоемкости твердого кислорода, т. е. входящего в состав твердых химических соединений. Для углерода принимается число 1,8, найденное для алмаза. Окончательно Корр останавливается на следующих числах для элементов, для которых атомная теплоемкость не равна 6,4.

	Атомная теплоемкость.		Атомная теплоемкость.
<i>O</i>	4,0	<i>C</i>	1,8
<i>H</i>	2,3	<i>Si</i>	3,8
<i>Fl</i>	5,0	<i>S</i>	5,4
<i>B</i>	2,7	<i>P</i>	5,4

Принимая эти числа и число 6,4 для всех остальных элементов, можно вычислить теплоемкости  $c$  различных твердых соединений по формуле (32); результаты оказываются приблизительно верными.

Для жидких соединений закон Joule'я и Корр'а вовсе не оправдывается.

§ 13. О величинах  $R$ ,  $N$ ,  $k$ ,  $h$ ,  $\beta$  и  $\nu$ . Обращаемся к рассмотрению ряда величин, с которыми мы в дальнейшем непрерывно будем встречаться.

I. Газовая постоянная  $R$ , отнесенная к грамм-молекуле или к грамм-атому (для газов одноатомных) газа. Мы до сих пор обозначали буквою  $R$  газовую постоянную, отнесенную к весовой единице газа. Она встречалась в двух главных формулах для идеальных газов:

$$pV = RT \dots\dots\dots (33)$$

$$c_p - c_v = AR \dots\dots\dots (33, a)$$

где  $A$ , термический эквивалент работы, приблизительно равен 1:426, когда  $c_p$  и  $c_v$  выражены в больших калориях, а работа в кгр.-метрах. Мы выражали  $p$  в килограммах на кв. метре,  $v$  в куб. метрах и вычисляли  $R$  при нормальных условиях, т. е. принимая давление в одну атмосферу, иначе,  $p = 10336$  кгр. на кв. см., и температуру в  $0^\circ$  С, или  $T = 273^\circ$ . Для воздуха имеем при этих условиях объем одного килограмма  $V_0 = 0,7733$  куб. м., и это дает специальное значение  $R_0 = 29,28$  (в т. I мы писали 29,27). Для произвольного газа, плотность которого относительно воздуха  $\delta$ , имеем объем  $V = V_0 : \delta$ , и, след.,  $R = 29,28 \delta^{-1}$ . Спрашивается, в каких единицах выражена величина  $R = pv : T$ . Легко видеть, что  $pv$  размера работы, ибо, давление  $p$  равно силе, действующей на единицу поверхности, поэтому размер  $[pv] = [\text{сила} \times \text{длина}] = [\text{работа}]$ . Число  $T$  зависит от избранной термометрической системы, т. е. от величины градуса. Отсюда ясно, что  $[R] = [\text{работа}] : [\text{градус}]$ . Таким образом имеем

$$R = 29,28 \delta^{-1} \frac{\text{кгр.-м.}}{\text{град.}}$$

То же самое значение имеет  $R$  и в (31, a). Преобразуем величину  $R$ , отнеся ее к грамм-молекуле, вместо килограмма газа, и выражая работу  $pv = RT$  в малых калориях. Пусть  $\mu$  молекулярный вес и, для простоты, атомный вес для случая одноатомных газов; мы знаем (т. I), что  $\mu = 28,88 \delta$ . Поэтому грамм-молекула равна килограмму, помноженному на  $(28,88 \delta : 1000)$ , так что для гр.-молекулы

$$R = \frac{29,28 \times 28,88 \text{ кгр.-м.}}{1000 \text{ град.}} = 29,28 \times 28,88 \frac{\text{гр.-метр.}}{\text{град.}}$$

Но грамм-метр =  $\frac{1}{426}$  мал. калории, так что

$$R = \frac{29,28 \times 28,88 \text{ мал. кал.}}{426 \text{ гр.}} = 1,985 \frac{\text{мал. кал.}}{\text{град.}}$$

Итак, газовая постоянная  $R$ , отнесенная к грамм-молекуле газа и выраженная в малых калориях и градусах Цельсия равна

$$R = 1,985 \frac{\text{мал. кал.}}{\text{град.}} \dots\dots\dots (34)$$



Мы не пишем „град. С.“, так как это само собою разумеется. В формуле (33, a) величины  $c_p$  и  $c_v$  отнесены к килограмму газа и потому  $AR$  выражено в больших калориях. Полагая теперь, что  $c_p$  и  $c_v$  относятся к грамму, имеем, подставляя  $A$  и  $R$ ,

$$c_p - c_v = \frac{29,28 \cdot \delta^{-1}}{426 \cdot 1000} \frac{\text{б. кал.}}{\text{грамм. град.}} = 0,06873 \delta^{-1} \frac{\text{м. кал.}}{\text{грамм. град.}} \quad (34, a)$$

Для грамм-молекулы имеем, так как  $\mu c_p = C_p$  и  $\mu c_v = C_v$ , подставляя справа  $\mu = 28,88 \delta$ ,

$$C_p - C_v = 1,985 \frac{\text{мал. кал.}}{\text{град.}} = R \quad (34, b)$$

Число 1,985 настолько близко к 2, что во многих случаях можно принять

$$\left. \begin{aligned} p_v &= 2 T \text{ м. кал.} \\ C_p - C_v &= 2 \text{ м. кал.} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

К последней формуле мы возвратимся ниже. Обе формулы относятся к гр.-молекуле газа; кроме того, предположено, что и работа  $p^v$  выражена в мал. калориях.

Определим еще значение  $R$  в *C. G. S.* единицах (эрг.: град.). Принимая, что малая калория равна  $4,184 \cdot 10^7$  эрг. (стр. 147), находим

$$R = 8,305 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг.}}{\text{град.}} \quad (35, a)$$

II. Постоянная Авогадро  $N$ . По закону Авогадро равные объемы различных газов содержат, при равных  $p$  и  $t$ , одинаковое число молекул, а так как грамм-молекула любого газа занимает, при данных  $p$  и  $t$ , один и тот же объем (22,41 литра при нормальных условиях; их веса пропорциональны плотностям), то ясно, что грамм-молекула всякого газа содержит одно и то же число молекул, очевидно, уже не зависящее от его состояния, т. е. от  $p$  и  $t$ . Это число обозначают через  $N$  и называют числом Авогадро. В немецких книгах его чаще называют числом Loschmidt'a, иногда, впрочем, подразумевая число  $n$ , о котором будет сказано ниже.

По исследованиям Millican'a (1917)

$$N = 6,062 \cdot 10^{23} \quad (36)$$

Число молекул в 1 куб. см. при нормальных условиях равно  $n = N : 22410$ , т. е.

$$n = 2,705 \cdot 10^{19} \quad (36, a)$$

Числа  $N$  и  $n$  отвлеченные, т. е. нулевого размера.

III. Постоянная Больцмана  $k$ . В термодинамике мы познакомились с формулой Boltzmann'a, в которую входит постоянная  $k$ . Оказывается, что  $k = R : N$ , т. е. представляет как бы газовую постоянную, отнесенную к одной отдельной молекуле, или, в одноатомных газах, к одному атому. (33) и (36) дают

$$k = \frac{R}{N} = 3,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{мал. кал.}}{\text{град.}} \quad (37)$$

В *C. G. S.* системе имеем, соответственно (35,а),

$$k = \frac{R}{N} = 1,370 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг.}}{\text{град.}} \dots \dots \dots (37, a)$$

IV. Постоянная Планка  $h$ . С историей появления этой важнейшей мировой постоянной в нашей науке мы познакомимся при изложении теории лучистой энергии, данной Планск'ом. Она, повидимому, играет огромную роль в весьма большом числе разнообразнейших физических явлений, и возможно, что истинное ее, всеобъемлющее значение будет окончательно выяснено лишь в будущем. Новая теория теплоемкости теснейше с нею связана, и потому мы уже здесь должны с ней познакомиться. Она размера той величины, которая в механике называется „действием” и которая выражается, как произведение энергии (или работы) на время. Так как энергия размера  $ML^2T^{-2}$  (где  $T$  время), действие размера  $ML^2T^{-1}$ ; в *C. G. S.* системе она выражается в эрг-секундах. Millican (1917) дает число

$$h = 6,547 \cdot 10^{-27} \frac{\text{гр. (см.)}^2}{\text{сек.}} \text{ или эрг-сек.} \dots \dots \dots (38)$$

Планск дал число 6,546.

V. Величины  $\beta$ . Общепринято обозначать буквою  $\beta$  величину  $h : k = Nh : R$  и выражать ее, как и  $h$ , в *C. G. S.* единицах. Числа (37,а) и (38) дают

$$\beta = \frac{h}{k} = \frac{Nh}{R} = 4,779 \cdot 10^{-11} \text{ сек. град.} \dots \dots \dots (39)$$

Мы должны однако отметить, что за последние года чаще принимают другое число, к которому приводит изучение лучистой энергии, а именно:

$$\beta = 4,865 \cdot 10^{-11} \text{ сек. град.} \dots \dots \dots (39, a)$$

Так как числа (38) для  $h$  и (33) для  $R$  (в малых калориях) всеми принимаются, то расхождение с нашими числами могло произойти только от иного выбора числа  $N$ , см. (36) или числа  $E$  джулей, эквивалентных одной малой калории; последнее число мы приняли равным 4,184 (стр. 147). Сопоставим еще раз те числовые величины, которые ныне всеми приняты (в *C. G. S.* единицах):

$$\left. \begin{aligned} k &= 6,547 \cdot 10^{-27} \text{ C. G. S.} \\ \beta &= 4,865 \cdot 10^{-11} \text{ C. G. S.} \\ R &= 1,985 \text{ мал. кал.} = 1,985 \cdot E \cdot 10^7 \text{ C. G. S.} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (40)$$

Эти числа дают

$$k = \frac{h}{\beta} = 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ C. G. S.} \dots \dots \dots (40, a)$$

вместо (37,а). Далее, мы имеем, см. (37),

$$k = \frac{R}{N} = \frac{1,985 \cdot 10^7 E}{N},$$

откуда

$$\frac{N}{E} = 1,4750 \cdot 10^{23} \dots \dots \dots (40, b)$$

Если принять число Millican'a, см. (36), то получается, что одна малая калория эквивалентна

$$E = 4,110 \text{ джуля} \dots \dots \dots (40, c)$$

вместо принятого нами числа 4,184, которое дали Jäger и Steinwehr (1915), см. стр. 147. Если же, наоборот, принять  $E = 4,184$ , то (40,b) дает

$$N = 6,171 \cdot 10^{23} \dots \dots \dots (40, d)$$

вместо числа 6,062, которое дал Millican, см. (36). Однако, число (40,c) совершенно невозможно; несомненно, что  $E > 4,18$  (см. стр. 147), а потому и  $N$  должно быть ближе к (40,d), чем к (36). Следует, однако, иметь в виду, что все эти расчеты основаны на допущении, что  $R = 1,985$  мал. кал., см. (33). Если принять  $E = 4,184$ , а также число (36) Millican'a для  $N$  и сохранить числа (40) для  $\beta$  и  $h$ , то получилось бы  $R = 1,950$  мал. кал., что также невозможно. Надо думать, что число (36) Millican'a (1917) слишком мало или число (39,a) для  $\beta$  слишком велико. Blom (1913) принимает число  $\beta = 4,786 \cdot 10^{-11}$ , что близко к (39). Мы остановимся на числах (40) и на числах:

$$\left. \begin{aligned} 15^0\text{-калория} &= E = 4,184 \text{ джул.} \\ R &= 8.305 \cdot 10^7 \text{ C. G. S.} \\ K &= 1,346 \cdot 10^{-16} \text{ C. G. S.} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (41)$$

VI. Число собственных колебаний  $\nu$ . В т. I и II мы познакомились с двумя случаями т. наз. собственных колебаний. Ограничиваемся случаем гармонических колебаний, с которыми мы встречались в механике (напр., малые колебания маятника), в акустике и в учении о лучистой энергии. Мы видели, что в материальном теле, под влиянием упругих сил могут происходить продольные и поперечные колебания и могут возникать стоячие волны. Длина волны  $\lambda$ , число колебаний  $\nu$  (в единицу времени) и скорость  $v$  распространения этих колебаний связаны равенством

$$\nu \lambda = v \dots \dots \dots (41, a)$$

В твердом теле, обладающем определенными физическими и геометрическими свойствами, может возникать весьма большое число колебаний с различными  $\nu$  и  $\lambda$ , при чем  $v$  неодинаковое для поперечных и для продольных колебаний. Определение этих  $\lambda$  и  $\nu$  есть задача теории упругости.

Другой случай собственных колебаний мы имеем в явлениях лучистой энергии. Здесь первоисточником являются колеблющиеся электроны или заряженные материальные частицы (ионы). Весьма возможно, что в первом случае возникают лучи ультрафиолетовые, во-втором — лучи инфракрасные; формула (41,a) остается и здесь приложимой. Мы ниже познакомимся с несколькими способами определения числа  $\nu$  собственных колебаний такого рода для данного вещества. Отметим здесь только один: в т. II мы познакомились с „остаточными” лучами, которые получаются, если белые лучи несколько раз, напр. 4 раза, отражаются от пластинок, приготовленных из испытуемого вещества. Число коле-

баний в этих остаточных лучах и следует принять за число  $\nu$  собственных колебаний вещества. Длины волн  $\lambda$  мы здесь выражаем в  $\mu = 0,001$  мм. или в ангстремах  $\text{Å} = 10^{-7}$  мм. Для инфракрасных лучей  $\lambda$  меняется от  $300 \mu = 0,3$  мм. до  $0,76 \mu = 7600 \text{Å}$ ; для ультрафиолетовых от  $4000 \text{Å}$  до  $600 \text{Å}$ , если оставить в стороне лучи рентгеновы. Выпишем некоторые числовые величины для  $\nu$ , соответствующие различным  $\lambda$  ( $\nu = 3 \cdot 10^{10}$  см):

$\lambda$	$\nu$	$\lambda$	$\nu$	$\lambda$	$\nu$	$\lambda$	$\nu$
300 $\mu$	$10^{12}$	25 $\mu$	$1,2 \cdot 10^{13}$	3 $\mu$	$10^{14}$	3000 $\text{Å}$	$10^{15}$
100 $\mu$	$3 \cdot 10^{12}$	15 $\mu$	$2 \cdot 10^{13}$	1 $\mu = 10^1 \text{Å}$	$3 \cdot 10^{14}$	1000 $\text{Å}$	$3 \cdot 10^{15}$
75 $\mu$	$4 \cdot 10^{12}$	10 $\mu$	$3 \cdot 10^{13}$	6000 $\text{Å}$	$5 \cdot 10^{14}$	600 $\text{Å}$	$5 \cdot 10^{15}$
50 $\mu$	$6 \cdot 10^{12}$	5 $\mu$	$6 \cdot 10^{13}$	4000 $\text{Å}$	$7,5 \cdot 10^{14}$	100 $\text{Å}$	$3 \cdot 10^{15}$

Приведем, в виде примера, длины волн  $\lambda$  и числа  $\nu$  остаточных, лучей некоторых веществ, не обращая внимания на то, что почти для каждого вещества открыты несколько таких лучей; нам важно ознакомиться с приближенным численным значением некоторых величин, о которых будет сказано ниже.

<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>KBr</i>	Кварц
$\lambda = 51,2 \mu$	61,1 $\mu$	81 $\mu$	9,0 $\mu$ и 21,7 $\mu$ .

VII. Величина  $h\nu$ . Так как  $h$  размера энергии  $\times$  время, а  $\nu$  размера  $1$ : время, то оказывается, что величина  $h\nu$  имеет размер энергии; она, след., эквивалентна некоторому количеству энергии, или проще, мы можем ее отождествить с таковым. Она называется квантою энергии и, по соображениям, которые будут изложены впоследствии, может быть рассматриваема, как элементарное количество энергии, как нечто, вроде атома энергии. Мы видим, что кванта тем больше, чем больше  $\nu$ , или чем меньше  $\lambda$ . Принимая для  $h$  число приближенное  $6,5 \cdot 10^{-27}$ , мы получаем кванты лучистой энергии различных длин волн  $\lambda$ , пользуясь вышеприведенными числами для  $\nu$ ; очевидно, величины квант будут выражены в эргах. Вот некоторые примеры:

$\lambda = 300 \mu$	100 $\mu$	50 $\mu$	1 $\mu$	6000 $\text{Å}$
кванты $h\nu = 6,5 \cdot 10^{-15}$	$1,95 \cdot 10^{-14}$	$3,9 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-12}$	$3,25 \cdot 10^{-12}$
$\lambda = 3000 \text{Å}$	1000 $\text{Å}$			
кванты $h\nu = 6,5 \cdot 10^{-12}$	$1,95 \cdot 10^{-11}$ эрг.			

VIII. Величина  $\theta = \beta\nu$ . Мы увидим, какую большую роль играет ныне величина  $\theta = \beta\nu = h\nu : k = Nh\nu : R$ . Так как  $\beta$  размера время  $\times$  градус, см. (39), то ясно, что величина  $\beta\nu$  размера градус, т. е., что ее численное значение зависит только от выбора температурной шкалы. Но так как в этом выборе колебаний не существует, то можно сказать, что величина  $\beta\nu$  имеет для каждого колебательного движения определенное численное значение; она, по давню, независима от выбора основных единиц длины, массы времени. Приведем некоторые примеры для случая инфракрасной лучистой энергии

различной длины волны  $\lambda$ . Для простоты примем  $\beta = 4,8 \cdot 10^{-11}$

$\lambda =$	300	200	100	75	50	25	15	10	5	3	1 $\mu$
$\theta = \beta \nu =$	48	72	144	192	288	576	960	1440	2880	4800	14400.

Когда мы имеем дело с теми собственными колебаниями вещества, о которых было сказано на стр. 190 (колебания электронов или заряженных молекул), то и им соответствуют определенные значения величины  $\beta \nu$ . Приведем примеры для четырех веществ, упомянутых на этой странице.

	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>KBr</i>	Кварц
$\lambda =$	51,2 $\mu$	61,1 $\mu$	81 $\mu$	9,0 и 21,7 $\mu$ .
$\theta = \beta \nu =$	281	235	178	1600 и 663.

Числа, приводимые различными авторами несколько колеблются (при данном  $\lambda$ ), так как числовое значение величины  $\beta \cdot 10^{11}$  принимается ими различное (напр., 4,786 и 4,865, см. выше).

IV. Величина  $x = \theta : T = \beta \nu : T$ , где  $T$  абсолютная температура. В тех формулах, которые мы приведем ниже, будет непрерывно встречаться величина, см. (41,а),

$$x = \frac{\theta}{T} = \frac{\beta \nu}{T} = \frac{h \nu}{kT} = \frac{N h \nu}{RT} = \frac{N h \nu}{R T k} \dots \dots \dots (42)$$

Она, очевидно, нулевого размера. Для данного колебания ( $\nu$  или  $\lambda$  и  $\nu$ ) она зависит от температуры  $T$ . Сопоставим численные ее значения для некоторых  $\lambda$  и  $T$ , принимая, что  $\nu = 3 \cdot 10^{10}$  см. (см. табличку для  $\beta \nu$ ):

$T$	$\lambda = 300$	100	75	50	25	15	10	5	1 $\mu$
20°	2,4	7,2	9,6	14,4	28,8	48,0	72,0	14,4	720
50°	0,96	2,88	3,84	5,76	11,52	19,2	28,8	57,6	288
100°	0,48	1,44	1,92	2,88	5,76	9,6	14,4	28,8	144
200°	0,24	0,72	0,96	1,44	2,88	4,8	7,2	14,4	72
300°	0,16	0,48	0,64	0,96	1,92	3,2	4,8	9,6	48

Понятно, что величина  $\beta \nu : T$  принимает большие значения при низких температурах и при малых длинах волн  $\lambda$  (при больших  $\nu$ ). Вся табличка относится к колебаниям, соответствующим инфракрасным лучам.

Величина  $1 : x = T : \theta$  напоминает приведенную температуру (стр. 9)  $T : T_c$ , где  $T_c$  характерная для данного вещества критическая температура.

§ 14. Некоторые предварительные сведения. Приступая к изложению основ существующих ныне теорий теплоемкости, мы прежде всего укажем на ряд соображений, отчасти независимых ни от каких гипотез, отчасти вытекающих из давно знакомой нам основной гипотезы о кинетико-молекулярном строении материи.

Величины  $c_p$  и  $c_v$  мы относили к единице массы вещества. Для газов не бесполезно иногда вводить теплоемкости единицы объема, которые мы обозначим через  $\gamma_p$  и  $\gamma_v$ . Понятно, что эти величины зависят от состояния я газа, т. е. от давления  $p$  и температуры  $T$ . За единицу объема примем 1 куб.

см., а за характеристику состояния газа массу  $m_0$  в граммах одного куб. сантиметра воздуха, находящегося при тех же  $p$  и  $T$ . Тогда масса газа равна  $m_0\delta$ , а потому  $\gamma_p = m_0\delta c_p$ ,  $\gamma_v = m_0\delta c_v$  и  $\gamma_p - \gamma_v = m_0\delta(c_p - c_v)$ . Но для  $c_p - c_v$  мы имели выражение (34,а) на стр. 188, которое дает

$$\gamma_p - \gamma_v = 0,06873 m_0 \frac{\text{мал. кал.}}{\text{куб. см.}} \dots \dots \dots (43)$$

Мы видим, что разность  $\gamma_p - \gamma_v$  не зависит от рода газа. С этим вполне согласуется формула (34,б), стр. 188,

$$C_p - C_v = 1,985 \frac{\text{мал. кал.}}{\text{град.}} \dots \dots \dots (43, а)$$

так как об'ем гр.-молекулы идеального газа, при заданных  $p$  и  $T$ , одинаковый для всех газов. Отметим, что (43) справедливо, как для одноатомных, так и для двуатомных и, вообще, для многоатомных газов. В дальнейшем мы будем иметь дело только с величинами  $C_p$  и  $C_v$ , а не с  $c_p$  и  $c_v$ . Мы назвали  $G_p$  и  $C_v$  молекулярными теплоемкостями; однако, главный интерес представляет величина  $C_p$ , а потому было бы правильнее только  $C_v$  называть молекулярною теплоемкостью, подразумевая под тем же термином и атомную теплоемкость одноатомного газа. Так обыкновенно и поступают.

Относительно величин  $C_p$  и  $C_v$  для газов отметим один важный результат опытных исследований:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Для одноатомн. газов } C_v \text{ около 3-х, } C_p \text{ около 5-ти} \\ \text{Для двуатомн. газов } C_v \text{ около 5-ти, } C_p \text{ около 7-ми} \end{array} \right\} \dots (44)$$

Для многоатомных газов и паров получатся большие числа; так, напр.,  $C_p = 9,5$  для  $CO_2$ , 12 для  $CS_2$ , 18,7 для хлороформа, 24,5 для  $TiCl_4$ , 29,3 для бензола, 35,6 для эфира (пары).

Из чисел (44) можно объяснить относящиеся к одноатомным газам, исходя из начал кинетической теории газов. Пусть  $m$  масса молекулы газа,  $u$  ее скорость поступательного движения; тогда мы имеем для грамм-молекулы газа основные формулы (т. I)

$$pv = \frac{1}{3} N m u^2 = \frac{2}{3} J_u = RT \dots \dots \dots (44, а)$$

Здесь  $J_u$  есть энергия поступательного движения газовых частиц; отсюда  $J_u = \frac{3}{2} RT$ . Выражая  $J_u$  в малых калориях, мы должны принять, см. (34),  $R = 1,985$ ; тогда получается

$$J_u = \frac{3}{2} RT = 2,978 T \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (44, б)$$

При  $0^\circ$ , т. е.  $T = 273,09$ , имеем

$$J_u = 813,24 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (44 в)$$

Энергия  $i_u$  поступательного движения одной молекулы газа при  $0^\circ$  равна  $J_u : N$ ; приняв число Millican'a  $N = 6,062 \cdot 10^{23}$  и

$E = 4,184$  дж., см. (36) и (41), получаем:

$$i_u = 1,3415 \cdot 10^{-21} \text{ мал. кал.} = 5,613 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.} \dots (44, d)$$

Приращение  $\Delta i_u$ , соответствующее повышению  $T$  на  $1^\circ$ , равно:

$$\Delta i_u = i_u : 273,09 = 2,055 \cdot 10^{-16} \text{ эрг.} \dots (44, e)$$

(44, d) показывает, что при данном  $T$  молекулы всех газов обладают одинаковой энергией поступательного движения. Это прямо следует из (44, a) и закона Авогадро (см. т. I).

Все изложенное относится ко всем идеальным газам, независимо от их атомности. Перейдем к одноатомным газам и допустим, что для них весь запас  $J$  энергии исчерпывается энергией  $J_u$  поступательного движения атомов. Это значит, что мы считаем энергию вращения атомов величиною, которою можно пренебречь, или даже равною нулю. Итак, полагаем для них  $J = J_u$ ; тогда (44, b) дает

$$J = \frac{3}{2} RT = 2,978 T \text{ мал. кал.} \dots (45)$$

Величина  $J$  тождественна с  $E$  в формулах (8) до (8, c), стр. 144. Из (45) следует, что для одноатомных газов, см. (43),

$$\left. \begin{aligned} C_v &= \frac{3}{2} R = 2,978 \text{ мал. кал.} \\ C_p &= \frac{5}{2} R = 4,963 \text{ мал. кал.} \end{aligned} \right\} \dots (45, a)$$

Таким образом об'яснены два из чисел (44). Далее, (45) показывает, что теплоемкость одноатомного газа не должна зависеть от температуры. Для такого газа

$$\gamma = c_p : c_v = C_p : C_v = \frac{5}{3} = 1,667 \dots (45, b)$$

Этим исчерпывается то, что могут дать элементарные представления кинетической теории газов.

**§ 15. Теория Clausius'a и Boltzmann'a. Учение о степенях свободы. Работы Richarz'a.** Величина  $C_p - C_v$ . Мы приступаем теперь к изложению различных теорий теплоемкости в исторической их последовательности. Прежде всего внимание ученых обратилось к вопросу о теплоемкости дву- и, вообще, многоатомных газов. Первый, Clausius, указал, что в таких газах должны, кроме энергии  $J_u$  поступательного движения молекул, в состав всего запаса  $J$  кинетической энергии войти еще энергия вращательного движения молекул и, может быть, также энергия колебательных движений атомов, которую можно назвать интрамолекулярной энергией. Обозначая добавочную к  $J_u$  часть энергии  $J$  через  $J_m$ , имеем  $J = J_u + J_m$ . Clausius ввел гипотезу, что  $J_m$  растет с температурой пропорционально  $J_u$ , так что можно положить  $J_m = \epsilon J_u$  и, след., см. (44, b) и (43),

$$J = J_u(1 + \epsilon) = \frac{3}{2} R(1 + \epsilon)T = 2,978(1 + \epsilon)T \dots (46)$$



$$J_u = \frac{J}{1 + \epsilon} \dots \dots \dots (46, a)$$

$$J_m = \frac{\epsilon J}{1 + \epsilon} \dots \dots \dots (46, b)$$

$$C_v = \frac{3}{2} R (1 + \epsilon) = 2,978 (1 + \epsilon) \dots \dots \dots (46, c)$$

Далее,

$$C_p = C_v + R = \frac{5 + 3\epsilon}{2} R = 0,992 (5 + 3\epsilon) \dots \dots \dots (46, d)$$

$$\gamma = c_p : c_v = C_p : C_v = \frac{5 + 3\epsilon}{3(1 + \epsilon)} = \frac{2}{3(1 + \epsilon)} + 1 \dots \dots \dots (46, e)$$

Для одноатомных газов  $\epsilon = 0$  и вновь получаются (45, a) и (45, b). Чем больше число атомов в молекуле, тем больше число  $\epsilon$ . Boltzmann развил кинетическую теорию многоатомных газов, она приводит к результату, что  $\epsilon = 2/3$  для двуатомных газов, и что  $\epsilon = 1$  для трехатомных и, вообще, многоатомных газов. Подставляя в наши формулы  $\tau = \frac{2}{3}$ , получаем для двуатомных газов  $J_m = \frac{2}{3} J_u$  и, далее,

$$\left. \begin{aligned} J &= \frac{5}{3} J_u = \frac{5}{2} RT = 4,963 T \\ J_u &= \frac{3}{5} J; J_m = \frac{2}{5} J \\ C_v &= \frac{5}{2} R = 4,963 \\ C_p &= \frac{7}{2} R = 6,948 \\ \gamma &= \frac{7}{5} = 1,40 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (47)$$

Таким образом получился и второй из опытных результатов, указанных в (44); кроме того, мы уже знаем (ниже к этому возвратимся), что для многих двуатомных газов действительно  $\gamma$  близко к числу 1,40. Итак, для двуатомных газов теория Clausius'a-Boltzmann'a приводит к верному результату. Но дальше это согласие не идет. Подставляя в (46) до (46, e)  $\epsilon = 1$ , получаем  $J_n = J_m = \frac{1}{2} J$ ;  $J = 5,956 T$ ; далее

$$C_v = 3 R = 5,955; \quad C_p = 4 R = 7,940; \quad \gamma = \frac{4}{3} = 1,333 \dots \dots (47, a)$$

Опыты показывают, что даже для трехатомных газов  $\gamma$  бывает значительно меньше числа  $\frac{4}{3}$ , напр., 1,258 для  $SO_2$ , а  $C_p$  больше 8-ми, напр., 9,89 для  $SO_2$ , 11,95 для  $CS_2$ . Для более чем трех-атомных газов мы имеем, напр.,  $\gamma = 1,19$  для  $C_2H_4$ , а что  $C_p$  доходит, напр., до 35,56 для паров эфира, уже было упомянуто на стр. 193. Несогласие происходит от того, что теория не может учесть интрамолекулярных движений атомов и, что самое главное, их зависимость от температуры.

В конце прошлого столетия и в начале текущего играла в разбираемом нами вопросе, весьма большую роль теорема о равномерном распределении энергии между степенями свободы; с нею мы теперь и познакомимся. Состояние движущейся системы, в данный момент, вполне определяется некоторым числом, напр.,  $n$  независимых переменных, которые можно назвать параметрами. Мы в этом случае говорим, что система обладает  $n$  степенями свободы. Заметим мимоходом, что энергия системы всегда может быть представлена, как сумма квадратов величин, из которых каждая зависит от одного из этих параметров. Из них, в общем случае, некоторая часть определяет кинетическую энергию, другая — потенциальную. Приведем примеры учета числа степеней свободы.

Тело, которое может двигаться только параллельно некоторой прямой, или только вращаться около данной прямой, как оси, обладает одной степенью свободы. Тело, которое может иметь одно поступательное и одно вращательное движение (около данной оси) обладает двумя степенями свободы. То же самое относится и к телу, которое может двигаться только параллельно некоторой плоскости, или вращаться около двух осей. Двумя степенями свободы обладает и всякий вибратор, напр., колеблющееся тело, молекула или электрон, совершающие гармонические колебания. Здесь могут быть взяты, как параметры, расстояние  $x$  от положения равновесия и скорость  $v$ . При этом потенциальная энергия пропорциональна  $x^2$ , а кинетическая — пропорциональна  $v^2$ . Тело, могущее двигаться по произвольному направлению, напр., молекула газа, обладает тремя степенями свободы. Тело вполне свободное обладает шестью степенями свободы. То же самое относится к свободному телу, которое может вращаться около произвольной оси или которое может вибрировать вдоль произвольного направления. Чем сложнее устроено тело и чем больше число возможных в нем движений, тем большим числом степеней свободы оно обладает. Возьмем, напр., молекулу двуатомного газа и допустим, что она, как целое, может двигаться по произвольному направлению (3 ст. св.); далее, она может вращаться около произвольной из двух осей, проходящих через ее центр тяжести и перпендикулярных к прямой, соединяющей два атома (2 ст. св.; вращение около этой прямой невозможно, или его энергия ничтожно мала или нуль); наконец, два атома могут вибрировать, при чем их расстояние попеременно увеличивается и уменьшается (2 ст. св.). Такая молекула обладает семью ( $3 + 2 + 2$ ) степенями свободы.

Понятно, что вся энергия тела может быть распределена как угодно между теми движениями, которые соответствуют различным параметрам или, что то же самое, между различными степенями свободы. Представим себе теперь систему, состоящую из огромного числа совершенно одинаково устроенных тел; в каждом из них происходят или могут происходить те движения, которые соответствуют числу наличных степеней свободы. Но величина энергии и ее распределение между степенями свободы в различных телах самое разнообразное. Весь запас  $J$  энергии системы мы примем за меру абсолютной температуры  $T$  системы; огромное число тел,

входящих в ее состав, обозначим через  $N$ , так что средняя энергия  $i$ , приходящаяся на одно тело, равна  $J : N$ . Допустим теперь, что между телами происходят бесчисленные столкновения, непрерывно меняющие не только распределение всей энергии  $J$  системы между отдельными телами, но также распределение, в каждом теле, энергии между его степенями свободы. Оказывается, что в такой системе тел устанавливается само собою, иногда весьма быстро, некоторое определенное стационарное „состояние”, которое можно назвать состоянием равновесия. Когда такое состояние наступило, можно говорить о среднем значении энергии  $i_p$ , которое приходится на  $p$ -тую степень свободы одного тела, а также об энергии  $J_p = N i_p$ , которая вообще приходится на  $p$ -тую степень свободы всех тел системы или, как сокращенно говорят, на  $p$ -тую степень свободы самой системы. Общее число степеней свободы обозначим, как выше, через  $n$ ; ясно, что

$$\sum_{p=1}^n J_p = J.$$

Maxwell и Boltzmann доказали замечательную теорему о равномерном распределении энергии: при стационарном состоянии системы ее энергия равномерно распределяется между всеми степенями свободы. Это значит, что все  $J_p$  между собою равны, или что

$$J_p = \frac{1}{n} J. \dots \dots \dots (48)$$

Ясно, что и все  $i_p$  между собою равны, ибо

$$i_p = \frac{1}{N} J_p = \frac{1}{Nn} J. \dots \dots \dots (48, a)$$

Легко определить величину  $J_p$  для произвольного газа, когда дана его температура  $T$ . Обратимся сперва к грамм-молекуле одноатомного газа. Мы видели, см. (45), стр. 194, что для такого газа  $J = \frac{3}{2} RT$ , если предположить, что энергией вращения атомов можно пренебречь. Ясно, что этот газ обладает тремя степенями свободы и что, след., на каждую степень свободы грамм-молекулы одноатомного газа приходится энергия

$$J_p = \frac{1}{2} RT = 0,993 T \text{ мал. кал.}$$

а в среднем, на каждую степень свободы одного атома такого газа, энергия, см. (37) и (37, a), стр. 188, 189,

$$i_p = \frac{1}{N} J = \frac{R}{2N} T = \frac{k}{2} T = 3,274 \cdot 10^{-24} \text{ мал. кал.} = 1,370 \cdot 10^{-16} \text{ эрг.} \dots (49)$$

Полученный результат можно чрезвычайно обобщить. Мы видели, что энергия  $J_n$  поступательного движения молекул одной грамм-молекулы газа, при данном  $T$ , одна и та же для всех газов, независимо от их атомности, и равна  $\frac{3}{2} RT$ , см. (44, b). Закон равномерного распределения

дает отсюда, что для грамм-молекулы всякого газа приходится на каждую степень свободы энергия

$$J_p = \frac{1}{2} RT = 0,9925 T \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (50)$$

а в среднем, на каждую степень свободы одной молекулы энергия  $i_p$ , см. (49). Если система имеет  $n$  степеней свободы, то (48) и (50) дают  $J = \frac{n}{2} RT$  и, след.,

$$C_v = \frac{n}{2} R = n \cdot 0,993 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (50, a)$$

На каждую молекулу приходится средняя теплоемкость, см. (44, e),

$$\Delta i = \frac{n}{2N} R = n \cdot 0,344 \cdot 10^{-16} \text{ эрг.} \dots \dots \dots (50, b)$$

Но можно идти дальше: ко всякой системе, которая может находиться в тепловом равновесии с газом, должна прилагаться формула (50), напр., и к твердому телу, к жидкостям, к частицам, взвешенным в жидкостях, к эмульсиям, а также к вибраторам, испускающим лучистую энергию (напр., ионы, см. стр. 190).

Закон равномерного распределения приводит к следующим результатам, касающимся теплоемкости тел. Мы пользовались формулой (45), а потому ясно, что для одноатомных газов этот закон ничего не дает.

Двуатомные газы. Если, кроме поступательного движения, считать возможным только те два вращения, о которых было сказано на стр. 196, то получаются пять степеней свободы. Тогда (50, a) дает для двуатомного газа

$$C_v = \frac{3}{2} R = 4,963 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (50, c)$$

согласно с (44), а для средней теплоемкости молекулы, см. (50, a),

$$\Delta i = \frac{5}{2N} R = 1,720 \cdot 10^{-16} \text{ эрг.} \dots \dots \dots (50, d)$$

Трехатомные газы. Для них возможно, кроме общего поступательного движения в произвольном направлении (3 ст. св.), также и вращение около произвольной оси (3 ст. св.), так что они обладают не менее чем шестью степенями свободы, и

$$C_v = \frac{6}{2} R = 3 R = 5,955 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (50, e)$$

Возможны, однако, колебания атомов внутри молекулы. Если допустить три независимых друг от друга колебаний атомов попарно, то это дало бы еще шесть степеней свободы и  $C_v$  удвоилось бы. Однако, этого быть не может, так как колебания должны быть так или иначе связаны между собой. Для газов, содержащих более трех атомов в молекуле, возможны более сложные интрамолекулярные движения и, соответственно, большие

значения для  $C_v$ . Оказывается, что для хлороформа  $C_v$  около 16,7, для бензола около 27,3, для паров эфира около 33,6.

Тела твердые. Допускаем, что атомы твердых, одноатомных элементов могут совершать в любом направлении колебательные движения, которые, в первом приближении, можно принять за гармонические (синусоидальные). Им соответствуют шесть степеней свободы, а потому

$$C_v = \frac{6}{2} R = 3 R = 5,955 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (51)$$

Таким образом получилось число, близкое к числу Дюлонга и Пти (стр. 183). Заметим, что Boltzmann первый (1871) дал теорию теплоемкости твердых тел, показав, что при повышении их температуры одинаковые количества тепла тратятся как на увеличение кинетической, так и на увеличение потенциальной энергии частиц, если движения последних складываются из гармонических колебательных движений; числовых значений для  $C_v$  он, однако, не дает.

Мы видим, что теорема о равномерном распределении энергии объясняет число  $C_v = 5$  для двуатомных газов и  $C_v = 6$  для одноатомных твердых тел, каковыми мы можем считать металлы.

Однако, при ближайшем рассмотрении, этот результат оказывается далеко не столь блестящим, как это может казаться с первого взгляда. Начнем с двуатомных газов. Во-первых, оказывается, что для некоторых из них  $C_v$  значительно больше 5-ти, напр. 6,2 для  $Cl_2$ , 6,8 для  $Br_2$  и 6,5 для  $J_2$ . Во-вторых, теплоемкость  $C_v$  несомненно зависит от температуры; она, хотя и медленно, растет с повышением температуры, начиная от обыкновенной (до 6,2 для  $O_2$  и  $N_2$  при  $2000^\circ C$ ), и весьма сильно понижается при очень низких температурах. Мы увидим, что  $C_v$  для  $H_2$ , которое равно 4,85 при обыкновенной температуре, понижается до  $C_v = 3$ , т. е. до значения для одноатомных газов, при  $60^\circ K$  ( $-213^\circ C$ ). Казалось бы, что разного рода отступления могут быть объяснены появлением или исчезновением новых степеней свободы, напр., возникновением вибраций атомов, при чем  $C_v$  возросло бы до  $\frac{7}{2} R = 6,947$  мал. кал. С этим как будто согласуется, что  $C_v$  велико для газов, в молекулах которых атомы не крепко связаны, так что легко происходит диссоциация ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $J_2$ ). Понижение  $C_v$  от 5-ти до 3-х у  $H_2$  могло бы быть объяснено исчезновением двух степеней свободы, соответствующих вращательным движениям. Однако, тут является принципиальное и непреодолимое затруднение: исходя из закона равномерного распределения энергий, мы должны сказать, что как только появляется новое движение, оно должно получить на свою долю полную величину, приходящуюся на каждую степень свободы, т. е.  $C_v$  должно измениться на величину  $\frac{1}{2} R = 0,9925$  мал. кал.; иначе говоря,  $C_v$  может меняться только скачками, между тем как, в действительности,  $C_v$  меняется с температурой непрерывно. Можно было бы предположить, что с повышением температуры растет та часть теплоты, которая тратится на работу диссоциации молекул, или что возникают вибрации,

или исчезают вращения. Но такое простое объяснение означало бы отказ от теоремы о равномерном распределении энергии.

Обращаемся к закону Дюлонга и Пти. Этим законом занимался особенно много Richarz (1893—1912), который дал и строгий его вывод для „идеального“ твердого тела, в котором атомы совершают гармонические колебания, амплитуды которых малы сравнительно с расстоянием атомов друг от друга. В таких телах кинетическая энергия равна потенциальной, что и приводит к числу  $C_v = 6$ . Следовало бы ожидать, что при низких температурах, с уменьшением амплитуд,  $C_v$  делается строго равным  $3R$ . Посмотрим, каким образом Richarz объясняет наблюдаемые разнообразные отступления от закона Дюлонга и Пти.

I. Опыты относятся к величине  $C_p$ , а закон Д. и П. к  $C_v$ . Мы увидим ниже, что для твердых тел  $\gamma = C_p : C_v$  может доходить до 1,15. Таким образом величина  $C_p$  может иметь значения между 6 и 6,9. Кроме того,  $C_p$  должно было бы даже при  $C_v = \text{const.}$ , зависеть от  $T$ , как видно из общей формулы для  $C_p - C_v$  (см. ниже).

II. Смещения атомов могут быть и не малы, так что на движение атома влияют соседние с ним атомы. В этом случае потенциальная энергия не равна кинетической и иначе меняется с температурой, чем последняя, вследствие чего и  $C_v$  должно зависеть от  $T$ .

III. Такие условия мы имеем в элементах с малым объемом  $v$ , входящимся в среднем на один атом, и с малым атомным весом  $A$ . Это вполне подтверждается для  $Be$ ,  $V$  и  $C$  (очень малые  $v$  и  $A$ ), а также для  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $P$  и  $S$  (сравнительно малые  $v$  и  $A$ ). Нагревание увеличивает  $v$  и должно приблизить  $C_v$  к 6-ти, что и наблюдается. Behn (1900) находит, что зависимость от  $T$  тем больше, чем больше уклонение элемента от закона Д. и П. Так при  $-186^\circ$  для  $Pb$  ( $A = 207$ )  $C_v = 6,0$ ; для  $Pt$ ,  $Jr$ ,  $Sb$ ,  $Sn$ ,  $Cd$ ,  $Ag$  ( $A$  от 195 до 107)  $C_v$  около 5,4; для  $Pd$  и  $Zn$  ( $A = 106$  и 65,4) около 5,2; для  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Fe$ ,  $Mg$  ( $A$  от 64 до 24) около 4,3; для графита  $C_v = 0,9$ . Далее, Behn нашел, что для элементов со сравнительно малым  $v$ , хотя и большим  $A$ , влияние температуры больше, чем для соседних по отношению к  $A$  элементов, обладающих, однако, большим  $v$ ; напр., для  $Fe$  и  $Ni$  больше, чем для  $Cu$  и  $Zn$ , для  $Pd$  и  $Ag$  больше, чем для  $Cd$ ,  $Sn$ ,  $Sb$ , для  $Jr$  и  $Pt$  больше, чем для  $Pb$ . Wiegand (1905) нашел, что к  $Fe$  и  $Ni$  можно присоединить  $Co$  и отчасти  $Cr$  и  $Mn$ , к  $Sb-Fe$ , к  $Jr-W$ , к  $Pb-Vi$  и отчасти  $Tl$ .

IV. В твердых телах могут образоваться комплексы, т. е. сложные молекулы, особенно при малом  $v$ , что также должно привести к уменьшению  $C_v$ . Это относится к аллотропическим модификациям элементов, особенно твердых металлоидов, которые и по другим причинам не считаются одноатомными. Понижение температуры должно способствовать образованию комплексов. При уменьшении  $v$  (увеличение плотности) мы должны ожидать уменьшение  $C_v$ . Вальцовка,ковка, прокатка, закалка уменьшают  $C_v$ , как показавали Wigand, Schlett и Oberhoffer (1907).

V. Когда температура приближается к точке плавления или к точке полиморфного превращения, то часть тепла тратится на внутреннюю работу изменения структуры вещества, вследствие чего  $C_v$  увеличивается. То же самое относится к уничтожению магнитных свойств вещества.

VI. Возможно, что часть тепла тратится на увеличение энергии движения свободных электронов, находящихся внутри проводников электричества. Это вопрос спорный и мы к нему возвратимся.

Все приведенные здесь отступления от  $C_v = 5$  для двуатомных газов и почти все отступления от  $C_v = 6$  для твердых элементов совершенно не укладываются в рамки закона равномерного распределения энергии. Это не могло не вызвать сомнения в справедливости самого закона. Эти сомнения чрезвычайно усилились, когда закон был применен к вибраторам, испускающим лучистую энергию и находящимся в тепловом равновесии с молекулами газа. Тогда получилась для черного излучения (т. II) безусловно неверная формула Rayleigh-Jeans'a. И вот пришлось отказаться от закона равномерного распределения энергии в его общей форме и, прежде всего, от мысли о пропорциональности температуры тела, равным между собою, средним энергиям различных степеней свободы.

В заключение этого параграфа мы укажем на некоторые формулы, которые нам впоследствии понадобятся. Для каждого вещества должно существовать уравнение состояния вида  $F(v, p, t) = 0$ . Оно дает  $v = f_1(p, t)$  и  $p = f_2(v, t)$ ; частные производные мы обозначим через  $\frac{\partial v}{\partial t}$  и  $\frac{\partial p}{\partial v}$ . Из них первая относится к тепловому расширению при постоянном давлении  $p$ , вторая к — изотермическому сжатию. Обозначим через  $\alpha$  коэффициент теплового, объемного расширения при температуре  $t$ , отнесенный к объему при той же температуре; тогда  $\frac{dv}{dt} = \alpha v$ . Далее  $\frac{dv}{dp} = \beta v$ , где  $\beta$  коэффициент сжатия. В термодинамике мы выведем общую формулу

$$C_p = C_v - T \left( \frac{dv}{dt} \right)^2 \frac{dp}{dv} \dots \dots \dots (52)$$

Она дает

$$C_p = C_v + T \frac{\alpha^2 v}{\beta} \dots \dots \dots (52, a)$$

Эта формула показывает, что разность  $C_p - C_v$  может быть вычислена, когда известен коэффициент сжатия вещества. Для идеальных газов имеем  $pv = RT$ ; легко убедиться, что (52) или (52, a) дают уже известную нам формулу  $C_p - C_v = R$ . Формула (52, a) мало полезна, так как  $\beta$  известно для немногих веществ. Оказывается, что она может быть заменена другими формулами, имеющими, однако, в значительной степени эмпирический характер. Сюда относится, прежде всего, формула

$$C_p = C_v + C_p^2 \frac{T}{T_1} A \dots \dots \dots (52, b)$$



в которой  $T_s$  температура плавления и  $A$  для всех веществ приблизительно одинаковое число, около 0,0214. Можно написать (52, *b*) в виде

$$C_p = C_v + C_p^2 T b \dots \dots \dots (52, c)$$

где постоянная  $b$  зависит от рода вещества. Наконец, весьма часто употребляется ныне формула вида

$$C_p = C_v + aT^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (52, d)$$

где  $a$  постоянная, зависящая от рода вещества. Все приведенные формулы подтверждают, что  $C_p$  и  $C_v$  суть различные функции температуры, о чем уже было сказано на стр. 200.

§ 16. Первая работа Einstein'a (1907). Работа Naber'a. Мы видели, что закон равномерного распределения энергии должен подвергнуться существенному изменению: энергия одной степени свободы не может быть принята за меру температуры. Новый путь для теории открыл Planck (около 1900 г.), создавая свое бессмертное учение о лучистой энергии, которое будет подробно изложено в последнем томе. Здесь мы должны ограничиться немногими намеками. Источниками лучистой энергии служат вибраторы, т. е. колеблющиеся электроны или заряженные молекулы (ионы). По первой теории Планка эти вибраторы не поглощают и не испускают лучистую энергию непрерывной струей, но лишь целыми квантами  $h\nu$  (стр. 191), где  $\nu$  число колебаний вибратора, как бы скачками. По второй теории только испускание происходит квантами, а поглощение непрерывной струей. Результаты обеих теорий формально мало различны, но они приводят к различным выводам по вопросу об энергии при температуре абсолютного нуля. По первой теории эта энергия равна нулю; по второй она имеет конечную величину. Мы пока приемлем первую теорию. Планк, между прочим, получил формулу для средней энергии  $i$  вибраторов, находящихся в равновесии с лучистой энергией того же числа колебаний  $\nu$ :

$$i = \frac{h\nu}{\frac{\beta\nu}{e^T} - 1} \dots \dots \dots (53)$$

О величинах  $h$ ,  $\beta$  и  $\nu$  было сказано в § 13; напомним, что

$$\beta = \frac{h}{k} = \frac{hN}{R} = 4,865 \cdot 10^{-11} \dots \dots \dots (53, a)$$

Заменив в числителе  $h$  через  $\beta$ , получаем

$$i = \frac{R}{N} \cdot \frac{\beta\nu}{\frac{\beta\nu}{e^T} - 1} \dots \dots \dots (54)$$

На стр. 191 и 192 мы ввели обозначения  $\beta\nu = \theta$  и  $\beta\nu : T = \theta : T = x$ .

В 1907 г. появилась первая из сюда относящихся работ Einstein'a. Его основная мысль заключается в том, что молекулы тел должны находиться в тепловом равновесии с вибраторами, и что,

след., на каждую их степень свободы должно приходиться, в среднем, такое же количество энергии, как и на каждую степень свободы вибратора, обладающего (стр. 196) двумя степенями свободы. Эту мысль Einstein прилагает к одноатомному твердому телу, которое обладает шестью степенями свободы. Средняя энергия атома должна, при температуре  $T$ , равняться  $3i$ , а грамм-молекулы — энергии  $J = 3Ni$ , т. е.

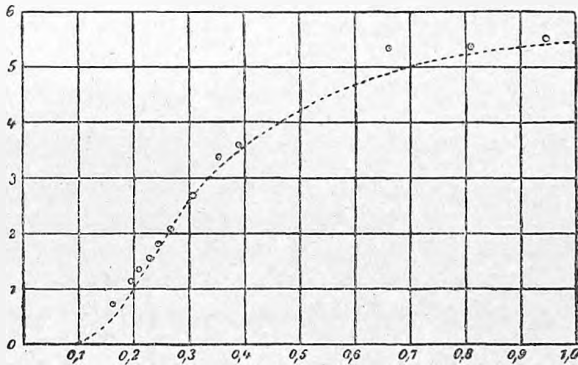
$$J = 3R \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} \dots \dots \dots (54, a)$$

Взяв производную по  $T$ , находим

$$\left. \begin{aligned} C_v &= 3R \frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} = 3RF(\beta \nu) = \Phi\left(\frac{T}{\beta \nu}\right) \\ \text{или } C_v &= 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3RF(\theta) = 3R\Phi\left(\frac{1}{x}\right) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (55)$$

Эта формула открыла новую эру в учении, сперва вопроса

Рис. 79.



о теплоемкости, а затем и вообще в учении о тепловых явлениях.  $C_v$  оказывается вполне определенной функцией температуры  $T$ ; ее зависимость от рода вещества выражается величиной  $\nu$  или, что удобнее, величиной  $\beta \nu$ . Для краткости мы ввели обозначение  $C_v = 3RF(\beta \nu) = 3RF(\theta)$  и  $3R\Phi\left(\frac{T}{\beta \nu}\right) = 3R\Phi\left(\frac{1}{x}\right)$ . На стр. 191 до 192 были приведены численные значения для  $\nu$ ,  $\theta = \beta \nu$  и  $x = \theta : T = \beta \nu : T$ ; они дают возможность ориентироваться по вопросу о зависимости величины  $C_v$  от  $T$  и  $\beta \nu$ . Формула (55) вызывает ряд общих замечаний.

Мы обозначим величину  $C_v$  еще в виде  $\Phi\left(\frac{T}{\beta \nu}\right)$ ; составим табличку чисел  $T : \beta \nu$  для различных  $T$  и  $\nu$  (или  $\lambda$ , если  $\nu$ , относится к лучистой

энергии, так что  $\lambda \nu = \nu = 3 \cdot 10^{10}$ ). Итак, числа следующей таблички обозначают величины, см. (42),

$$\frac{i}{x} = \frac{T}{\theta} = \frac{T}{\beta \nu} = \frac{kT}{h \nu} = \frac{RT}{N h \nu} = \frac{RT \lambda}{N h \nu} \dots \dots \dots (55, a)$$

$T$	$\lambda = 300$ $\nu = 10^{12}$	200 $1,5 \cdot 10^{12}$	100 $3 \cdot 10^{12}$	50 $6 \cdot 10^{12}$	25 $1,2 \cdot 10^{13}$	10 $3 \cdot 10^{13}$	5 $1,5 \cdot 10^{14}$	$1\mu$ $3 \cdot 10^{15}$
20°	0,42	0,28	0,14	0,07	0,035	0,014	0,007	0,0014
50°	1,0	0,70	0,35	0,17	0,09	0,035	0,017	0,0035
100°	2,1	1,4	0,70	0,35	0,18	0,070	0,035	0,0070
300°	6,2	4,2	2,1	1,0	0,50	0,21	0,10	0,021
500°	10,0	7,0	3,5	1,7	0,87	0,35	0,17	0,035
1000°	20,0	14,0	7,0	3,4	1,7	0,70	0,34	0,070

Заметим, что (55) дает при очень большом  $T : \beta \nu$  или очень малом  $\beta \nu : T$ , т. е. при высокой температуре или малом  $\beta$  (весьма малое  $\nu$  или очень большое  $\lambda$ ), что величина  $C_v$  стремится к пределу

$$\text{пред. } C_v = 3R = 5,95 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (55, b)$$

т. е. к числу, указанному законом Дюлонга и Пти. При весьма низких температурах (когда в знаменателе можно пренебречь единицей)  $C_v$  стремится к нулю, при чем кривая  $C_v = \Phi\left(\frac{T}{\beta \nu}\right)$  имеет при  $T = 0$  касание бесконечно высокого порядка, так как и все производные от  $C_v$  по  $T$  делаются равными нулю. На рис. 79 изображен вид кривой. Оказывается, что при  $\frac{T}{\beta \nu} > 0,9$  практически уже почти достигнуто предельное значение  $C_v = 5,9$ ; около  $\frac{T}{\beta \nu} = 0,4$  начинается быстрое уменьшение величины  $C_v$ , а при  $\frac{T}{\beta \nu} < 0,1$  величина  $C_v$  делается неощутительно малой. В табличке мы отделили числа, которые больше 0,9 и числа, которые меньше 0,1.

В формуле (55) встречается число колебаний  $\nu$  тепловых вибраторов твердого тела. Об этой величине нам придется сказать еще очень многое. Это те собственные колебания вещества, которые были рассмотрены на стр. 192. Допустим, что тепловыми вибраторами могут быть те же вибраторы, которые испускают лучистую энергию, т. е. заряженные молекулы (ионы) и электроны, но могут быть и другие молекулы, незаряженные и не испускающие лучистой энергии. В первом случае  $\nu$  определяется длиной волны остаточных лучей (стр. 191) или полос поглощения. Возможно, что в данном веществе существуют разного рода вибраторы с различными  $\nu$ . В этом случае

$$C_v = 3R \sum_i F(\beta \nu_i) = \sum_i \Phi\left(\frac{T}{\beta \nu_i}\right) \dots \dots \dots (55, c)$$

Для многоатомных веществ мы должны ожидать при высокой температуре  $C_v = 3Rn$ , где  $n$  число атомов в молекуле. Но общая формула

должна быть того же вида (55,а), где  $\nu_i$  относится к различным атомам. Ясно, что при не очень большом  $T$  мы получаем  $C_v < 3Rn$ ; при высоком  $T$  все тела должны давать  $C_1 = 5,94n$ .

Наша табличка показывает, что при обыкновенной температуре ( $T = 300^\circ$ ) электроны, дающие ультрафиолетовые лучи, в тепловых вибрациях не участвуют. Далее мы видим, что вибраторы, для которых  $\lambda = 48 \mu \left(\frac{T}{\beta \nu} > 0,9\right)$  дают уже предельное значение  $C_v = 3R = 5,95$ . Инфракрасные колебания (остаточные лучи) имеют, вообще,  $\lambda > 0,48 \mu \left(\frac{T}{\beta \nu} > 0,1\right)$ , а потому соответствующие вибраторы должны, при  $T = 300^\circ$ , участвовать в образовании величины  $C_v$ , и тем более, чем больше  $\lambda$ .

Для твердых тел могут явиться осложнения. Свободные электроны (в проводниках) могут, при достаточно высоком  $T$ , участвовать в образовании величины  $C_v$ . Возможно, что  $\nu$  для тепловых вибраций несколько отличается от  $\nu$  для световых процессов, а также, что  $\nu$  несколько зависит от  $T$ .

Для металлов, вообще, достаточно одного  $\nu$ , т. е. формулы (55), чтобы выразить зависимость  $C_v$  от  $T$ . Для других веществ приходится брать два и больше членов, т. е. пользоваться формулой вида (55,а). Заметим, что  $F(\beta \nu)$  обладает тем свойством, что при близких друг другу  $\nu_1$  и  $\nu_2$

$$F(\beta \nu_1) + F(\beta \nu_2) = 2F\left(\beta \frac{\nu_1 + \nu_2}{2}\right) \dots \dots \dots (55, d)$$

т. е., что можно ограничиться одним членом, взяв среднее значение  $\frac{1}{2}(\nu_1 + \nu_2)$ .

Einstein вычисляет по формуле (55) числа  $\nu$  и соответствующие им  $\lambda$  для  $T = 300^\circ$ . Он получает

	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fl</i>	<i>O</i>	<i>Si</i>	<i>B</i>	<i>H</i>	<i>C</i>
теплоемк. =	5,4	5	4	3,8	2,7	2,3	1,8	
$\lambda =$	42	33	21	20	15	13	12 $\mu$ .	

Для элементов с большим атомным весом получается  $\lambda > 48 \mu$ , ибо  $C_v$  близко к  $3R = 5,95$ ; это относится к металлам и, напр., к *Cl*. Einstein сравнивает найденные  $\lambda$  с наблюдаемыми  $\lambda$  для остаточных лучей и находит такой результат:

	$\lambda$ набл.	$\lambda$ вычисл.		$\lambda$ набл.	$\lambda$ вычисл.	
<i>CaFl<sub>2</sub></i>	24; 31,6	33; > 48		<i>CaCO<sub>3</sub></i>	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; > 48
<i>NaCl</i>	51,2	> 48		<i>SiO<sub>2</sub></i>	8,5; 9,0; 20,7	20; 21.
<i>KCl</i>	61,2	> 48				

Согласие весьма хорошее. Так, *CaFl<sub>2</sub>*, *CaCO<sub>3</sub>* и *SiO<sub>2</sub>* содержат атомы с малой теплоемкостью (кроме *Ca*) и, действительно, для них остаточные лучи имеют  $\lambda$  между 4,8 и 48  $\mu$ . Einstein рассматривает еще алмаз, для которого остаточных лучей не найдено. Для  $T = 331,3^\circ$  имеем теплоемкость 1,838; это дает по формуле (54), полагая  $\nu = 3,10^{10}$ ;  $\lambda$ , длину волны  $\lambda = 11 \mu$ . Далее, Einstein берет для  $C_v$  известные из опытов числа от

0,762 до 5,507 при  $T$  от  $222,4^{\circ}$  до  $1258,0^{\circ}$  и вычисляет величины  $x = \frac{T}{\beta \nu} = \frac{T \lambda}{\beta \cdot 3 \cdot 10^{10}}$ , где  $\lambda = 11 \mu = 11 \cdot 10^{-4}$  см. Получается ряд точек, хорошо укладываемых на кривой рис. 79. Einstein заключает, что алмаз должен давать остаточные лучи  $\lambda = 11 \mu$  (они не найдены), или что тепловой вибратор алмаза не возбуждает световых колебаний.

Мы весьма подробно рассмотрели классическую работу Einstein'a 1907 года. Забегая несколько вперед, укажем, что результаты измерений  $C_v$  при низких температурах систематически уклоняются от кривой рис. 79; уменьшение  $C_v$  происходит не столь быстро, как следовало бы по формуле (55) и наблюденные  $C_v$  больше теоретических. Nernst и Lindemann (1911) указали, что во многих случаях пригодна двучленная формула вида

$$C_v = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{\beta \nu \left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta \nu}{e^T} - 1\right)^2} + \frac{\beta \nu \left(\frac{\beta \nu}{2T}\right)^2}{\left(\frac{\beta \nu}{e^{2T}} - 1\right)^2} \right\} \dots \dots \dots (56)$$

т. е.

$$C_v = \frac{3}{2} R \{ F(\beta \nu) + F(\beta^2 \nu^2) \} \dots \dots \dots (56, a)$$

Мы увидим, что в других случаях приходится пользоваться формулами вида (55,с), напр.,

$$C_v = 3 R \{ a F(\beta \nu_1) + b F(\beta \nu_2) \} \dots \dots \dots (56, b)$$

а иногда прибавлять и третий член; здесь  $a$  и  $b$  эмпирически подбираемые коэффициенты. В заключение напомним, что формула (55), выведена при допущении первой теории Планка (стр. 202), приводящей к отсутствию энергии при  $T = 0$ . Вторая теория дает, вместо (53),

$$i = \frac{h \nu}{\frac{\beta \nu}{e^T} - 1} + \frac{h \nu}{2} \dots \dots \dots (57)$$

Вместо (54,а), получается для энергии  $J$  грамм-молекула одноатомного вещества

$$J = 3 R \left\{ \frac{\beta \nu}{\frac{\beta \nu}{e^T} - 1} + \frac{\beta \nu}{2} \right\} \dots \dots \dots (57, a)$$

формула (54,а) дает при  $T = 0$  нулевую энергию

$$J_0 = 0 \dots \dots \dots (57, b)$$

между тем как (57,а) дает

$$J_0 = \frac{3}{2} R \beta \nu \dots \dots \dots (57, c)$$

Подставляя  $R = 1,885$ ,  $\beta = 4,865 \cdot 10^{-11}$  и  $\nu = 3 \cdot 10^{14}$ ;  $\lambda$ , где  $\lambda$  выражено в  $\mu$ , получаем

$$J_0 = 1,773 \cdot 10^{-10} \nu = \frac{53148}{\lambda} \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (57, d)$$

Как видно, нулевая энергия получается весьма значительной, если, конечно, допустить, что до  $T = 0$  все атомы продолжают вибрировать с числом колебаний  $\nu$ . При  $\lambda = 300 \mu$ , т. е.  $\nu = 10^{12}$ , получаем нулевую энергию грамм-молекулы равную 177,3 мал. кал. Вся кривая  $J = f(T)$  по формуле (57,а) приподнята над кривой, определяемой формулой (54,а), на величину  $J_0$ . Для  $C_v$  обе формулы дают одно и то же выражение (55), если только  $\nu$  не зависит от  $T$ . Скажем еще несколько слов об интересной работе Haber'a (1911). Einstein придерживается взгляда Drude, полагающего, что вибраторы ультрафиолетовых излучений суть электроны, а вибраторы инфракрасных — заряженные молекулы (ионы). Допустим, что в данном веществе оба колебания гармонические и, что при одинаковых удалениях обоих вибраторов от их положений равновесия, на них действуют одинаковые силы. В таком случае легко доказать формулу

$$\frac{\lambda_{\phi}}{\lambda_K} = \sqrt{\frac{m}{M}},$$

где  $\lambda_{\phi}$  и  $\lambda_1$  длины волн ультрафиолетового и инфракрасного колебаний,  $m$  масса электрона и  $M$  масса молекулы. Примем  $M$  равным молекулярному весу; тогда  $m = \frac{1}{1833}$  и

$$\lambda_{\phi} = \frac{\lambda_K}{42,81 \sqrt{M}} \dots \dots \dots (58)$$

Эта формула дает возможность вычислить  $\lambda_{\phi}$ , когда известно  $\lambda_K$  и наоборот. Для  $NaCl$  и  $KCl$  Rubens нашел остаточные лучи  $\lambda_K = 51,2 \mu$  и  $\lambda_{\phi} = 61,1 \mu$ ; (58) дает соответственно  $\lambda_{\phi} = 1564 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\phi} = 1653 \text{ \AA}$ . Martens вычислил из наблюдений над дисперсией (т. IV) для тех же веществ полосы поглощения при  $\lambda_{\phi} = 1563 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\phi} = 1607 \text{ \AA}$ , так что получается подтверждение формулы (58). Martens находит еще полосы при  $\lambda_{\phi} = 1107 \text{ \AA}$  и  $\lambda_{\phi} = 1153 \text{ \AA}$ ; замечательно, что если в (58) подставить  $2M$  вместо  $M$ , то получаются  $\lambda_{\phi} = 1106 \text{ \AA}$  и  $1160 \text{ \AA}$ .

§ 17. Работы Sutherland'a, Madelung'a, Einstein'a (1911 г.), Debye'a, Born'a и Kármán'a и др. Буква  $\nu$  в формулах § 16-го обозначала число колебаний или частоту собственных колебаний данного вещества, и мы допустили, что  $\nu$  может равняться частоте колебаний, соответствующих инфракрасным остаточным лучам или, что то же самое, полосам поглощения.

Sutherland и Madelung (1910) одновременно высказали мысль, что существует связь между собственными, инфракрасными колебаниями вещества и его упругими колебаниями, а это привело к отождествлению тепловых колебаний вещества с его упругими (акустическими) колебаниями, т. е. к неожиданному слиянию учений о теплоте и о звуке.

Sutherland (1910) не развивает подробной теории; он полагает, что молекулярные силы суть силы электрические, и потому электрические

и механические колебания должны быть тождественны. Он рассматривает упругие поперечные колебания, длина полуволны которых равна расстоянию соседних молекул; вводя ряд добавочных гипотез, он вычисляет  $\nu$  для *NaCl*, *KCl*, *KBr* и *KJ* и находит их того же порядка, как и частота для остаточных лучей тех же веществ.

Значительно дальше дошел Madelung (1910), который определил связь между частотой  $\nu$  оптических, след., и тепловых колебаний, и упругими свойствами среды. Он рассматривает двуатомный кристалл правильной системы (*NaCl*, *KCl*), полагая, что атомы расположены в вершинах кубической решетки и заряжены попеременно положительно и отрицательно. Силы действуют между атомами, расположенными на концах ребра куба и между расположенными на концах диагонали стороны куба. Voigt показал, что упругие свойства такого кристалла определяются тремя коэффициентами, которые он обозначает  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$ . В конце этого параграфа мы помещаем раз'яснение смысла этих коэффициентов. Madelung выражает силы, потребные для всестороннего сжатия, для растяжения без поперечного сжатия и для сдвига параллельно одному из ребр кубов, через указанные коэффициенты. Затем он предполагает, что на рассматриваемую модель кристалла действует электрическое поле, исчезновение которого вызывает колебание частоты  $\nu$ . Вычисление дает

$$\nu = 1,709 \cdot 10^7 \frac{\sqrt{(M_1 + M_2)^2 \sqrt{c_{11} - 3c_{12} + c_{44}}}}{\sqrt{\rho} \sqrt{M_1 M_2}} \dots \dots \dots (59)$$

Здесь  $M_1$  и  $M_2$  атомные веса двух родов атомов и  $\rho$  плотность вещества. Madelung вычисляет  $\nu$  для *NaCl*, *KCl* и *CaF<sub>2</sub>*; в виде примера укажем, что для *NaCl* коэффициенты  $c_{11} = 4770 \cdot 10^8$ ,  $c_{12} = 1320 \cdot 10^8$  и  $c_{44} = 1294 \cdot 10^8$ . Для длины волны  $\lambda$  он находит числа, которые он составляет с  $\lambda$  остаточных лучей:

	<i>NaCl</i>	<i>KCl</i>	<i>CaF<sub>2</sub></i>
$\lambda$ вычисл. . . . .	82,6 $\mu$	66,23 $\mu$	45,02 $\mu$
Остаточн. лучи . . . .	51,2 "	61,2 "	31,6 "

Получаются числа одного порядка, и, таким образом, впервые получено указание на связь между упругими и световыми или тепловыми колебаниями. Недостаток этой теории заключается в том, что она дает для каждого вещества одно  $\lambda$ , между тем как опыты дают, по крайней мере, два различных  $\lambda$ .

Einstein (1911) сравнивает  $\nu$  в формуле (55) с упругими колебаниями данного одноатомного вещества, принимая для структуры последнего упрощенную модель. Он также пользуется кубической сеткой; в вершинах кубов он располагает атомы. У каждого атома имеется 26 соседних атомов, в действительности, неравно от него отстоящих. Einstein допускает, однако, что эти атомы равномерно расположены на поверхности шара, радиус  $d$  которого определяется из равенства  $\frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{8v}{N}$ , где  $v$  молекулярный объем,  $N$  число Авогадро. Центральный атом смещается,



остальные остаются неподвижными; когда расстояние  $d$  между двумя атомами делается равным  $d - \Delta$ , то между ними появляется сила  $a\Delta$ . Под влиянием всех 26-ти атомов центральный атом колеблется, при чем

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{26}{3} \frac{N}{M} a} \dots \dots \dots (60)$$

где  $M$  атомный вес. Отсюда длина волны

$$\lambda = 2\pi C \sqrt{\frac{3}{26} \frac{M}{aN}} \dots \dots \dots (60, a)$$

где  $C$  скорость распространения колебаний. Далее, Einstein вычисляет коэффициент сжатия  $\kappa$  вещества и находит

$$\kappa = \frac{9}{13} \frac{v^2}{ad^2N} \dots \dots \dots (60, b)$$

Вставив здесь  $d$  из равенства  $\frac{4}{3} \pi d^3 = \frac{8v}{N}$  и исключив  $a$  из (60, b) и (60, a), получаем, так как  $C = 3 \cdot 10^{10}$  и  $N = 6,1 \cdot 10^{23}$ ,

$$\lambda = 1,08 \cdot 10^3 M^{\frac{1}{2}} \rho^{\frac{1}{2}} \sqrt{\kappa} \text{ см.} \dots \dots \dots (61)$$

где  $\rho = \frac{M}{v}$  плотность вещества. Таким образом длина волны  $\lambda$  собственных колебаний, а след. и частоты  $\nu$  в формулах (55) и (56) выражены через атомный вес, плотность и коэффициент сжатия вещества. Вычисление дает следующие числа для  $\lambda \cdot 10^4$  см., т. е. для  $\lambda$ , выраженного в  $\mu$ :

<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Ni</i>	<i>Fe</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>	<i>Cd</i>	<i>Sn</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>
$\lambda = 45$	53	73	79	45	46	58	66	115	102	135	168 $\mu$ .

Измерения  $C$  для *Ag* могут быть выражены формулой (55), при чем оказывается  $\beta \nu = 162$ , а это соответствует  $\lambda = 90 \mu$  (см. табличку на стр. 192) т. е. величине, близкой числу  $\lambda = 73$ , вычисленной по формуле (61). Во второй работе того же года (1911) Einstein сравнивает число  $\lambda = 53 \mu$ , т. е.  $\nu = 5,7 \cdot 10^{12}$ , которое получается по формуле (61) для меди, с тем  $\nu$ , которое дают измерения теплоемкости. Если результаты этих измерений выразить двучленной формулой (56), то в ней следует принять для  $\nu$  число  $\nu' = 6,6 \cdot 10^{12}$ . Однако Einstein полагает, что истинное тепловое  $\nu$  есть среднее между  $\nu'$  и  $\frac{1}{2} \nu'$ , т. е., что тепловое  $\nu = \frac{3}{4} \nu' = 5,4 \cdot 10^{12}$ , согласно с формулой (61). В той же работе он указывает, что допущение подвижности соседних частиц должно значительно влиять на результат теории.

В следующем, 1912 году появились две выдающиеся работы: первая — Debye'я, вторая — Born'a и Kármán'a. Обращаемся к первой, к замечательной по своим результатам работе Debye'я, недостаток которой, однако, заключается в том, что ее основы не представляются убедительными. Debye также полагает, что тепловые колебания тождественны с упругими, стоячими, продольными и поперечными колебаниями, которые могут установиться в данном твердом и, прежде всего, одноатомном

теле. Тепловая энергия  $J$  не что иное, как сумма механических энергий всех этих колебаний. Рассматриваем грамм-атом вещества, содержащий  $N$  атомов. Все колебания, возможные в данном теле, составляют акустический и, в то же время, тепловой „спектр“ тела. Число этих возможных колебаний не бесконечно велико; оно не может быть больше  $3N$ , по числу степеней свободы тела. Деbye и вводит гипотезу, что существуют именно первые  $3N$  колебания, считая от наиболее медленных, т. е. он обрывает весь спектр на  $3N$ -том колебании, которому соответствует наибольшее возможное  $\nu = \nu_m$ . В этом и заключается то основное положение, необходимость которого мы назвали неубедительной. Величина  $\nu_m$ , частота наиболее быстрых колебаний, является в дальнейшем главной характеристикой данного вещества. Деbye доказывает, что число „линий“ спектра, т. е. число возможных колебаний, частота которых меньше некоторого данного  $\nu$ , равно

$$z = \nu^3 V F \dots \dots \dots (62)$$

где  $V$  объем тела, а  $F$  зависит от плотности  $\rho$  вещества и от его упругих свойств, которые можно характеризовать коэффициентом сжатия  $\kappa$  и коэффициентом Пуассона  $\sigma$  (т. I). Разбирая случай шара, Деbye выводит на основании теории упругости, что

$$F = \frac{4\pi}{3} \rho^{\frac{2}{3}} \kappa^{\frac{1}{3}} \left\{ 2 \left[ \frac{2(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} \right]^{\frac{3}{2}} + \left[ \frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \right]^{\frac{3}{2}} \right\} \dots \dots \dots (62, a)$$

Заметим, что Гольдгаммер (Казань, 1913) и Tetrode (1912) получают ту же формулу гораздо проще, рассматривая, вместо шара, куб. Те же ученые указали, что выражение для  $F$  может быть чрезвычайно упрощено, если ввести скорости  $c_t$  поперечных и  $c_l$  продольных колебаний, распространяющихся внутри твердого тела. Дадим очень простой вывод. В т. II мы показали, что

$$|c_t = \sqrt{\frac{N}{\rho}} \text{ и } c_l = \sqrt{\frac{E'}{\rho}} \dots \dots \dots (62, b)$$

где  $N$  модуль сдвига и  $E'$  модуль сжатия слоя. В т. I мы вывели формулы

$$\left[ E' = \frac{E(1-\sigma)}{(1+\sigma)(1-2\sigma)}; \quad N = \frac{E}{2(1+\sigma)}; \quad K = \frac{E}{\kappa} = \frac{E}{3(1-2\sigma)} \right] \dots \dots \dots (62, c)$$

Исключив  $E$  из первых двух формул и из первой и третьей, находим

$$N = \frac{E'(1-2\sigma)}{2(1-\sigma)} \text{ и } \kappa = \frac{3(1-\sigma)}{E'(1+\sigma)}, \text{ т. е. } \kappa = \frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)N}.$$

Отсюда

$$\frac{2\rho\kappa(1+\sigma)}{3(1-2\sigma)} = \frac{\rho}{N}, \quad \frac{\rho\kappa(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} = \frac{\rho}{E'}.$$

Теперь (62, a) дает

$$F = \frac{4\pi}{3} \left\{ 2 \left( \frac{\rho}{N} \right)^{\frac{3}{2}} + \left( \frac{\rho}{E'} \right)^{\frac{3}{2}} \right\} \dots \dots \dots (62, d)$$

или, см. (62, b),

$$F = \frac{4\pi}{3} \left\{ \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right\} \dots \dots \dots (63)$$

Числитель 2 является как следствие того, что возможны два взаимно перпендикулярных поперечных колебания. Формула (63) показывает, что форма тела никакой роли не играет.

На основании главного допущения мы имеем  $z = 3N$ , если  $\nu = \nu_m$ , так что

$$\nu_m = \left( \frac{3N}{VF} \right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (63, a)$$

Для числа  $dz$  возможных колебаний, частота  $\nu$  которых заключается между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ , находим из (62)  $dz = 3VF\nu^2 d\nu$ . Вставив сюда  $VF$  из (63, a), получаем

$$dz = 9N \frac{\nu^2 d\nu}{\nu_m^3} \dots \dots \dots (63, b)$$

Каждому колебанию соответствует энергия  $i$ , выраженная формулой (53) стр. 202, в которой  $\beta = h : k = Nh : R$ . Весь запас тепловой энергии тела равен

$$J = \int_0^{\nu_m} i dz = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1} \nu^3 d\nu \dots \dots \dots (63, c)$$

Введем обозначение (аналогичное  $\theta = \beta\nu$  на стр. 191).

$$\theta_m = \frac{h\nu_m}{k} = \beta\nu_m \text{ и } \xi = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\beta\nu}{T} \dots \dots \dots (63, d)$$

Здесь  $\theta_m$  размера температуры, а  $\xi$  нулевого размера, см. стр. 192 и 204. Кроме того введем величину, аналогичную (42), стр. 192,

$$x = \frac{\theta_m}{T} = \frac{\beta\nu_m}{T} \dots \dots \dots (63, e)$$

зависящую от температуры и от рода вещества, характеристическую которого является предельная частота колебаний  $\nu_m$ . Вводя  $\xi$  и  $x$  в (63 c) получаем

$$J = \frac{9NkT}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \dots \dots \dots (63, f)$$

Взяв производную по  $T$ , находим

$$C_v = 3Nk \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}.$$

Но  $3Nk = 3R = 5,955$  есть теплоемкость при высокой температуре; обозначим ее через  $C_\infty$ , так что

$$C_v = C_\infty \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\} \quad \dots \dots \dots (64)$$

или

$$C_v = C_\infty \Psi(x) = C_\infty \Psi\left(\frac{\theta_m}{T}\right)$$

Теплоемкость  $C_v$  одноатомного твердого тела есть универсальная функция величины  $x = \theta_m : T = \beta \nu_m : T$ . Легко убедиться, что при  $x = 0$  действительно получается  $C_v = C_\infty$ . Рассмотрим частные случаи.

1. Высокие температуры, т. е. малые  $x$ . Пользуясь известным разложением

$$\frac{1}{e^z - 1} = \frac{1}{z} - \frac{1}{2} + z \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{B_n}{(2n!)} z^{2n-2},$$

где  $B_n$  числа Bernoulli, получаем

$$\frac{C_v}{C_\infty} = 1 - \frac{x^2}{20} + \frac{x^4}{560} - \frac{x^6}{18144} + \frac{x^8}{633600} - \frac{x^{10}}{20064040} + \dots \dots \dots (64, a)$$

Первые четыре члена дают ошибку меньше 1%, когда  $x < 2$ , а шесть членов, когда  $x < 3$ ;  $x$  определено формулой (63, e).

II. Низкие температуры, т. е. большие  $x$ . Интегрируя по частям, можно уничтожить в числителе множитель  $\xi^3$ ; разлагая затем знаменатель по формуле

$$\frac{1}{e^\xi - 1} = e^{-\xi} \left\{ 1 + e^{-\xi} + e^{-2\xi} + \dots \right\}, \text{ получаем}$$

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{4\pi^4}{5} \frac{1}{x^3} - \frac{3x}{e^x - 1} - 12x \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx} \left\{ \frac{1}{nx} + \frac{3}{n^2 x^2} + \frac{6}{n^3 x^3} + \frac{6}{n^4 x^4} \right\} \dots (64, b)$$

где  $x$  определено формулой (63, e). Мы ограничиваемся первыми четырьмя членами ряда, так как они дают ошибку меньше 0,1% для всякого  $x > 2$  и меньше 1% для  $x > 3$ .

III. Весьма низкие температуры, т. е. большие  $x$ . Когда  $x > 12$ , то ошибка меньше 1%, если ограничиться первым членом выражения (64, b). Подставляя  $x$  по формуле (63, e), находим

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{4\pi^4}{5} \frac{T^3}{\theta_m^3} = 77,938 \frac{T^3}{\theta_m^3} \dots \dots \dots (64, c)$$

Закон Деbye'я: При весьма низких температурах теплоемкость  $C_v$  одноатомного твердого тела пропорциональна кубу абсолютной температуры. Для всего запаса энергии  $J$  при весьма низкой температуре мы получаем зависимость вида

$$J = aT^4 + J_0 \dots \dots \dots (64, d)$$

где  $J_0$  энергия при  $T = 0$  (стр. 206). Деbye сравнивает свою формулу (64) с формулами (55) Einstein'а и (56) Nernst'а и Lindemann'а.

В последние две формулы входит величина  $\beta\nu: T$ . Введем опять обозначение (стр. 191)

$$\theta = \beta\nu = \frac{h\nu}{k} \dots \dots \dots (64, e)$$

аналогичное (63,d) и, см. (55,a),

$$x = \frac{\beta\nu}{T} = \frac{\theta}{T} \dots \dots \dots (64, f)$$

отличающееся от  $x$  в (63) тем, что вместо предельного колебания  $\nu_m$  мы здесь имеем собственное колебание  $\nu$  вещества. Формулы (55) и (56) можно теперь написать в виде

$$\text{Einstein} \dots C_v = C_\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = f(x) \dots \dots \dots (65)$$

и

$$\text{N. и L.} \dots C_v = \frac{1}{2} C_\infty \left\{ \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{\frac{x}{2} e^{\frac{x}{2}}}{\left(\frac{e^{\frac{x}{2}}}{2} - 1\right)^2} \right\} = \frac{1}{2} \left\{ f(x) + f\left(\frac{x}{2}\right) \right\} \dots (66)$$

Ясно, что и по формулам Einstein'a и Nernst'a и Lindemann'a теплоемкость  $C_v$  одноатомного твердого тела есть универсальная функция величины  $x = \theta: T = \beta\nu: T$ . Debye сравнивает формулы (63), (65) и (66) для значений  $x$  от 0,25 до  $x = 40$ . Окажется, что формула (65) уже при  $x = 2$  уклоняется на 12%, а при  $x = 10$  на 94% от (63), между тем как (66) соответственно уклоняется только на 0,2% и 15,4%. Из рис. 79, стр. 203, в котором абсциссы суть  $\frac{1}{x}$ , видно, что  $x = 2$  соответствует сильному падению величины  $C_v$ , а  $x = 10$  ничтожно малому  $C_v$ . Кривая (63) Debye'я опускается менее круто, чем кривая (55) или (65) и касание ее с осью абсцисс при  $T = 0$  не бесконечно высокого, но лишь третьего порядка, см. (64,c). Nernst дает табличку величин  $C_v$  для различных  $x = \beta\nu: T$ , а именно:

$x = \beta\nu: T =$	0,0	1,0	5,0	10,0	20,0	40
Einstein: $C_v =$	5,955	5,48	1,02	0,027	0,000	0,000
Debye: $C_v =$	5,955	5,670	2,198	0,451	0,058	0,007.

Debye показывает, что из всех выражений вида  $C_v = af(x) + bf\left(\frac{x}{2}\right)$  только (66), т. е.  $a = b = \frac{1}{2}$ , дает для  $\int_0^\infty C_v dt$  ту же величину, как и (63).

Формула (61) показывает, что по Einstein'у

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{hC}{k\lambda} = \frac{7,89 \cdot 10^{-4}}{M^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{3}}} \dots \dots \dots (66, a)$$

( $C$  скорость света), между тем как формулы (63,a) и (63,d) дают, если положить  $V: M = \rho$  и в (64a) обозначить величину в скобках через  $f(\sigma)$ ,

по Деbye'ю,

$$\theta_m = \frac{35,74 \cdot 10^{-4}}{M^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \kappa^{\frac{1}{2}}}, \quad \frac{1}{[f(\sigma)]^{\frac{1}{3}}} \dots \dots \dots (66, b)$$

так что, кроме  $\kappa$ , входит еще  $\sigma$ . Деbye находит, что его формула (64) хорошо согласуется с результатами наблюдений для алмаза, *Al*, *Cu*, *Ag* и *Pb*; при соответственных значениях (в том же порядке)  $\theta_m = 1830^\circ$ ,  $396^\circ$ ,  $309^\circ$ ,  $215^\circ$  и  $95^\circ$ . Наконец, Деbye еще находит, что для *Al*, *Cu* и *Ag* (66, b) гораздо лучше согласуется с наблюдениями, чем (66, a).

В заключение отметим характерную особенность теории Деbye'я: она вовсе не обращает внимание на молекулярное строение вещества и, прилагая законы упругих колебаний, рассматривает твердое тело как сплошное, хотя наиболее короткие длины волн одного порядка с расстоянием соседних молекул друг от друга. Молекулярное строение учитывается только тем, что колебания обрываются на  $3N$ -ом.

На стр. 206 было сказано о нулевой энергии при  $T = 0$ , существующей по второй теории Планка. Трудно допустить, чтобы и эта энергия заключалась в упругих колебаниях, которые должны были бы затухать, как указал Wien. Кроме того уже вблизи  $T = 0$  эта энергия значительно преобладает над той, о которой говорит теория.

Теория Деbye'я относится к одноатомным твердым телам. Однако, Nernst полагает, что она приложима и к двуатомным кристаллам, каковы *NaCl*, *KCl*, *KBr*, *AgCl*, при очень низких температурах, когда колебания атомов внутри молекулы, происходящие, по его мнению, согласно формуле Einstein'а, уже обладают незаметно малой энергией, и остаются только колебания молекул, как целых; а эти колебания должны происходить согласно формуле Деbye'я.

Возражения против теории Деbye'я высказал Compton (1916); Tolman (1914) вывел одну из формул Деbye'я, исходя из своего „принципа подобия“ (principle of similitude), который он развивал в ряде любопытных статей. Tetrode (1913) развил для газов теорию, аналогичную теории Деbye'я; он между прочим нашел, что при весьма низких температурах, когда газ „вырождается“ (entartet), величины  $p$ ,  $v$ ,  $T$  и  $C_v$  связаны уравнениями:

$$\left. \begin{aligned} p^5 v^3 &= a_1 T^6; & J &= a_2 T^{\frac{8}{5}} v^{\frac{2}{5}} = a_3 T^{\frac{8}{5}} p^{-\frac{2}{5}} \\ C_v &= a_4 T^{\frac{5}{2}} v^{\frac{2}{5}}; & C_p &= a_5 T^{\frac{5}{2}} p^{\frac{2}{5}} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (66, c)$$

где  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_5$  различные постоянные.

Kamerlingh-Onnes и Keesom (1914) видоизменили теорию Tetrode, вводя для каждого колебания нулевую энергию (при  $0^\circ \text{K}$ )  $\frac{1}{4} h \nu$  на каждую степень свободы. Keesom (1913) также дал теорию для газов.

Обращаемся ко второй из упомянутых на стр. 209 замечательных работ 1912 года, авторы которых Born и Kármán. Теория этих ученых представляется весьма сложной и мы здесь должны ограничиться указанием ее основ и некоторых из ее результатов. Авторы, как раз противо-

положно Деbye'ю, исходят, подобно Madelung'у (стр. 208), из представления о молекулярной структуре одноатомного твердого вещества, рассматривая вопрос о возможных колебаниях пространственной решетки, образованной из атомов, расположенных в точках пересечений трех взаимноперпендикулярных систем равноотстоящих друг от друга прямых линий, т. е. в вершинах кубической решетки. Расстояние соседних частиц обозначим через  $a$ , массу частицы через  $m$ . Около каждой частицы расположены 18 ближайших к ней частиц, 6 на расстоянии  $a$  и 12 на расстоянии  $a\sqrt{2}$ . Когда центральная и эти соседние частицы сдвинуты, то на первую действует сила, в выражение которой входят 5 постоянных, из которых одну можно принять равной нулю, а две другие равными между собою; оставшиеся обозначим  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Они выражаются через величины  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$ , о которых было сказано на стр. 208, а именно

$$\alpha = a(c_{11} - c_{12} - c_{44}), \quad \beta = \frac{a}{2}(c_{44} - c_{12}), \quad \gamma = \frac{a}{4}(c_{44} + c_{12}) \dots (67)$$

Следует отличать пять групп возможных в решетке стоячих волн, а именно: поперечные и продольные колебания вдоль ребр кубов, поперечные и продольные вдоль диагоналей сторон кубов и одно вдоль диагоналей самих кубов. В каждой группе находится весьма большое число возможных колебаний, частота которых начинается от нуля и доходит до некоторых максимальных, предельных значений, соответствующих минимальной длине стоячей волны, равной удвоенному расстоянию соседних частиц, расположенных по направлению распространения колебаний. Частоты этих предельных колебаний (аналогичные  $\nu_m$  теории Деbye'я), в порядке вышеприведенном, суть

$$\nu_t = 2\sqrt{\frac{\alpha + 4\gamma}{m}} = 2\sqrt{\frac{a}{m}c_{11}}; \quad \nu_t = 2\sqrt{\frac{\beta + 2\gamma}{m}} = 2\sqrt{\frac{a}{m}c_{11}} \dots (67, a)$$

$$\begin{aligned} \nu' &= \sqrt{\frac{2\beta + 4\gamma}{m}} = \sqrt{\frac{a}{m}(3c_{44} + c_{12})}, \quad \nu'' = 2\sqrt{\frac{\alpha + \beta + 2\gamma}{m}} = \\ &= \sqrt{\frac{2a}{m}(2c_{11} - c_{12} + c_{44})} \dots \dots \dots (67, b) \end{aligned}$$

$$\nu_\mu = 2\sqrt{\frac{\alpha + 2\beta}{m}} = 2\sqrt{\frac{a}{m}(c_{11} - 2c_{12})} \dots \dots \dots (67, c)$$

Вогн и Kármán вычисляют соответствующие им длины волн  $\lambda_t$ ,  $\lambda_t'$  и  $\lambda_m$  для  $NaCl$ ,  $KCl$  и  $CaF_2$  и находят их близкими к инфракрасным длинам волн тех же веществ (остаточные лучи или полосы поглощения).

Каждому колебанию соответствует энергия  $i$ , выраженная формулой (53) стр. 202. Вводим некоторую величину  $\nu_0$ , которая есть среднее из нескольких предельных колебаний, и пусть, аналогично (55, a) и (63, e),

$$x = \frac{\beta \nu_0}{T} \dots \dots \dots (67, d)$$

Тогда окончательно получается



$$C_v = 3R \cdot \frac{3}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \frac{x^2 \sin^2 \frac{\omega}{2} e^{\frac{x \sin \frac{\omega}{2}}{2}}}{\left( e^{\frac{x \sin \frac{\omega}{2}}{2}} - 1 \right)^2} \omega^2 d\omega \quad \dots \dots \dots (68)$$

вместо (55) по Einstein'у и (64) по Debye'ю (где  $C_\infty = 3R$ ). Заметим, что  $\nu_0$  не соответствует какому-либо из инфракрасных колебаний. Кривая  $C_v$ , как функция температуры, проходит между кривыми (55) Einstein'a и (56) Nernst-Lindemann'a.

Измеренные  $C_v$  для *NaCl* между 25° К и 83°<sub>4</sub> К и для *KCl* между 22°<sub>8</sub> К и 86° К лучше согласуются с формулой Born-Kármán'a, чем с формулой Nernst-Lindemann'a.

Во второй работе (1913) Born и Kármán сравнивают свою теорию с теорией Debye'я. Оказывается, что первая из них дает при весьма низких температурах выражение

$$C_v = 2,74 \cdot 10^{10} \frac{M}{\rho} \left( \frac{T}{c_m} \right)^3 \quad \dots \dots \dots (68, a)$$

где  $M$  молекулярный вес,  $\rho$  плотность и  $c_m$  некоторая средняя скорость распространения упругих колебаний, которая определяется следующим образом. Проведем из какой-либо точки внутри тела телесный угол  $d\omega$  и пусть  $c_{i,\omega}$  скорость одного из возможных колебаний по направлению  $d\omega$ . Тогда

$$\frac{1}{c_m^3} = \frac{1}{12\pi} \int \left( \sum \frac{1}{c_{i,\omega}^3} \right) d\omega \quad \dots \dots \dots (68, b)$$

Для изотропного вещества получается

$$\frac{3}{c_m^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \quad \dots \dots \dots (68, c)$$

Где  $c_t$  относится к поперечным,  $c_l$  к продольным колебаниям, см. (62, b). Интересно сравнить (68, a) с формулой (64, c) Debye'я, в которой  $C_\infty = 3R = 5,955$ ,  $\theta_m = \beta \nu_m$ , см. (63, d),  $\nu_m$  определяется формулой (63, a), в которой  $V = M : \rho$  и  $F$  дано формулой (63). Подстановка дает по теории

$$\text{Debye'я} \quad \dots \dots \dots C_v = 0,932 \cdot 10^{10} \frac{M}{\rho} \left\{ \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right\} T^3 \quad \dots \dots \dots (68, d)$$

между тем как (68, a) и (68, c) дают по теории

$$\text{Born-Kármán'a} \quad \dots \dots C_v = 0,904 \cdot 10^{10} \frac{M}{\rho} \left\{ \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right\} T^3 \quad \dots \dots \dots (68, e)$$

Нельзя не удивляться, что две теории, столь различные в своих основах, приводят к почти тождественным результатам. Закон Debye'я (стр. 212) о пропорциональности  $C_v$  величине  $T^3$  при малых  $T$  получается, как мы видим, также из теории Born-Kármán'a.

Eucken (1913) указал, что, как Debye, так и Born и Kármán, сравнивая свои формулы с результатами опытов при низких температурах,

берут численные значения упругих постоянных, см. (62, b), относящиеся к обыкновенной температуре. Если взять значения при низких температурах, то согласие менее удовлетворительное; для  $Cu$ ,  $Al$  и  $Ag$  получаются по формулам слишком малые числа для  $C_v$ .

Thirring (1913) развил далее теорию Вогн-Кáргман'а; он вычислил  $C_v$  для  $Cu$ ,  $NaCl$  и  $KCl$  при низких температурах и нашел отклонения от 6 до 16%, которые, однако, удается объяснить. Во второй работе (1914) он применил теорию к многоатомным твердым телам. Ortqvist (1913) распространил теорию на кристаллы до ромбической системы. Гольдгаммер (1913) чрезвычайно упростил теории и дал интересное сравнение различных теорий между собою.

На стр. 208 и 215 мы встретились с тремя величинами  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$ , которыми Voigt характеризует упругие свойства кристаллов правильной системы. Для незнакомых с вопросом мы добавим здесь несколько слов. Подробное изложение находится в сочинениях: W. Voigt „Kompendium der theor. Physik,“ 1895, стр. 119—145; того же автора „Lehrbuch der Kristallphysik,“ 1910 стр. 156—183 и 560—763; F. Neumann, „Vorles. über die Theorie der Elasticität,“ 1885, стр. 164—202; Winkelmann, Physik, т. I, статья Auerbach'а.

Для читателей, мало знакомых с общою теорией упругости, мы ограничимся указанием, во что обращаются величины  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  при переходе от кристалла правильной системы к телу изотропному. На стр. 210, см. (62, c), мы уже напомнили о величинах,  $E$ ,  $\sigma$ ,  $E'$ ,  $K$  и  $N$ , рассмотренных в т. I, и указали на существующие между ними связи, из которых видно, что упругие свойства изотропного тела определяются двумя произвольными из этих пяти величин. В т. I мы еще говорили о постоянных  $\lambda$  и  $\mu$  Lamé, из которых

$$\mu = N, \quad \lambda = K - \frac{2}{3} N = E' - 2 N = \frac{\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} E \dots (a)$$

Когда кристалл правильной системы заменяется изотропным телом, то вместо трех величин  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  должны оставаться только две. Действительно, для изотропного тела

$$c_{44} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) \dots (b)$$

Остаются две величины  $c_{11}$  и  $c_{12}$ . Из них

$$c_{11} = E', \quad c_{12} = \lambda \dots (c)$$

и далее

$$c_{44} = \frac{1}{2} (c_{11} - c_{12}) = \mu = N \dots (d)$$

Итак,  $c_{11}$  переходит в модуль сжатия слоя,  $c_{12}$  — в постоянную  $\lambda$  Lamé, а  $c_{44}$  в модуль сдвига, или в постоянную  $\mu$  Lamé. Формула (a) и (62, c) дают теперь

$$\left. \begin{aligned} c_{11} = E' &= \frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} E = K + \frac{4}{3} N = \lambda + 2\mu \\ c_{12} = K - \frac{2}{3} N &= E' - 2N = \frac{\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)} E = \lambda \end{aligned} \right\} \dots (e)$$

Обратно мы имеем

$$\left. \begin{aligned} E &= \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}}, & \sigma &= \frac{c_{12}}{c_{11} + c_{12}}, & E' &= c_{11} \\ K &= \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}), & N = \mu &= \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = c_{44}, & \lambda &= c_{12} \end{aligned} \right\} \dots (f)$$

Возвратимся к одноосному кристаллу и предположим, что из него вырезан стержень, ось которого составляет углы  $\varphi, \psi$  и  $\theta$  с тремя главными осями кристалла, напр., ребрами куба, и, пусть  $\cos \varphi = \alpha$ ,  $\cos \psi = \beta$ ,  $\cos \theta = \gamma$ . Для такого стержня модуль Юнга  $E$  определяется формулой

$$\frac{1}{E} = -\frac{c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{1}{2c_{44}} + \left( \frac{1}{c_{11} - c_{12}} - \frac{1}{2c_{44}} \right) (\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4) \dots (g)$$

Рассмотрим частные случаи.

1. Ось стержня параллельна главным осям кристалла, т. е. перпендикулярна к сторонам куба. Тогда  $\alpha = 1, \beta = \gamma = 0$  и (g) дает для  $E$  то же выражение, которое в (f) найдено для случая изотропного тела. Обозначив это частное значение модуля Юнга через  $E_1$ , имеем

$$E_1 = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}{c_{11} + c_{12}} \dots (h)$$

В этом случае и  $\sigma$  выражается формулой (f).

2. Ось стержня параллельна диагонали стороны куба, т. е. перпендикулярна к стороне гранатоэдра. Тогда  $\alpha = 0, \beta = \gamma = 1 : \sqrt{2}$  и  $\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4 = \frac{1}{2}$ . Модуль Юнга обозначим через  $E_2$ ; формула (g) дает

$$\frac{1}{E_2} = \frac{c_{11}}{2(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{1}{4c_{44}} \dots (i)$$

3. Ось стержня параллельна диагонали куба, т. е. перпендикулярна к стороне октаэдра. Теперь  $\alpha = \beta = \gamma = 1 : \sqrt{3}$ ;  $\alpha^4 + \beta^4 + \gamma^4 = \frac{1}{3}$ . Для модуля Юнга  $E_3$  находим из (g)

$$\frac{1}{E_3} = \frac{1}{3(c_{11} + 2c_{12})} + \frac{1}{3c_{44}} \dots (k)$$

Легко видеть, что

$$\frac{1}{E_1} + \frac{3}{E_3} = \frac{4}{E_2} \dots (l)$$

Если в (i) и (k) вставить условие  $c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ , относящееся к изотропному телу, то, как и следует ожидать, получается  $E_2 = E_3 = E_1$ .

Для читателей, знакомых с общею теорией упругости, напомним, что через  $X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y$ , принято обозначать слагаемые внутренних натяжений. Далее имеются величины

$$\left. \begin{aligned} x_x &= \frac{\partial u}{\partial x}, & y_y &= \frac{\partial v}{\partial y}, & z_z &= \frac{\partial w}{\partial z} \\ y_z &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y}, & z_x &= \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z}, & x_y &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \end{aligned} \right\} \dots (m)$$

где  $u, v, w$  слагаемые смещения точки, координаты которой  $x, y, z$ . В самом общем случае шесть величин  $X_x, Y_y$  и т. д. суть линейные функции шести величин  $x_x, y_y$  и т. д., так что, напр., первое из шести уравнений имеет вид

$$-X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y \dots (n)$$

Во втором уравнении стоят коэффициенты  $c_{21}, c_{22}, c_{23}$  и т. д. до  $c_{26}$ . Всего получаются 36 коэффициентов от  $c_{11}$  до  $c_{44}$ . Для кристаллов правильной системы  $c_{11} = c_{22} = c_{33}, c_{44} = c_{55} = c_{66}, c_{12} = c_{13} = c_{21} = c_{23} = c_{31} = c_{32}$ ; остальные 24 величины равны нулю, так что остаются три величины  $c_{11}, c_{12}$  и  $c_{44}$ . Шесть уравнений (n) принимают вид

$$\left. \begin{aligned} -X_x &= c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{12}z_z \\ -Y_y &= c_{12}x_x + c_{11}y_y + c_{12}z_z \\ -Z_z &= c_{12}x_x + c_{12}y_y + c_{11}z_z \\ -Y_z &= c_{44}y_z, \quad -Z_x = c_{44}z_x, \quad -X_y = c_{44}x_y \end{aligned} \right\} \dots (n)$$

Для изотропного тела имеем еще, см. (b),  $c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = N$ , т. е. модулю сдвига,  $c_{11} = E'$  и  $c_{12} = \lambda$ , см. (c) и (d).

**§ 18. Дальнейшие работы по теории теплоемкости. Роль электронов.**  
**Определение числа  $\nu$ .** Из работ, не заключающих прямого развития теорий, рассмотренных нами, упомянем только о немногих. Benedicks (1913) развил в целом ряде статей теорию аггломерации, основанной на гипотезе, что с понижением температуры образуются аггломераты, т. е. сложные комплексы молекул, которые имеют, как самостоятельные цельные, свои особые движения. Эту гипотезу он приложил и к явлениям теплоемкости, объясняя ее уменьшение при низких температурах исчезновением некоторых степеней свободы. Его результаты хорошо согласуются с результатами наблюдений. Подобные же мысли развивали Duclaux (1912) и Compton (1915); работу последнего критически разобрал Schwerts (1916). Brillouin (1914) отрицает необходимость введения теории квант, т. е. применения формулы (53) стр. 202. Он исходит из следующего. Положим, что в данной среде могут распространяться колебания различных типов, обладающие одинаковой частотой  $\nu$ , но различными скоростями  $c_k$ ; тогда энергия распределяется между ними по закону

$$i_k = \frac{4\pi}{c_k^3} F(\nu),$$

где  $F(\nu)$  универсальная функция. В случае упругих колебаний получается энергия  $J(\nu)$  для колебаний частоты  $\nu$

$$J(\nu) = \left( \frac{2}{c_s^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \frac{c_0^3}{2} J_0(\nu, T),$$

см. (62, a), где  $J_0(\nu, \theta)$  плотность энергии частоты  $\nu$  при температуре  $T$  и  $c_0$  скорость распространения в эфире. Для каждого рода упругих колебаний существует максимальное  $\nu_m$ , зависящее от молекулярной структуры,

напр.,  $\nu_{i,m}$  и  $\nu_{i,m}$  при чем первое больше второго. Окончательно получается

$$J = \int_0^{\nu_{i,m}} \frac{J_0(\nu, T)}{C_i^3} d\nu + 2 \int_0^{\nu_{i,m}} \frac{J_0(\nu, T)}{C_i^3} d\nu \dots \dots \dots (69)$$

Когда  $T$  приближается к точке плавления, то  $c_i$  делается весьма малым; соответствующее увеличение  $J$  есть скрытая теплота плавления. Возникают поступательные движения частиц, и (69) делается неприменимой. Однако, спрашивается: откуда взять  $J_0(\nu, T)$ , не прибегая к теории квант?

Jürtnег также развил своеобразную теорию, не прибегая к понятию о квантах.

Рассмотрим теперь некоторые дальнейшие следствия, вытекающие из теорий, изложенных в последних трех параграфах. Мы видели, что  $C_0$  для твердых тел исчезает при некотором, хотя и весьма малом, но конечном  $T$ , т. е. не доходя до температуры абсолютного нуля. Это означает, что запас  $J$  тепловой энергии твердых тел делается постоянным, независимым от температуры и объясняется прекращением движения почти всех молекул. Но если  $J$  не зависит от  $T$ , то и самое понятие о температуре для таких тел исчезает (оно сохраняется для одноатомных газов, которые могут служить для ее измерения). Представляется вероятным, что не только  $C_v$ , но и все другие термические величины исчезают при весьма малом  $T$ . Сюда относятся, напр., коэффициент теплового расширения, коэффициент сжатия и др. Этот вопрос находится в тесной связи с термодинамической теоремой Nernst'a, с которой мы познакомимся в главе, посвященной термодинамике.

Мы видели, что теории дают для  $C_v$  выражение вида

$$C_v = 3 R F(\nu, T) \dots \dots \dots (70)$$

где  $\nu$  частота колебаний, к рассмотрению которой мы обратимся ниже; (69) выводится для одноатомных твердых веществ. Мы, однако, уже знаем, что для многих веществ формула вида (70) недостаточна и приходится  $C_v$  выражать двучленной формулой  $\frac{3R}{2} \left\{ F(\nu, T) + F\left(\frac{\nu}{2}, T\right) \right\}$  Nernst-Lindemann'a или более общему вида  $3R [aF(\nu_1, T) + bF(\nu_2, T)]$ , или даже трехчленной. Nernst (1912) полагает, что приложимость одночленной формулы к элементам есть признак их одноатомности, а необходимость дву-или трех-членной указывает на их многоатомность. К первой категории принадлежат, напр., *Al, Cu, Ag, Pb, Hg, Zn* и алмаз, ко второй — сера и графит. Оказывается, как мы видели, что и некоторые соли, как напр., *NaCl* и *KCl*, удовлетворяют формуле (70); это доказывает, что в точках пространственной сетки расположены не целые молекулы, но отдельные атомы, имеющие приблизительно одинаковые частоты колебаний. Это невозможно, напр., для *HgCl*, где массы атомов весьма различны; и, действительно, этой соли соответствует формула с двумя различными  $\nu$ . Позже Nernst несколько видоизменил свой взгляд на расположение атомов, но можно думать, что он к нему возвратился после открытий

Bragg'ов (см. учение о рентгеновых лучах). Наконец, Nernst показал, что, применяя формулы теории теплоемкости, можно определить молекулярный вес твердого кристаллизованного вещества, и применил этот способ к соединениям  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $KBr$ ,  $AgCl$ ,  $PbCl_2$ ,  $(HgCl)_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $(SiO_2)_2$  и  $(H_2O)_2$  (лед), молекулярные веса которых оказались соответственными приведенным здесь химическим формулам.

Весь запас  $J_1$  тепловой энергии, приходящийся на одну степень свободы может быть представлен в общем виде

$$J_1 = \frac{1}{2} Rf(\nu_1, \nu_2, \dots, T) \dots \dots \dots (70, a)$$

Так как величины  $\nu$  для различных веществ неодинаковы, то ясно, что при данном  $T$  энергия  $J_1$  грамм-молекулы различных веществ не одна и та же, а отсюда получается один из важнейших результатов нового учения о теплоемкости, основанного на теории квант: тепловое равновесие двух веществ не обусловлено равенством энергий движения их молекул. Только для одноатомных газов, для которых  $J_1 = \frac{1}{2} RT$ , мы имеем равенство энергий атомов при данном  $T$ . При достаточно высокой температуре мы должны для всех веществ иметь

$$\frac{dJ_1}{dT_1} = \frac{1}{2} R$$

и потому  $C_v = \frac{n}{2} R$ , где  $n$  число степеней свободы. Alterthum (1913) указал, что и при высоких температурах,  $J_1$  все-таки не делается пропорциональным  $T$ , но всегда остается меньше  $\frac{1}{2} RT$ . Так получается для  $Al$ , если принять формулу Einstein'a, что при высоких температурах

$$J_1 = \frac{1}{2} RT - 140 \text{ кал.},$$

что даже при  $T = 930^\circ$  составляет уклонение в более чем 12%. Положим вообще  $J_1 = \frac{1}{2} RT - \Delta$  и введем величину  $\tau = \Delta : \frac{1}{2} R$ ; тогда получается  $J_1 = \frac{1}{2} R(T - \tau)$ . Величину  $\mathfrak{X} = T - \tau$  Alterthum называет относительной температурой тела; мы имеем

$$J_1 = \frac{1}{2} R\mathfrak{X} \dots \dots \dots (70, b)$$

При высоких температурах  $\tau$  величина постоянная; при низких температурах  $\tau = T - f(\nu_1, \nu_2, \dots, T)$ . Этим определяется новая температурная шкала, различная для каждого твердого тела. В этой шкале, очевидно,  $C_v = n \frac{dJ_1}{d\mathfrak{X}} = n \frac{R}{2}$  величина постоянная. Если принять формулу Einstein'a, то легко вывести, что

$$T = \frac{\beta \nu}{\lg\left(1 + \frac{\beta \nu}{\mathfrak{X}}\right)} \dots \dots \dots (70, c)$$

Существует несколько попыток приложить идеи, лежащие в основе вышеизложенных теорий, к жидкостям. Сюда относится, напр., работа Eucken'a (1916) об одноатомных жидкостях. Eucken рассматривает жидкие  $H_2$ ,  $Ar$ ,  $Hg$ ,  $K$ ,  $Na$ ,  $Sn$ ,  $Ag$  и  $Ga(?)$ ; он обращает внимание на то, что около точки плавления теплоемкости твердого и жидкого вещества почти одинаковы и, что выше точки плавления сперва  $\frac{\partial C_p}{\partial t} < 0$ . Оказывается, что формула Деbye'я с постоянным  $\theta$  для жидкого водорода не приложима; приходится принять, что  $\theta$ , а след. и  $\nu$  зависят от запаса энергии  $J$ , а именно, что они пропорциональны  $\sqrt{J}$ . Получаются значения  $\theta$ :

$T = 18^{\circ},13$	$23^{\circ},25$	$30^{\circ},23$	$39^{\circ},92 \text{ K}$
$\theta = 47,1$	$55,8$	$66,5$	$79,8.$

Наблюдения над жидким  $H_2$  приводят Eucken'a к отрицанию существования нулевой энергии.

Мы обращаемся к рассмотрению того, что новая теория дала по отношению к вопросу о теплоемкости газов. Мы допустили (стр. 196) возможность трех различных движений в газах: поступательного и вращательного движений молекул и колебания атомов внутри молекулы. Одноатомные газы, в которых мы, повидимому, имеем дело только с первым из этих движений, мы оставим, пока, в стороне.

Обращаемся к двуатомным газам и рассмотрим, прежде всего, случай высоких температур, когда для первых двух движений уже достигнуто предельное значение  $\frac{1}{2}R$  для каждой из пяти степеней свободы, так что они дают  $\frac{5}{2}R$ , как часть величины  $C_v$ , которая всего равна

$$C_v = \frac{5}{2}R + RF(\nu, T) \dots \dots \dots (71)$$

где  $RF(\nu, T)$  обозначает одно из выражений Einstein'a, Nernst-Lindemann'a или Debye'я, дающих в пределе  $R$ , соответственно двум степеням свободы колебательного движения (гармонического). Здесь  $\nu$  есть частота колебаний атомов; она гораздо больше, чем  $\nu$  в телах твердых, так что  $\lambda$  порядка нескольких  $\mu$ . Во всех формулах величины  $\nu$  и  $T$  входят в виде сочетания  $\frac{\beta\nu}{T}$ , а потому ясно, что второй член в (71) лишь при очень высоких, вероятно ныне практически недостижимых температурах, начинает приближаться к пределу, а  $C_v$  к значению  $7\frac{R}{2} = 6,948$ . Опыты Pier'a для  $H_2$  до  $t = 2250^{\circ}C$  и Pier'a, а также Holborn'a и Henning'a для  $N_2$  до  $2500^{\circ}$  дали результаты, вполне согласные с (71), как показал Bjerrum (1911). Мы к этим работам еще возвратимся; упомянем только, что для  $H_2$  при  $t = 2000^{\circ}C$   $C_4 = 6,0$ , для  $N_2$  при  $2000^{\circ}C$   $C_v = 6,22$ , между тем как при не очень высоких температурах мы имеем  $C_v = \frac{1}{2}R = 4,96$ . Величина  $\lambda$ , соответствующая  $\nu$  в (71) порядка 2 — 3  $\mu$  в зависимости от того, которую из формул мы пользуемся. Атомы, входящие в состав молекул  $H_2$  и  $N_2$

не заряжены и потому их колебания не сопровождаются лучеиспусканием и не вызывают спектральных полос поглощения. Но в  $O_2$  и в  $CO$  атомы наэлектризованы и эти газы имеют инфракрасные полосы поглощения, которым соответствуют определенные  $\nu$ . Величина  $C_v$  для них, при различных  $T$ , почти совпадает с  $C_v$  для  $N_2$ . Оказывается, что  $\nu_1$  определенное из формулы (71), согласуется с  $\nu$ , которое соответствует инфракрасной полосе поглощения.

Для трехатомных газов поступательное и вращательное движения дают часть  $3R$  теплоемкости; к этому прибавляются три возможных колебаний трех пар атомов, так что

$$C_v = 3R + R \sum_{i=1}^3 F(\nu_i, T) \dots \dots \dots (71, a)$$

Предельное значение  $C_v = 6R = 11,94$ .

Для  $CO_2$  величина  $C_v$  растет от 6,80 при  $0^\circ$  до 11,5 при  $2000^\circ C$ . Частоты  $\nu_2$  и  $\nu_3$  колебаний атомов  $O$  и  $C$  (попарно) можно считать одинаковыми; частоту колебаний двух атомов  $O$  обозначим через  $\nu_1$ . Вjergum находит, что выражение Einstein'a, вставленное в (71, a), дает хорошее согласие с наблюдениями, если принять  $\lambda_1 = 14,7 \mu$  и  $\lambda_2 = \lambda_3 = 6,2 \mu$ . Если взять формулу Nernst-Lindemann'a, то следует принять  $\lambda_1 = 8,1 \mu$  и  $\lambda_2 = \lambda_3 = 5,0 \mu$ . Впрочем, получается также хорошее согласие, если в последней формуле принять  $\lambda$  равными длинам волн трех полос поглощения, а именно  $\lambda_1 = 14,7 \mu$ ,  $\lambda_2 = 4,3 \mu$  и  $\lambda_3 = 2,7 \mu$ .

Для  $H_2O$  (пары)  $C_v$  растет от 5,96 ( $3R$ ) при  $0^\circ C$  до 10,9 при  $3337^\circ K$ , что хорошо согласуется с (71, a), если пользоваться выражением Nernst-Lindemann'a и принять  $\lambda_1 = 3,6 \mu$  ( $H - H$ ) и  $\lambda_2 = \lambda_3 = 1,3 \mu$  ( $O - H$ ). Вjergum рассмотрел подобным же образом еще  $SO_2$  и  $NH_3$ .

Итак, мы видим, что возрастание величины  $C_v$  при высоких температурах, выше нормального значения  $\frac{n}{2}R$ , объясняется возникновением колебательных движений атомов внутри молекулы.

Для одноатомных газов мы должны ожидать, что  $C_v$  остается равным  $\frac{3}{2}R = 2,978$  до самых высоких температур.

Несравненно сложнее и, пожалуй, теоретически важнее вопрос о теплоемкости газов при весьма низких температурах. Мы упоминали об измерениях Eucken'a (1912)  $C_v$  для  $H_2$  до температуры  $T = 35^\circ K$ . Оказалось что  $C_v = 4,84$  при  $0^\circ C$ , т. е.  $T = 273^\circ$ ; при понижении  $T$  величина  $C_v$  уменьшается быстрее, чем даже по формуле Einstein'a, около  $T = 60^\circ$  достигает значения  $C_v = 3$ , характерного для одноатомных газов, и далее до  $T = 35^\circ$  ( $C_v = 2,98$ ) почти не меняется. Ясно, что последний член в (71) здесь уже никакой роли не играет и, что для многоатомных газов, при низких температурах,  $C_v$  состоит из двух частей

$$C_v = \frac{3}{2}R + C_r = 2,978 + C_r \dots \dots \dots (72)$$



где первый член соответствует поступательному, второй — вращательному движению молекул, последний уменьшается при понижении температуры и для  $H_2$  почти исчезает около  $T = 60^\circ$ . Вопрос о зависимости вращательного движения молекул от температуры вызвал многочисленные теоретические исследования, которые однако имеют наиболее тесное отношение скорее к вопросу о спектрах поглощения газов, чем к вопросу о их теплоемкости. Мы, поэтому, ограничиваемся немногими указаниями.

Когда двуатомная молекула вращается около оси, перпендикулярной к прямой, соединяющей атомы и проходящей через ее центр тяжести, то энергия вращения  $i = \frac{1}{2} K \omega^2$ , где  $K$  момент инерции относительно оси вращения и  $\omega$  угловая скорость (т. I). Пусть  $\nu$  число вращений в единицу времени; тогда  $\omega = 2\pi\nu$  и

$$i = \frac{1}{2} K (2\pi\nu)^2 = 2\pi^2 K \nu^2 = p\nu^2 \left. \vphantom{i} \right\} \dots \dots \dots (73)$$

где  $p = 2\pi^2 K$

Einstein и Stern (1913) дали теоретический вывод величины  $C_r$  для каждой из двух основных формул Planck'a (стр. 206), приводящих к двум выражениям для  $i$ , которые обозначим через  $i'$  и  $i''$ .

$$i' = \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad \text{и} \quad i'' = \frac{h\nu}{h\nu} + \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} \quad \dots \dots \dots (73, a)$$

Таким образом

$$p\nu^2 = i' \quad \text{или} \quad p\nu^2 = i'' \quad \dots \dots \dots (73, b)$$

Для грамм-молекулы получается энергия  $J_r$  вращения

$$J_r = N p \nu^2 = N i' \quad \text{или} \quad J_r = N p \nu^2 = i'' \quad \dots \dots \dots (73, c)$$

Эти формулы дают, если вставить  $i'$  или  $i''$ ,

$$T = \frac{h\nu}{k \lg \left( 1 + \frac{h}{p\nu} \right)} \quad \dots \dots \dots (74)$$

или

$$T = \frac{h\nu}{k \lg \left( \frac{h}{p\nu} - \frac{h}{2} + 1 \right)} \quad \dots \dots \dots (74, a)$$

Формулы (74) и (74, a) показывают, что всякой температуре соответствует свое число  $\nu$  вращений.

Далее (73, c) дает  $C_r \frac{\partial J_r}{\partial T} = 2N p \nu \frac{\partial \nu}{\partial T}$ ; определив  $\frac{\partial \nu}{\partial T}$  из (74) и из (74, a), получаем

$$C_r = 2N p \nu \frac{\nu}{T \left( 1 + \frac{kT}{p\nu^2 + h\nu} \right)} \quad \dots \dots \dots (75)$$

или

$$C_r = 2N p \nu \frac{\nu}{T \left( 1 + \frac{kT}{p\nu^2 - \frac{h^2}{4p}} \right)} \quad \dots \dots \dots (75, a)$$

Einstein и Stern находят, что (74) и (75) совершенно не согласуются с наблюдениями Eucken'a над водородом; кривая  $Cr = f(T)$  имеет при  $T = 0$  касательную, совпадающую с осью ординат. Наоборот, формулы (74,а) и (75,а) хорошо выражают эти наблюдения, и кривая  $Cr = f(r)$  имеет с осью абсцисс соприкосновение бесконечно высокого порядка. Приходится взять  $p = 2,90 \cdot 10^{-40}$ , т. е. момент инерции молекулы водорода  $K = p : 2\pi^2 = 0,147 \cdot 10^{-40}$ ; принимая массу атома водорода  $m = 1,662 \cdot 10^{-24}$  гр., мы получаем для расстояния атомов друг от друга  $0,42 \cdot 10^{-8}$  см. Einstein и Stern видят в своем выводе доказательство преимущества второй из формул (73,а), т. е. существования нулевой энергии (при  $T = 0$ ).

Однако, Н. А. Lorentz (1911) и Vjerrum (1912) еще раньше указали, что при исследовании вращения молекул необходимо ввести теорию квант и что кинетическая энергия  $i$  вращения должна быть целым кратным величины  $h\nu$ . Полную теорию дал впервые Ehrenfest (1914), который положил в основу предположение, что энергия  $i$  должна быть целым кратным от  $\frac{h\nu}{2}$ . Впрочем, эта разница влится только на численное значение момента инерции  $K$ , получаемого из определения величины  $C_v$ . Теория Ehrenfest'a была весьма детально изложена Гольдгаммером (1914). Итак, полагаем, что  $i_n$  одно из возможных значений энергии  $i$ , и, что ему соответствует число вращений  $\nu_n$ . Тогда имеем

$$i_n = \frac{1}{2} K (2\pi\nu_n)^2 = 2\pi^2 K \nu_n^2 = n \frac{h\nu_n}{2} \dots \dots \dots (76)$$

Отсюда

$$\nu_n = n \frac{h}{4\pi^2 K}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \dots \dots (76, a)$$

Полагая

$$\left. \begin{aligned} \nu_1 &= \frac{h}{4\pi^2 K} \\ \nu_n &= n\nu_1 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (76, b)$$

имеем

Первый, еще Vjerrum получил весьма важный вывод: числа вращений молекулы должны быть пропорциональны ряду целых чисел. Вытекающие отсюда замечательные следствия для спектров поглощения газов, атомы которых заряжены, мы здесь, понятно, не рассматриваем. Ehrenfest развил теорию по методам статической механики; ограничиваемся указанием результатов.

(76) и (76,а) дают

$$\left. \begin{aligned} i_n &= \frac{h^2}{8\pi^2 K} n^2 = \gamma n^2 \\ \gamma &= \frac{h^2}{8\pi^2 K} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (76, c)$$

где

Возможные значения энергии суть:

$$i_0 = 0, \quad i_1 = \gamma, \quad i_2 = 4\gamma, \quad i_3 = 9\gamma, \quad i_4 = 16\gamma \dots i_n = n^2\gamma \dots (76, d)$$

Вычисление показывает, что, из  $N$  частиц, число  $N_n$  частиц, обладающих энергией  $i_n = n^2 \gamma$ , равно

$$N_n = N \frac{e^{-\frac{i_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{i_n}{kT}}} \dots \dots \dots (76, e)$$

Введем еще обозначение

$$\sigma = \frac{\gamma}{kT} = \frac{h^2}{8\pi^2 K kT} \dots \dots \dots (76, f)$$

Тогда

$$\frac{i_n}{kT} = \frac{\gamma n^2}{kT} = \sigma n^2 \dots \dots \dots (76, g)$$

и

$$N_n = N \frac{e^{-\sigma n^2}}{\sum e^{-\sigma n^2}} \dots \dots \dots (76, h)$$

Вся энергия грамм-молекулы газа от вращения молекул около двух возможных осей равна  $J_r = 2 \sum N_n i_n$ . Теперь (76, g) и (76, c) дают

$$J_r = 2 N \gamma \frac{\sum e^{-\sigma n^2} n^2}{\sum e^{-\sigma n^2}} = -2 N \gamma \frac{\partial}{\partial \sigma} \lg \sum e^{-\sigma n^2} \dots \dots \dots (77)$$

Далее теплоемкость вращения молекул

$$C_r = \frac{\partial J_r}{\partial T} = \frac{\partial J_r}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{\partial J_r}{\partial \sigma} \cdot \frac{\gamma}{kT^2} = -\frac{\partial J_r}{\partial \sigma} \cdot \frac{k\sigma^2}{\gamma},$$

а потому, так как  $Nk = R = 1,985$ ,

$$C_r = 2 R \sigma^2 \frac{\partial^2}{\partial \sigma^2} \lg \sum e^{-\sigma n^2} = f(T) \dots \dots \dots (78)$$

где  $\sigma$ , как функция температуры  $T$ , определяется формулой (76, e). При малых  $T$  получается  $C_r = 4\sigma^2 e^{-\sigma}$ , т. е., см. (76, e), зависимость вида

$C_r = A T^{-2} e^{-\frac{\alpha}{T}}$ . Эта функция имеет при  $T=0$  соприкосновение бесконечно высокого порядка, хотя в теорию не было введено представление о нулевой энергии и в этом заключается весьма важная особенность теории Ehrenfest'a. Кривая  $f(T)$  имеет, однако, своеобразный вид: она сперва круто поднимается, достигает максимума, затем несколько понижается и вновь поднимается, достигая асимптотически предельного значения  $C_r = R$ . Для водорода Ehrenfest находит  $\sigma T = 570$ , см. (76, e), откуда  $K = 0,69 \cdot 10^{-40}$ ; максимум  $C_r = 0,89 R$  находится при  $T = 250^\circ$ , минимум  $C_r = 0,76 R$  при  $T = 550^\circ$ . На опыте такого хода функции  $f(t)$  не обнаружено, но Гольдгаммер объясняет это тем, что вообще слабое понижение  $C_r$  маскируется возникновением третьей части теплоемкости  $C_v$ , зависящей от колебаний атомов.

Дальнейшие теоретические исследования по вопросу о вращающихся двуатомных, заряженных молекулах принадлежат Planck'у (1917). Однако, эти исследования относятся пока только к теории поглощения

лучистой энергии газом и не были приложены автором к освещению вопроса о теплоемкости газа.

Вопросом о приложении теории квант к одноатомным газам, т. е. к поступательному движению частиц, занимались Tetrode (1913), Lenz (1913), Sackur (1913) и Keesom (1913). Мы увидим, что для таких газов  $C_v = \frac{3}{2} R$  от самых высоких, до весьма низких температур. Keesom прилагает к газу основы теории Debye'я; он полагает, что в условиях равновесия между поступательным движением частиц и лучистой энергией должны играть роль величины  $\frac{1}{2} h\nu$ , где  $\nu$  частота одного из возможных колебаний в газе. Sackur нашел, что давление газа больше  $p = RT : v$ , но разница исчезает при высоких  $T$ . При весьма малом  $T$  давление приближается к нулевому значению, которое для He равно 0,25 мм. при нормальной его плотности. Keesom находит при высоких температурах

$$C_v = \frac{3}{2} R \left( 1 - \frac{1}{525} \frac{\Theta^4}{T^4} \right) \dots \dots \dots (79)$$

где  $\Theta = \beta \nu_m$  играет подобную же роль, как в теории Debye'я. Для низких температур

$$C_v = \frac{8\pi^4}{5} \cdot \frac{3}{2} R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \dots \dots \dots (79, a)$$

где  $\Theta_0$  другая величина. Последняя формула по виду тождественна с (64,с) стр. 212; закон кубов получается, таким образом, и для газов.

Мы уже упоминали, что неоднократно поднимался вопрос о значении свободных электронов, существующих в проводниках электричества, для теплоемкости  $C_v$ ; при повышении температуры часть протекающей теплоты должна, казалось бы, тратиться на увеличение энергии их движения. На это указал впервые Reinganum (1900); Richardz (1908) объясняет этим повышенное значение  $C_v$  для K, Na и Li при средних и высоких температурах.

Richter (1908), а также Magnus и Lindemann (1910) считают влияние электронов ничтожным; в новых работах Reinganum (1909, 1911) полагает, что лишь часть энергии электронов входит в состав величины  $C_v$ . За важное значение электронов для  $C_v$  высказался в ряде статей Koenigsberger. Он сперва (1911) дает формулу

$$C_v = F(\nu, T) + 3p\sqrt{T} \dots \dots \dots (80)$$

где  $F(\nu, T)$  есть выражение Einstein'а (55) стр. 203, а  $p$  максимальное число электронов, которые около 1500°, в среднем, приходится на один атом; это число практически находится между  $\frac{1}{4}$  и 1. В позднейшей работе (1912) он принимает для  $F(\nu, T)$  выражение Nernst-Lindemann'а (56) стр. 206, а добавочному члену придает более сложную форму.

Перейдем к вопросу об определении частоты колебаний, которая под обозначением  $\nu$  или  $\nu_m$  (Debye) встречается во множестве различных формул, определяющих  $C_v$  как функцию температуры  $T$ . С некоторыми

способами определения  $\nu$  мы уже познакомились. Приводим обзор этих и еще ряда других способов.

1. Остаточные лучи Rubens'a. Они были упомянуты на стр. 191; их частота  $\nu$  нередко принималась за то самое  $\nu$ , которое входит в формулу  $C_v = F(\nu, T)$ , хотя, напр., Einstein указывает на причины, почему электромагнитные колебания могут и не совпадать с колебаниями термическими, не говоря уже о том, что, при наличии вторых, первые могут и вовсе отсутствовать.

2. Исследование теплоемкости  $C_v$  как функции температуры дает возможность определить  $\nu$ , если исходить из определенного вида зависимости  $C_v$  от  $T$  и от  $\nu$ . Сюда относятся формулы (55), (56), (64) и (68). Но при этом может оказаться, что одного  $\nu$  недостаточно, и что приходится прибегать, напр., к формулам вида (56, b), т. е. к эмпирическому определению двух, а иногда и трех различных  $\nu$ .

3. Формула Madelung'a, см. (59) стр. 208,

$$\nu = 1,709 \cdot 10^7 \frac{\sqrt{(M_1 + M_2)^2 \sqrt{c_{11} - 3c_{12} + c_{44}}}}{\sqrt[6]{\rho} \sqrt{M_1 M_2}} \dots \dots \dots (81)$$

Значение букв было указано на стр. 208;  $\rho$  плотность.

4. Формула Einstein'a

$$\nu = 3,3 \cdot 10^7 M^{-\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{6}} \kappa^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (82)$$

На стр. 209 приведена та же формула для  $\lambda = 3 \cdot 10^{10}$ :  $\nu$ , см. (61), и указано значение букв ( $\kappa$  коэффициент сжатия). Einstein (1911) указал еще одну формулу, которую он получил, основываясь только на соображениях о размерности различных физических величин; ее можно привести к виду

$$\nu = 26 \frac{T^{\frac{1}{3}} N^{\frac{1}{6}}}{M^{\frac{1}{3}} V^{\frac{1}{2}}} k^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (83)$$

где  $T$ ,  $M$ ,  $N$  и  $V$  (объем  $M : \rho$ ) имеют обычное значение, а  $k$  коэффициент теплопроводности; эта формула относится к дурным проводникам теплоты.

5. Формула Debye'я. Если в формулу (63, a) стр. 211 ввести, вместо  $F$ , выражение (62, a) и подставить в него  $N = 6,1 \cdot 10^{23}$  и  $V = M : \rho$ , то получается

$$\nu_m = 7,4 \cdot 10^7 M^{-\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{6}} \kappa^{-\frac{1}{2}} [f(\sigma)]^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (84)$$

где  $f(\sigma)$  та функция коэффициента Пуассона  $\sigma$ , которая в (62, a) находится в скобках. Если же в (63, a) подставить  $F$  из (62, c), то получается

$$\nu_m = 7,4 \cdot 10^7 M^{-\frac{1}{3}} \rho^{-\frac{1}{6}} \left\{ 2 \left( \frac{1}{N} \right)^{\frac{2}{3}} + \left( \frac{1}{E'} \right)^{\frac{2}{3}} \right\}^{-\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (84, a)$$

где  $N$  модуль сдвига и  $E'$  модуль сжатия слся.

6. Формула Lindemann'a. Этот ученый исходит из гипотезы, что плавление твердого тела происходит, когда амплитуды колебаний частиц,

в среднем, делаются равными половине среднего расстояния частиц друг от друга, так что частицы доходят до взаимного соприкосновения. Это приводит к формуле

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{T_s}{M V_1^2}} \dots \dots \dots (85)$$

где  $T_s$  температура плавления.

7. Формула Alterthum'a:

$$\nu = 4,2 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{1}{M \alpha V_1^2}} \dots \dots \dots (86)$$

где  $\alpha$  коэффициент линейного теплового расширения. Ту же формулу вывел Ratnowsky.

8. Формула Benedicks'a.

$$\nu = 6,3 \cdot 10^{11} \frac{1}{M} \sqrt{\frac{e}{\alpha}} = \frac{6,3 \cdot 10^{11}}{\sqrt{M \alpha V}} \dots \dots \dots (87)$$

Benedicks предложил еще более простую формулу  $\nu = \text{Const.} \sqrt{\frac{e}{M}}$ , но она может дать лишь весьма грубое приближение.

9. Формула Grüneisen'a.

$$\nu = 2,9 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{C_v}{3 \alpha V^2}} \dots \dots \dots (88)$$

10. Формула Allen'a (1917) служит не для определения числа  $\nu$ , но выражает некоторое свойство этой величины. Пусть  $N$  порядковое число элемента по Moseley'ю (т. IV), т. е. в периодической системе. В таком случае Allen находит, что

$$N \nu = n A \dots \dots \dots (88, a)$$

где  $A = 21,3 \cdot 10^{-12}$  сек.<sup>-1</sup> и  $n$  целые числа для 26 металлов и некоторых неметаллов.

11. Величина  $\nu$  для соединений. Russel (1912), допуская закон Коппа (стр. 186), старался определить, сохраняют ли атомы в соединениях свои частоты  $\nu$ ; к его работе мы возвратимся ниже. Koref (1912) принимает для числа  $\nu'$  колебаний атома в соединении формулу, аналогичную (85),

$$\nu' = 2,8 \cdot 10^{11} \sqrt{\frac{T_s'}{M V_1'^2}} \dots \dots \dots (89)$$

где  $T_s'$  точка плавления соединения и  $V_1'$  атомный объем данного элемента в соединении. Если молекулярный объем есть аддитивное свойство, т. е. равен сумме атомных объемов, то  $V_1' = V$ , и в этом случае

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T_s'}{T_s}} \dots \dots \dots (89, a)$$

Влом (1913) сравнил различные формулы для  $\nu$ , но к ясным и окончательным результатам не пришел. Василевский (1913) также дал обзор способов определения  $\nu$ .

В заключение приведем еще некоторые формулы, связывающие теплоемкость  $C_v$  с другими физическими величинами.

1. Grüneisen (1908) дал формулу

$$\frac{\alpha}{C_v} = \text{Const.} \dots \dots \dots (90)$$

т. е. не зависит от температуры  $T$ . Эта формула может быть термодинамически выведена на основании теоремы Nernst'a (см. термодинамику).

2. Grüneisen (1913) нашел эмпирически, что при низких температурах

$$\frac{W}{T} = a C_v \dots \dots \dots (90, a)$$

где  $W$  электрическое сопротивление,  $a$  постоянное.

3. Можно вывести ряд соотношений, сравнивая между собой различные выражения для  $\gamma$ . Так (82) и (88) дают

$$\frac{3\alpha V}{\alpha C_v} = \text{Const.} \dots \dots \dots (90, b)$$

т. е. одинаковое для всех твердых тел.

**§ 19. Результаты измерений теплоемкости. Тела твердые и жидкие.**

Приступая к обзору результатов измерений теплоемкости различных веществ, мы по возможности будем избегать списков числовых величин теплоемкостей, которые можно найти в известных сборниках физических постоянных. Выбирая материал, мы остановимся на результатах, во-первых, достоверных, во-вторых — добытых за последние годы наиболее усовершенствованными экспериментальными способами, и, в третьих, произведенных для проверки выводов тех теорий, которые были изложены на предыдущих страницах. Мы начнем с тел твердых и жидких и обращаемся, прежде всего, к указанию немногих фактов, имеющих более общий характер. Нам при этом придется, особенно в начале, иметь дело с теплоемкостями  $c_p$  и  $c_v$ , отнесенными к единице массы (или веса) вещества, а не с молекулярными теплоемкостями  $C_p$  и  $C_v$ . Мы, где возможно, будем писать  $c$  вместо  $c_p$ . Когда указаны две температуры, то  $c$  будет, понятно, обозначать среднюю теплоемкость.

Различные аллотропические формы одного и того же элемента обладают различными  $c$ . Приведем примеры:

Вещество.	Модификация.	Плотность.	$c$	$t^\circ$
Углерод	алмаз . . . . .	3,518	0,1128	10,7
	графит . . . . .	2,25	0,1604	10,8
	уголь . . . . .	1,885	0,2040	24—68
Кремний	кристалл . . . . .	2,49	0,165	21
	аморфн. . . . .	2,35	0,214	21
Сера	ромбическ. . . . .	2,06	0,1728	0—54
	моноклином. . . . .	1,96	0,1809	0—52
	аморфн. нераств. . . . .	1,89	0,1902	0—53
	аморфн. раств. . . . .	1,86	0,2483	0—50
Олово	белое. . . . .	7,30	0,0542	0—21
	серое. . . . .	5,85	0,0589	0—18

Чем меньше плотность модификации, тем больше ее теплоемкость (стр. 200). Подобные же результаты относятся к бору, фосфору, мышьяку, селену и теллуру.

Полиморфные разновидности химических соединений также обладают неодинаковой теплоемкостью, и то же самое относится, напр., к магнитному и не магнитному состояниям некоторых сплавов *Ni* и *Fe* (т. IV).

Обработка также влияет на *c*; мягкие сталь, медь, стекло и т. д. обладают большим *c*, чем твердые, безразлично, была ли твердость получена механической обработкой или закалкой. Об опытах, которые производили Schlett, Wigand и Oberhoffer (1907) уже было упомянуто на стр. 200.

Одно и то же вещество обладает в твердом и в жидком состояниях весьма различною теплоемкостью, как видно из следующих чисел (для *H<sub>2</sub>O* и *Br* добавлено еще *c* для паров):

	Тверд.	Жидк.	Парообр.		Тверд.	Жидк.
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0,502	1,000	0,477	<i>Sn</i>	0,0562	0,0637
<i>Br</i>	0,0843	0,1051	0,0555	<i>Pb</i>	0,0314	0,0402
<i>Hg</i>	0,0314	0,0333	—	Нафталин	0,3992	0,4824
<i>S</i>	0,203	0,234	—	<i>NaN<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	0,278	0,413

Нарбут (1916, см. стр. 162) нашел, что для дигалоидобензолов в жидком состоянии величины  $\frac{dc}{dt}$  меньше, чем в твердом.

Вопрос о влиянии температуры на теплоемкость мы с теоретической стороны подробно рассмотрели на предыдущих страницах. Здесь мы укажем на некоторые результаты наблюдений, не касаясь, однако, случая весьма низких температур, который мы рассмотрим позже. Теплоемкость *c*, как функцию температуры *t*, выражают весьма часто эмпирической формулой вида

$$c = c_0 + at + bt^2 \dots \dots \dots (91)$$

Иногда оказывается, что *b* = 0 и *c* линейная функция температуры, по крайней мере, в некотором промежутке температур. Такую линейную зависимость нашел, напр., Веде для *Fe*, *Cu*, *Sn*, *Pb*, *Zn* и *Sb*, при чем *a* оказалось порядка нескольких сотысячных; так *a* = 0,000044 для *Zn* и *a* = 0,000019 для *Pb*. Pionchon доходил сперва до 500°; чтобы показать степень возрастания *c*, приводим крайние числа:

<i>t</i>	<i>Ag</i>	<i>Ni</i>	<i>C<sub>0</sub></i>
0°	0,05758	0,10836	0,10584
500°	0,06648	0,13274	0,14616.

Н. F. Weber исследовал *C*, *B* и *Si*; приводим и здесь только крайние числа:

Бор.		Кремний.		Графит.		Алмаз.	
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>t</i>	<i>c</i>
-39°6	0,1965	-39°8	0,1360	-50°3	0,1138	-50°5	0,0635
+233°2	0,3663	+232°4	0,2029	+977°9	0,4670	+985°0	0,4589.



Укажем на некоторые новые работы. Griffiths (1913) исследовал *Cu*, *Al*, *Fe*, *Zn*, *Ag*, *Cd*, *Sn* и *Pb* и выразил  $c$  формулой вида (91), при чем  $b$  оказалось отрицательным; он находит, что, примерно,

$$c = 4,804 \cdot a^{-0,95} \dots \dots \dots (91, a)$$

где  $a$  атомный вес металла. Thiesen (1908) дает формулу

$$c = AT^n \dots \dots \dots (91, b)$$

где  $T$  абсолютная температура и, напр., для платины  $n = 0,18$ . Magnus (1913) определял для ряда солей и окислов средние  $c_p$  между комнатной температурой и  $99^\circ$  или  $270^\circ$  или  $560^\circ$  или  $760^\circ$ . Приводим его числа для *NaCl*:

	Среднее $T$ .	$c_p$	$C_p$
17°—99°	331°	0,2070	12,10
18°—268°	416°	0,2160	12,64
18°—556°	560°	0,2228	13,04
18°—763°	664°	0,2273	13,33

Magnus вычислил  $C_v$  по формуле (52, d) стр. (202) и нашел очень хорошее согласие для  $C_v = F(T)$  с формулой (56), стр. 206, Nernst'a и Lindemann'a. Измерения теплоемкостей при температурах до  $1000^\circ$  вряд ли можно считать надежными и потому мы их не приводим.

Рассмотрим ближе некоторые вещества, представляющие особый интерес.

Ртуть представляет ту особенность, что ее теплоемкость убывает с повышением температуры, как показали Winkelmann, Naccari Milthaler, Bartoli и Stracciati, Barnes и Cooke и др. При высоких температурах числа сильно расходятся. Как среднее из разных наблюдений, имеем, при  $t = 0^\circ$ ,  $c = 0,03333$ ; далее, при  $100^\circ$   $c = 0,03262$ , а при  $200^\circ$   $c = 0,03189$ . Pollitzer (1911) нашел при  $-35^\circ$   $c = 0,035$ , т. е. дальнейшее возрастание до точки затвердевания. Курбатов (1908) нашел минимум между  $200^\circ$  и  $250^\circ$ ; Barnes (1909) также нашел минимум, но между  $100^\circ$  и  $150^\circ$ .

Медь. Приводим результаты новейших измерений:

Schimpf (1910).		Griffiths (1913).		Harper (1915).
$t$	$c$	$t$	$c$	
0°	0,0910	0°	0,09088	$c = 0,0917 + 0,000048(t - 25)$
50°	0,0928	97°,4	0,09521	в 20°-калориях (= 4,182 джул.).

Железо исследовали Bède, Bystroem, Pionchon, Harker (1905), Oberhoffer (1907) и Lecher (1907). Оказывается, что в различных температурных интервалах  $c$  меняется по неодинаковым законам. Примерно, до  $600^\circ$   $c$  растет правильно; от  $600^\circ$  до  $720^\circ$   $c$  меняется по другому закону, доходя около  $700^\circ$  до максимума и затем сильно уменьшается. При  $700^\circ$   $c = 0,3243$ , а при  $720^\circ$  только  $c = 0,218$ , и это число не меняется до  $1000^\circ$ , а от  $1000^\circ$  до  $1200^\circ$  имеем  $c = 0,1989$ . Около  $700^\circ$  железо теряет

способность намагничиваться. Lescher находит иной результат: медленное возрастание  $c$  до  $650^\circ$ , быстрое до  $740^\circ$  и быстрое уменьшение до  $950^\circ$ . К этому вопросу мы возвратимся несколько ниже.

Свинец был весьма тщательно исследован многими учеными, в особенности Gaede (1902) между  $18^\circ$  и  $92^\circ$ . Нарбут вывел из всех работ выражение для средней теплоемкости между  $t_1^0$  и  $t_2^0$  для температур между  $0^\circ$  и  $100^\circ$

$$C_{t_1}^{t_2} = 0,03035 + 0,00000525(t_1 + t_2).$$

Schimpf (1910) сопоставил результаты измерений 13-ти авторов. Для  $c_{17}^{100}$  он находит 0,0310; Bartoli и Stracciati дают 0,0309, а формула Нарбута 0,03097. Вблизи точки плавления, по Nernst'у,  $C_p = 6,61$ .

Платина и палладий. Violle получил для платины до  $t = 1177^\circ$  линейную зависимость

$$c = 0,0317 + 0,000012t.$$

Для палладия до  $1265^\circ$

$$c = 0,05820 + 0,00002t.$$

Что Thiesen, пользуясь формулой (91,b), нашел  $n = 0,18$  для  $Pt$  было уже указано на стр. 232. Corbino (1913) измерил  $c$  для  $Pt$  до  $1525^\circ$  и нашел, что  $c$  возрастает на 14% при нагревании от  $510^\circ$  до  $1525^\circ$ . Magnus (1915) находит для  $Pt$  от  $150^\circ$  до  $850^\circ$

$$c = 0,03159 + 5,8468 \cdot 10^{-6}t.$$

Натрий. Griffiths (1914) исследовал  $c$  для твердого и для жидкого  $Na$ . Он нашел, что для твердого  $Na$   $c$  зависит от предыдущей истории металла, при чем более плотный образец обладает меньшим  $c$  (см. стр. 200). При  $0^\circ$   $c = 0,2829$ , при  $95,53^\circ$   $c = 0,3258$ . Для жидкого  $Na$  при  $100^\circ,81$   $c = 0,3234$ , при  $138^\circ,47$   $c = 0,3189$ , т. е. теплоемкость убывает с повышением температуры.

Лед. Dickinson и Osborne (1915) произвели весьма интересное исследование теплоемкости  $c$  льда. Они находят между  $-40^\circ$  и  $-2^\circ$

$$c = 0,5057 + 0,001863t.$$

Между  $-2^\circ$  и  $0^\circ$  теплоемкость льда весьма быстро растет, достигая огромного значения  $c = 1,73$  около  $-0^\circ,06$ . Величина возрастания зависит от степени чистоты льда. Для весьма чистого льда можно положить

$$c = 0,5057 + 0,001863t + \frac{0,004}{t^2},$$

что при  $t = -0^\circ,06$  дает  $c = 1,61$ . Однако, нет сомнения, что для абсолютно чистого льда  $c$  есть линейная функция температуры, которая при  $0^\circ$  делается равной 0,5057.

Кварц. Pionchon нашел, что  $c$  растет от 0,1737 до 0,305 при повышении  $t$  от  $0^\circ$  до  $400^\circ$ ; от  $400^\circ$  до  $1200^\circ$   $c$  остается постоянно равным 0,305.

Эбонит, пробка и пальмовое дерево. А. Цингер и И. Щегляев нашли для этих веществ, входящих в состав некоторых калориметров, теплоемкости: эбонит  $c = 0,3387$ , пробка  $c = 0,4852$ , пальмовое дерево  $c = 4194$ . Теплоемкости, как видно, необыкновенно большие.

Обращаемся к сплавам. Regnault нашел, что теплоемкость  $c$  многих сплавов, напр.,  $PbSn$ ,  $PbSn_2$ ,  $PbSb$ ,  $BiSn$ ,  $BiSn_2$ ,  $BiSn_2Sb$ ,  $BiSn_2SbZn_2$ , может быть вычислена по формуле правила смешения

$$c = \frac{\sum p_i c_i}{\sum p_i} \dots \dots \dots (92)$$

где  $p_i$  веса,  $c_i$  теплоемкости составных частей. Это означает, что теплоемкость для них свойство аддитивное (т. I). Но для ряда других сплавов формула (92) неприменима. При низких температурах она более оправдывается. Schuez подтвердил ее для легкоплавких сплавов и для ряда амальгам между  $-80^\circ$  и  $+20^\circ$ ; для других амальгам формула неприменима при  $t < -40^\circ$ . Laborde подтвердил ее для сплавов  $Fe$  и  $Sb$ , а также  $Fe$  и  $Al$ . Richarz полагал, что если плотность сплава отклоняется от аддитивности, то  $c$  отклоняется в противоположную сторону. Richter подтвердил это правило для  $Bi-Sn$ , но для  $Bi-Pb$  оно не подтверждается и, повидимому, вообще для сплавов, образующих химические соединения. Dippel исследовал сплавы  $Mn-Al-Cu$  Heusler'a (т. IV) и нашел, что  $c$  меньше, когда они медленно охлаждаются, при чем образуются сложные молекулы. Н. Н. Бекетов нашел, что если приложить (92) к „сплаву“ палладия и водорода (т. I), то для  $H_2$  получается  $c = 5,88$ . Однако, Dewar находит меньшее число  $c = 3,5$ , почти одинаковое с  $c$  для жидкого и для газообразного водорода.

На стр. 232 было указано, что теплоемкость железа обнаруживает особое рода неправильности. Нечто подобное обнаруживают и другие ферромагнитные вещества, напр.,  $Ni$  и магнетит. Lecher (1907) нашел у  $Ni$  максимум  $c$  при  $320^\circ$  и минимум при  $400^\circ$  и нечто подобное Oberhoffer (1907). Weiss и Beck (1908) объясняют это тем, что при повышении температуры тратится работа на уничтожение ферромагнетизма, который, по гипотезе Weiss'a (т. IV), вызывается наличием чрезвычайно сильного молекулярного магнитного поля, достигающего, напр., в  $Fe$  при комнатной температуре 6350000 гаусс. Теплоемкость  $c$  получает, вследствие этого, приращение  $c_m$ , которое достигает максимума немного ниже „точки Curie“ (т. IV), т. е. температуры, при которой ферромагнетизм исчезает. Weiss и Beck вычисляют  $c_m$  при этой температуре и сравнивают с результатами калориметрических исследований;

	Точка Curie.	$c_m$ вычис.	$c_m$ найденное.
железо . . . .	$753^\circ$	0,136	0,113
никкель . . . .	$376^\circ$	0,025	0,027
магнетит . . . .	$588^\circ$	0,048	0,050

Надо иметь в виду, что  $c$  для  $Fe$  сильно зависит от материала. В новой обширной работе Weiss (1917, участвовали Piccard и Carrard)

сперва излагает теорию. Пусть  $D$  плотность,  $H$  напряженне молекулярного поля,  $i$  степень намагничивания (т. IV),  $H = Ni$  и  $\sigma = i$ :  $D$  удельное намагничивание. Тогда

$$c_m = \frac{1}{2A} ND \frac{d(\sigma^2)}{dt} \dots \dots \dots (93)$$

где  $A$  механический эквивалент тепла. До точки Curie  $c_m$  растет и здесь исчезает; теплоемкость  $c$  имеет разрыв. Н. А. Lorentz, исходя из теории Weiss'a, дал простое выражение для величины  $\Delta c$  внезапного уменьшения теплоемкости в точке Curie, а именно

$$\Delta c = \frac{4,97}{M} \dots \dots \dots (93, a)$$

где  $M$  вес магнитной молекулы, т. е. той совокупности химических молекул, которая подвергается влиянию магнитных сил, как нераздельное целое; таким образом мы должны иметь

$$M = n\mu \dots \dots \dots (93, b)$$

где  $\mu$  молекулярный вес вещества, а  $n$  для элементов целое число. Weiss и его сотрудники исследовали  $Ni$ ,  $Fe$  и магнетит, определяя зависимость  $c$  от температуры. Они пользовались способом смешения, во многих отношениях усовершенствованного; температуры измерялись платиновым термометром сопротивления. Опыты давали среднюю теплоемкость  $c'$  между  $16^\circ$  и различными температурами  $t$ ; от  $c'$  производился переход к истинной теплоемкости  $c$  по графическому способу Dumas, подробно здесь же описанному, и таким образом получалась величина скачка  $\Delta c$  теплоемкости у точки Curie. Приводим результаты.

Никкель. Величина  $c'$  определялась для  $t$  от  $206^\circ,7$  до  $540^\circ,0$ ; кривая  $c' = f(t)$  имеет резкий перелом у  $363^\circ$ . Графический способ дает  $\Delta c = 0,0285 \pm 0,0010$ . Формулы (93, a) и (93, b) дают  $n = 3$ , т. е., что магнитная молекула равна  $Ni_3$ ; в этом случае  $\Delta c = 0,0282$ .

Магнетит. Для искусственного магнетита  $t$  менялось от  $23^\circ,25$  до  $244^\circ,30$ , и для другого образца — от  $298^\circ,73$  до  $680^\circ,71$ ; для естественного от  $381^\circ,78$  до  $655^\circ,45$ . Кривые  $c' = f(t)$  имеют резкие переломы у  $593^\circ,5$  и у  $585^\circ$ . Оказывается, что для искусственного магнетита  $\Delta c = 0,079 \pm 0,003$ , для естественного  $\Delta c = 0,0735 \pm 0,0010$ . Если допустить, что магнитная молекула есть  $\frac{1}{3} Fe_3O_4$ , то получается  $\Delta c = 0,0644$ , т. е. меньше найденного, что может быть объяснено качествами образцов.

Железо. Исследовались: железо электролитическое, шведское и электролитическое плавленное. Первое исследовалось от  $t = 463^\circ,5$  до  $885^\circ,3$ ; второе от  $t = 602^\circ,0$  до  $930^\circ$ ; третье от  $t = 739^\circ,2$  до  $874^\circ,2$ . Первое и третье дали тождественные результаты: перелом во всех трех случаях около  $784^\circ$ . Для первого и третьего  $\Delta c = 0,120 \pm 0,006$ , для второго  $\Delta c = 0,124 \pm 0,008$ . Формулы (93, a) и (93, b) приводят к невероятному числу  $n = \frac{5}{7}$ .

Теплоемкость  $c$  жидкостей, вообще говоря, также растет с повышением температуры; растет также и ее температурный коэффициент,

который вблизи точки затвердевания иногда приближается к нулю, как показал Battelli (1908) для толуола, нефтяного эфира, этилового алкоголя и  $CS_2$ , а иногда оказывается также отрицательным, как, напр., у воды (стр. 149) и у ртути (стр. 232). Впрочем, напр., для бензола Mills (1910) нашел линейную зависимость между точкой плавления и  $+100^\circ$ . До высоких температур доходил, напр., Hirn, который нашел для алкоголя:

$t = 0^\circ$	$80^\circ$	$120^\circ$	$160^\circ$
$c = 0,4229$	$0,7112$	$0,8594$	$1,1139$

De Heen находит резкое понижение  $c$  при переходе через критическую температуру, напр., для эфира от 1,1041 до 0,547, для бромистого этила от 0,852 до 0,233.

Заметим, что Van't-Hoff в своих лекциях по теоретической и физической химии, часть III, теоретически выводит формулу Bakker'a, которая дает возможность вычислить  $c$  для жидкости при данном  $t$ , если известны, при том же  $t$ , теплоемкость при  $v = \text{const.}$  ее пара, скрытая теплота испарения и коэффициент расширения. Для ртути и эфира получаются числа, весьма близкие к наблюдаемым.

Для смесей жидкостей формула (92) дает, вообще, слишком малые значения  $c$ , как показали Bussy и Buignet; Schueller нашел, однако, что для некоторых смесей индифферентных друг к другу жидкостей, как хлороформ и  $CS_2$ , хлороформ и бензин, бензин и  $CS_2$ , формула (92) оказывается справедливой. Она совершенно не приложима к смесям, содержащим алкоголь; так, для смесей алкоголя и хлороформа  $c$  иногда на 15% больше вычисленного, а для смесей алкоголя и воды получается иногда  $c > 1$ , т. е.  $c$  больше, чем для каждой из составных частей. По теории Dolezalek'a, все свойства бинарных смесей должны оказаться аддитивными, если принять во внимание образующиеся химические соединения и ассоциации. A. Schulze (1912) изучал растворы, чтобы проверить эту теорию. Вполне нормальным оказалась смесь бензол-хлористый этилен. Во многих смесях, напр., хлороформа с эфиром, ацетоном, бензолом и др., образуются химические соединения; для них  $c$  больше, чем получается по формуле (92). В других смесях  $c$  меньше вычисляемого по формуле (92); в них происходит ассоциация.

Теплоемкость растворов определялась многими учеными. Она, вообще, не может быть вычислена по формуле (92), когда известны теплоемкости  $c_1$  растворителя и  $c_2$  растворенного вещества. Mathias дал формулу  $c = \frac{a+n}{b+n} c_1$ , где для водных растворов  $c_1 = 1$ ,  $n$  число эквивалентов растворителя на 1 эквивалент растворимого,  $a$  и  $b$  постоянные, зависящие от растворимого. Так, напр., для

	$a$	$b$		$a$	$b$
$H_2SO_4$	2,5	7,4	$NaCl$	11,45	20
$HCl$	1,97	9,23	$NH_4Cl$	5,33	12,55
$NaHO$	4,0	31,4	Сахара	8,78	19,77.

Magie нашел, однако, что формула (92) применима к растворам не электролитов (т. IV); для растворов электролитов он дает формулу

$$c = c_0 + a - bq \dots \dots \dots (94)$$

где  $c_0$  теплоемкость чистого растворителя;  $a$  и  $b$  две постоянные и  $q$  степень диссоциации электролита.

Бывают случаи, когда теплоемкость водного раствора меньше теплоемкости содержащейся в нем воды. Тамманн объясняет это и другие свойства растворов тем, что растворитель находится в растворе под увеличенным внутренним давлением (т. I). Из новых работ упомянем только о двух. Schlesinger (1909) исследовал теплоемкость различных растворов  $H_2SO_4$ ; оказалось, что между  $0^\circ$  и  $70^\circ$  теплоемкость 5%-ого раствора уменьшается на 4,5%; теплоемкость 65%-ого раствора остается почти постоянной, а теплоемкость 85%-ого немного увеличивается. Dickinson, Mueller и George (1910) весьма тщательно исследовали теплоемкость водных растворов  $CaCl_2$ ; они пользовались методом непрерывного течения (стр. 168). Выписываем некоторые из полученных ими средних теплоемкостей.

Плотность раствора.	Температуры	Теплоемкость.
1,260	$-35^\circ$ до $+15^\circ$	$0,666 + 0,0064 t$
1,200	$-20^\circ$ „ $+15^\circ$	$0,708 + 0,0064 t$
1,140	$-10^\circ$ „ $+15^\circ$	$0,772 + 0,0064 t$
1,070	$0^\circ$ „ $+15^\circ$	$0,869 + 0,0057 t$

Многие ученые искали закономерных связей между теплоемкостью  $c$  и химическим строением веществ. Сюда можно отнести законы Нейманна и Джуля и Коппа (стр. 185 и 186). Дальнейшие подробности относятся к химии, и мы ограничимся двумя примерами. Reiss нашел, что величины  $C_p$  веществ, составляющих гомологический ряд, дают приблизительно одинаковые разности. Так, в ряду спиртов  $C_n H_{n+2} O$  величина  $C_p$  растет, примерно, на 9,7 при увеличении  $n$  на единицу; в ряду кислот  $C_n H_{2n} O_2$  это возрастание равно 8,38, так что прибавление  $CH_2$  в различных рядах вызывает неодинаковое увеличение молекулярной теплоемкости. Schiff, который особенно много занимался сюда относящимися исследованиями, открыл целый ряд интересных фактов, относящихся к величине  $c$  и к ее зависимости от температуры. Для многих органических веществ  $c$  выражается линейною формулою  $c = c_0 + bt$ , при чем  $c_0$  и в еще большей степени  $b$  оказываются общими для целых рядов органических соединений. Приведем два примера.

Ароматические углеводы		Жирные кислоты	
Бензол	} $c = 0,3834 + 0,001043 t$	Муравьиная	} $c = 0,4966 + 0,000709 t$
Толуол		Уксусная	
Метаксиллол		} $c = 0,4440 + 0,001418 t$	Пропионовая
Параксиллол			Масляная
Этилбензол	} $c = 0,3929 + 0,001043 t$	Изомасляная	} $c = 0,4352 + 0,001418 t$
Псевдокумол		Валериановая	
Мевитилен		} $c = 0,4000 + 0,001043 t$	
Пропилбензол			
Цимол			

Замечательно, что для муравьиной кислоты  $b$  как раз равно половине того  $b$ , которое получается для остальных кислот.

Мы в этом параграфе под буквою  $c$  подразумевали величину  $c_p$ . Рассмотрим теперь теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  твердых и жидких тел. На стр. 143 уже было указано, что при не очень большом внешнем давлении разность  $c_p - c_v$  определяется почти только внутренней работой, сопровождающей нагревание, а на стр. 201 мы рассмотрели способы вычисления  $c_v$ , когда дано  $c_p$ , по точной формуле (52,а), приложимой, когда известны коэффициент теплового расширения и коэффициент изотермического сжатия вещества, а также по приближенным формулам (52,б) и (52,д). Когда  $c_v$  вычислено, мы получаем численное значение величины  $\gamma = c_p : c_v$ .

Для металлов, вообще, трудно определить  $c_v$  и  $\gamma$ . Grüneisen (1998) нашел для  $\gamma$  при 18° следующие числа.

	$\gamma$		$\gamma$		$\gamma$		$\gamma$
Na	1,067	Ni	1,017	Cd	1,052	Tl	1,048
Mg	1,035	Cu	1,026	Sn	1,039	Pb	1,055
Al	1,044	Zn	1,039	Sb	1,008	Bi	1,012
K	1,087	Pd	1,021	Pt	1,019		
Fe	1,014	Ag	1,037	Au	1,031		

Lussana (1910) нашел, что для элементов  $c_p - c_v$  с повышением температуры увеличивается, а для сплавов, вообще, уменьшается. Для ртути при 0° получается  $c_p = 0,0333$ ,  $c_v = 0,0290$  и  $\gamma = 1,14$ .

Tyger (1914) определил  $\gamma$  для ряда жидкостей; приводим его результаты.

	Бензол.	Толуол.	Хлороформ.	CCl <sub>4</sub> .	Эфир.	Хлорбензол.	CS <sub>2</sub> .	Этиловый алкоголь.	Вода.
0°	1,454	1,400	1,484	1,455	1,331	—	1,535	1,192	1,0001
20°	1,438	1,358	1,482	1,442	1,327	1,346	1,555	1,180	1,007
40°	1,421	1,324	1,492	1,449	—	1,327	1,607	1,180	1,025
60°	1,418	1,315	1,506	1,467	—	1,307	—	1,184	1,057
80°	—	1,330	—	1,503	—	1,308	—	1,185	1,084
100°	—	—	—	—	—	—	—	—	1,125

Для воды при  $-10^\circ$  вычисление дает  $\gamma = 1,008$ ; понятно, что при  $4^\circ$  С для воды  $c_p = c_v$  и  $\gamma = 1$ . Мы видели, что  $c_p$  для воды имеет минимум около  $30^\circ$ ; величина  $c_v$  правильно уменьшается при повышении температуры, примерно до  $0,91$  при  $90^\circ$ . Schierloh (1910) нашел для эфира:

0°	100°	160°	162°
$c_v = 0,475$	0,512	0,618	0,805 $\frac{1}{2}$

Все числовые величины  $c_p$  и  $c_v$ , которые мы приводили, относятся к нормальному давлению, за исключением тех, которые касались жидкостей при сравнительно высоких температурах, когда они должны

были находиться под давлением своих насыщенных паров. Для этого случая Dieterici (1908) вводит понятие о внутренней теплоемкости  $c_i$ , которая получается, если из наблюдаемой теплоемкости вычесть часть, затраченную на внешнюю работу; зная  $c_i$ , можно вычислить  $c_p$ . Таким способом Schierloh и получил вышеприведенные числа для эфира; он и для  $c_i$  нашел быстрое возрастание с температурой. Lussana измерил  $c_p$  для  $Hg$ , метилового и этилового спиртов, эфира и ацетона между  $0^\circ$  и  $160^\circ$  при давлениях до 640 атмосфер. Для ртути он нашел, что между  $20^\circ$  и  $100^\circ$   $c_p$  растет, когда давление  $p$  увеличивается от 1 до 350 атм.; но, если  $p$  увеличить от 1 до 600 атм., то  $c_p$  уменьшается между  $20^\circ$  и  $160^\circ$ .

В термодинамике мы встретимся с формулой

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \dots \dots \dots (95)$$

где  $A$  термический эквивалент работы. Здесь левая сторона определяет зависимость  $c_p$  от давления  $p$  при постоянной температуре, а правая сторона относится к тепловому расширению при постоянном давлении. Прилагая эту формулу к воде, получаем, что ее теплоемкость меняется при  $0^\circ$  на величину  $\Delta C_p = -1,025 \cdot 10^{-4}$ , когда давление растет на одну атмосферу.

Bridgmann (1912) вычислил по формуле (94) величины  $c_p$  и  $c_v$  для 1 куб. см. ртути (13,597 гр.).

$p$	кгр. кв. см.	$c_p$	$c_v$	$p$	кгр. кв. см.	$c_p$	$c_v$
	0	0,4549	0,4003		4000	0,4543	0,4073
	1000	0,4547	0,4035		5000	0,4541	0,4073
	2000	0,4546	0,4056		6000	0,4540	0,4077
	3000	0,4544	0,4063		7000	0,4538	0,4079

Для воды Bridgmann находит максимум величины  $c_p - c_v$ , равный 0,05 при давлении около 5000 кгр. на кв. см. при температурах между  $0^\circ$  и  $22^\circ$ .

§ 20. Результаты измерений теплоемкости. Низкие температуры. Закон Grüneisen'a. Мы отдельно рассмотрим измерения теплоемкости при низких температурах; они почти все были произведены в текущем столетии. Обратимся сперва к тем работам, которые были произведены либо до возникновения новых теорий, т. е. до 1907 года, либо без прямой связи с ними.

Behn (1900) измерил  $c$  для различных металлов и для графита до  $t = -186^\circ$ . Он нашел, особенно для графита, быстрое убывание  $c$  с понижением температуры, как видно из следующих чисел:

$t = +18^\circ$	$0^\circ$	$-79^\circ$	$-186^\circ$
$c = 0,1730$	0,1610	0,111	0,041

Dewar (1905) исследовал алмаз, графит и лед. Приводим средние теплоемкости  $C_m$  между указанными температурами:



	+ 18° до — 78°	— 78° до — 188°	— 188° до — 252° <sub>5</sub>
Алмаз	0,0794	0,0190	0,0043
Графит	0,1341	0,0599	0,0133
Лед	0,443 (от — 18° до — 78°)	0,285	0,146

Dewar определил, далее, с между — 188° и различными иными температурами еще для 19 веществ (нейзильбер, латунь, *Te, S, Se, NaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, AgJ, AgBr, AgCl*, парафин, нафталин и др.).

Eucken (1909) нашел, напр., для *HgCl* молекулярную теплоемкость:

$t =$	+ 17° <sub>5</sub>	— 67° <sub>5</sub>	— 168° <sub>2</sub>
$C_m =$	11,43	10,70	9,46

Nernst, Koref и Lindemann (1910) исследовали *Pb, Ag, Zn, Cu, Al, AgCl, PbCl<sub>2</sub>, S, J*, стекло, лед, а также большое число неорганических солей и органических веществ, доходя до температуры около — 210°. Приводим один пример; для льда нашли средние теплоемкости  $c_m$ :

+	4° <sub>7</sub> до + 1° <sub>8</sub>	. . . . .	$c = 0,0524$
—	76° <sub>4</sub> до — 0° <sub>5</sub>	. . . . .	$c = 0,0520$
—	189° <sub>0</sub> до — 6° <sub>1</sub>	. . . . .	$c = 0,0467$

Nernst дает (1910) табличку величин  $C_p$  для свинца, льда и серебра и  $c_p$  для стекла и парафина. Выписываем некоторые числа, изменив немногие, соответственно данным 1911 г.

°	Свинец.	Лед.	Серебро.	Стекло.	Парафин.
0°	6,31	—	6,00	0,182	0,47
10°	6,29	9,60	5,98	0,177	0,43
— 50°	6,20	7,37	5,86	0,156	0,34
— 100°	6,05	5,85	5,65	0,125	0,28
— 150°	5,89	4,42	5,17	0,093	0,23
— 200°	5,53	2,95	3,96	0,055	0,14
— 240°	5,37	2,60	3,52	0,047	0,12

Richards и Jackson (1910) определили среднюю  $c$  между температурой жидкого воздуха и комнатной температурой для *Mg, Fe, Pt, Ag, P* (желтого), *Cu* и *Zn*. Средняя атомная теплоемкость оказалась равной  $C_m = 5,3$ .

Barschall (1911) определил средние  $c$  между температурой кипящего кислорода (— 183°<sub>3</sub> до — 183°<sub>8</sub>) и температурой смеси твердой *CO<sub>2</sub>* и эфира (— 69°<sub>5</sub> и — 78°<sub>5</sub>) для *Pb, Ag, Cd, S, Hg, Br, HgJ<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>* и *PbBr<sub>2</sub>*. Он нашел, напр., для *Pb* 0,0294, для *Ag* 0,0492, для *Cd* 0,0503, для *Hg* 0,0316. Estreicher и Staniewski (1912) получили следующие числа:

		<i>c</i>	<i>C</i>
<i>Br</i>	— 192° до — 80°	0,07016	5,61
<i>J</i>	— 191° до — 80°	0,0454	5,76
<i>Na</i>	„ „ „	0,2478	5,70
<i>K</i>	„ „ „	0,1551	6,06
<i>Mn</i>	— 188° до — 79,2°	0,08203	4,505

Перейдем к ожиженным и затвердевшим газам. Теплоемкость ожиженных газов определяли впервые Dewar (1901) и Alt (1904). Dewar нашел, напр., для жидкого азота  $c = 0,43$ ; для жидкого водорода он сперва (1901) дал число  $c = 6$ ; позднейшие измерения (1905) привели его к числу  $c = 3,4$ . McIntosh (1907) нашел для жидкого ацетилена теплоемкость, несколько большую теплоемкости воды. Estreicher и Staniewski (1912) нашли для твердого хлора между  $-192^\circ$  и  $-108^\circ$   $c = 0,1446$ , для жидкого между  $-80^\circ$  и  $+15,41^\circ$   $c = 0,2230$ . Kamerlingh-Onnes и Keesom (1905) исследовали твердый азот от  $14^\circ$  K ( $-259^\circ$  C) до тройной точки ( $63,06^\circ$  K), при которой твердый, жидкий и газообразный азот одновременно существуют, и жидкий азот от тройной точки до точки кипения ( $76,49^\circ$  K). Вот их результаты для молекулярных теплоемкостей:

Твердый азот:

$T = 15^\circ,27$	$16^\circ,50$	$20^\circ,75$	$39^\circ,16$	$45^\circ,88$	$56^\circ,04$	$61^\circ,68$ K
$C_p = 1,60$	1,74	2,49	4,41	4,74	5,15	5,48.
	$T = 15^\circ,3$	$21^\circ$	$40^\circ$	$62^\circ$ K		
$C_p - C_v$	$= 0,01$	0,04	0,29	0,50.		

Жидкий азот:

$T = 63^\circ,95$	$76^\circ,49$ K
$C_p = 6,67$	6,48
$C_p = 0,476$	0,462.

Eucken (1916) произвел следующие измерения молекулярных теплоемкостей:

Водород жидкий:

$T = 17,4^\circ$	$19,6^\circ$	$21,3^\circ$ K
$C_p = 4,01$	4,37	4,66.

Аргон, твердый:

$T = 17,8^\circ$	$24,9^\circ$	$30,9^\circ$	$41,25^\circ$	$68,9^\circ$	$78,3^\circ$ K
$C_p = 2,44$	3,73	4,54	5,58	6,90	7,80
жидкий:	$T = 84,9^\circ$	$93,9^\circ$ K			
	$C_p = 10,50$	10,62.			

Автор дает здесь и дальше также числа для  $C_v$ , полученные по формуле (52,с), стр. 202. Мы их не приводим, так как они мало отличаются от чисел  $C_p$ .

Для твердого аргона  $C_v$  удовлетворяют формуле Деbye'я, если принять  $\theta_m = \beta \nu_m = 85$ , что соответствует приблизительно  $\lambda = 180 \mu$ , см. табличку стр. 192.

Азот. Твердый азот имеет точку превращения при  $35^{\circ},5$  К; точка плавления  $62^{\circ},5$  К.

твердый:	$T = 16^{\circ},5$	$23^{\circ},1$	$33^{\circ},1$	$35^{\circ},5$	$37^{\circ},0$	$44^{\circ},3$	$60^{\circ},6$ К
	$C_p = 3,48$	$5,54$	$9,63$	точка превр.	$8,84$	$9,68$	$11,08$

Числа  $C_v$  дают  $\theta = 98$ .

жидкий:	$T = 64^{\circ},6$	$72^{\circ},33$ К
	$C_p = 13,15$	$13,33$ .

Кислород. Твердый кислород имеет две точки превращения при  $23^{\circ},5$  и  $42^{\circ},5$  К; точка плавления  $54^{\circ},1$  К.

твердый:	$T = 17^{\circ},0$	$19^{\circ},5$	$21^{\circ},8$	$23^{\circ},5$	$26^{\circ},95$	$33^{\circ},9$	$39^{\circ},5$	$42^{\circ},5$
	$C_p = 2,51$	$3,47$	$4,42$	точка превр.	$5,92$	$7,92$	$10,52$	точка превр.
	$T = 44^{\circ},7$	$47^{\circ},1$	$51^{\circ},3$	$54^{\circ},1$ К				
	$C_p = 11,0$	$10,90$	$10,76$	точка плавл.				
жидкий:	$T = 57^{\circ},4$	$67^{\circ},7$	$73^{\circ},0$ К					
	$C_p = 12,81$	$12,72$	$12,62$ .					

Числа  $C_v$  для твердого кислорода дают  $\theta = 113$ .

Оксид углерода. Твердая имеет точку превращения при  $60^{\circ},4$  К; точка плавления  $67^{\circ},3$  К.

твердая:	$T = 17^{\circ},5$	$22^{\circ},9$	$31^{\circ},2$	$48^{\circ},1$	$57^{\circ}$	$60^{\circ},4$	$62^{\circ},95$	$65^{\circ},6$	$67^{\circ},3$ К
	$C_p = 2,62$	$4,17$	$6,39$	$10,39$	$13,64$	точка превр.	$12,28$	$12,70$	точка плавл.
жидкая:	$T = 69^{\circ},3$	$77^{\circ},9$ К							
	$C_p = 14,27$	$14,47$ .							

Числа  $C_v$  для твердой СО дают  $\theta = 119$ .

Углекислый газ:

твердый:	$T = 19^{\circ},4$	$26^{\circ},4$	$34^{\circ},7$	$41^{\circ},3$	$82^{\circ},0$	$88^{\circ},4$	$195^{\circ},2$	$200^{\circ},5$ К
	$C_p = 1,08$	$2,37$	$3,90$	$5,08$	$8,90$	$9,30^{\circ}$	$12,95$	$13,38$ .

Все эти числа в высшей степени интересны.

Keyes и Babstock (1917) измерили теплоемкость жидкого  $NH_3$ . Они нашли: между  $0^{\circ}$  и  $20^{\circ}$  среднюю теплоемкость в  $15^{\circ}$ -калориях  $c_m = 1,152$ ; между  $20^{\circ}$  и  $50^{\circ}$   $c_m = 1,172$ ; отсюда они заключают, что  $c_v = 1,144 + 0,0008 t$ .

Переходим к работам, авторы которых сравнивали свои результаты с теоретическими формулами. Они почти все относятся к низким температурам, так как именно в этой области теоретические кривые  $C_v = f(T)$ , быстро спускаясь, имеют каждая свою характерную форму, которая и сравнивается с эмпирически найденной кривой. В выражение  $C_v$  входит характерная для данного вещества постоянная  $\theta = \beta \nu$ ; на стр. 172 была приведена табличка ее численных значений. Величина  $\theta = \beta \nu$  зависит от того, которую из формул мы воспользуемся; главнейшие из них суть формулы (55) Einstein'а, (56) Nernst-Lindemann'а и (64), (64,b) и (64,c)

Debye'я. Если мы выражение, содержащее только одно  $\nu$  (или  $\theta$ ), теперь символически обозначим через

$$C_v = \Psi(\beta\nu, T) \dots \dots \dots (96)$$

то наиболее общая формула принимает вид

$$C_v = a\Psi(\beta\nu_1, T) + b\Psi(\beta\nu_2, T) + c\Psi(\beta\nu_3, T) + \dots \dots \dots (97)$$

Если результаты измерения согласны с какою-либо из теоретических формул, то можно и вовсе не выписывать численных значений величин  $C_v$  при разных  $T$ , но ограничиться указанием формулы и численного значения величины  $\theta = \beta\nu$  или нескольких  $\beta\nu$ , если пользоваться формулой вида (97). Для перехода от непосредственно измеренных  $C_p$  к теоретически важным  $C_v$  служат формулы от (52) до (52,d), из которых выписываем две последние

$$C_p = C_v + bC_p^2 T \dots \dots \dots (98)$$

$$C_p = C_v + aT^3 \dots \dots \dots (99)$$

В 1910 г. появилась работа Magnus'a и Lindemann'a, которые пользовались формулами (55) Einstein'a и (99); они нашли хорошее согласие для  $Ag, Pb, AgCl$  и  $PbCl_2$  от 60° К до 500° К. Однако, опыты Nernst'a и Pollitzer'a (1910) дали для  $KCl$ , если принять  $\beta\nu = 218$ , от  $T = 84^\circ$  К до  $T = 22,8^\circ$  К, числа, несогласные с формулой Einstein'a, которая при очень низких  $T$  дает слишком малые числа.

В 1911 г. Nernst и Lindemann предложили свою двучленную формулу (56), которую по схеме (97) можно написать в виде

$$C_v = \frac{1}{2}\Psi(\beta\nu, T) + \frac{1}{2}\Psi\left(\frac{\beta\nu}{2}, T\right) \dots \dots \dots (100)$$

Комбинируя (100) с (98) или (99), Nernst вычисляет  $C_p$  по формуле

$$C_v = \Psi_N(\beta\nu, T) + aT^3 \dots \dots \dots (101)$$

и сравнивает с наблюдениями. Приводим некоторые из результатов, опубликованных в 1911 г.; они относятся к величинам  $C_p$ . Для  $\beta\nu$  в (101) Nernst принимает следующие числа, см. табличку стр. 192,

<i>Al</i>	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	Алмаз	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>KBr</i>	<i>J</i>	<i>Zn</i>
$\beta\nu = 405$	321	221	95	1940	218	287	177	98	235

К числам для  $Pb$ , льда и  $Ag$ , приведенным на стр. 240, Nernst добавляет еще относящиеся к — 250°:

	<i>Pb</i>	Лед	<i>Ag</i>
$C_p =$	2,96	0,68	0,60.

Сравнение показывает, как сильно уменьшается  $C_p$  между — 210° и — 250°.

<i>Cu.</i> $T = 88^\circ$	$23^\circ,5$ К		<i>Al.</i> $T = 88^\circ,3$	$23^\circ,5$ К		<i>S.</i> $T = 83^\circ,0$	$22^\circ,7$ К
$C_p = 3,38$	0,223		$C_p = 2,62$	0,25		(ромб.) $C_p = 2,70$	0,96

$$\begin{array}{l} \text{Zn.} \quad T = 395^{\circ} \quad 94^{\circ} \quad 64^{\circ} \quad 33^{\circ},1 \text{ К.} \\ \quad \quad C_p = 6,28 \quad 4,55 \quad 3,51 \quad 1,25. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Алмаз.} \quad T = 220^{\circ} \quad 205^{\circ} \quad 92^{\circ} \quad 86^{\circ},5 \quad 38^{\circ},95 \text{ до } 46^{\circ},2 \quad 23^{\circ},3 \text{ до } 40^{\circ},4 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 0,72 \quad 0,62 \quad 0,03 \quad 0,03 \quad 0,00 \quad 0,00 \end{array}$$

Ниже  $50^{\circ} \text{ К}$  теплоемкость алмаза делается практически равной нулю.

$$\begin{array}{l} \text{Иод.} \quad T = 80^{\circ},4 \quad 28^{\circ},3 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 5,36 \quad 3,78. \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Кварц.} \quad T = 92^{\circ},6 \quad 25^{\circ},8 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 3,39 \quad 0,416 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Кварц} \quad T = 92^{\circ},6 \quad 25^{\circ},8 \text{ К} \\ \text{крист.} \quad C_p = 3,39 \quad 0,416 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Кварц} \quad T = 84^{\circ},0 \quad 26^{\circ},25 \text{ К} \\ \text{плавл.} \quad C_p = 3,14 \quad 0,637 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{PbCl}_2 \quad T = 87^{\circ},7 \quad 15^{\circ},6 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 13,55 \quad 2,16 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Графит} \quad T = 137^{\circ} \quad 85^{\circ} \quad 28^{\circ},7 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 0,688 \quad 0,305 \quad 0,06 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{AgJ} \quad T = 79^{\circ},8 \quad 29^{\circ},8 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 11,38 \quad 5,85 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{AgCl} \quad T = 87^{\circ},0 \quad 23^{\circ},5 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 9,74 \quad 2,98 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{KCl} \quad T = 86^{\circ},0 \quad 22^{\circ},8 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 4,36 \quad 0,58 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} \quad T = 83^{\circ},4 \quad 25^{\circ},0 \text{ К} \\ \quad \quad C_p = 3,61 \quad 0,32. \end{array}$$

Russel (1912) исследовал различные окислы и соли и сравнил результаты с формулой (101). Так, напр., для  $\text{HgO}$  он нашел:

$$\begin{array}{l} T = 296^{\circ} \quad 236^{\circ} \quad 137^{\circ} \text{ К} \\ C_p = 10,85 \quad 9,70 \quad 7,66. \end{array}$$

Мы ограничились весьма немногими числами для каждого вещества, чтобы только показать порядок чисел и, что главное, быстрое уменьшение теплоемкости при приближении к области около  $25^{\circ} \text{ К}$  или  $— 250^{\circ} \text{ С}$ . Выше были указаны значения  $\beta \nu$  для тех веществ, теплоемкость  $C_p$  которых выражается формулой вида (101). Для многих веществ оказалось, однако, что одним значением  $\beta \nu$  величина  $C_p$ , как функция от  $T$ , выражена быть не может, и что приходится принять два или даже три различных  $\beta \nu$ , т. е. прибегать к формулам типа (97), в которых  $\Psi(\beta \nu, T)$  заменены двучленным выражением  $\Psi_n(\beta \nu, T)$ , см. (100). Приведем некоторые примеры, указывая только численное значение  $\beta \nu$  и упуская  $T$ .

$$\text{Графит: } C_p = \frac{1}{10} \Psi_N(350) + \frac{9}{10} \Psi_N(1850).$$

$$\text{Сера ромбич.: } C_p = \frac{1}{4} \Psi_N(74) + \frac{3}{4} \Psi_N(510).$$

$$\text{SiO}_2 \text{ крист.: } C_p = \frac{1}{3} \Psi_N(186) + \frac{8}{9} \Psi_N(570) + \frac{16}{9} \Psi_N(1850).$$

$$\text{Hg}_2\text{SO}_4: C_p = 2 \Psi_N(100) + \Psi_N(200) + 4 \Psi_N(1050).$$

Для некоторых веществ укажем еще и значение числа  $a$  в формуле (99):

$$\text{AgCl: } C_p = \Psi_N(110) + \Psi_N(250); \quad a = 22 \cdot 10^{-5}.$$

$$\text{AgI: } C_p = \Psi_N(70) + \Psi_N(220); \quad a = 20 \cdot 10^{-5}.$$

$$PbCl_2: C_p = \Psi_N(85) + 2\Psi_N(270); \quad a = 18 \cdot 10^{-5}.$$

$$Hg: C_p = \Psi_N(97); \quad a = 21 \cdot 10^{-5}.$$

$$TiCl: C_p = \Psi_N(96) + \Psi_N(192); \quad a = 16 \cdot 10^{-3}.$$

В 1912 г. появилась работа Деbye'я (стр. 209), вызвавшая ряд работ, из которых многие были посвящены проверке закона кубов, см. (64,с) стр. 212, который получается и на основании теории Вогн-Кáртáна, см. (68,а) стр. 216.

В том же 1912 г. появилась работа Nernst'a и Lindemann'a, имевшая целью сравнить формулу (64,б), стр. 212, Деbye'я с формулой (56), стр. 206, или (100). Для  $\beta \nu_m$  они взяли следующие числа:

	Al	Cu	Ag	Алмаз.
$\beta \nu_m$	398	315	215	1860
прежнее $\beta \nu =$	405	321	221	1940.

Оказалось, что новая формула лучше старой выражает результаты наблюдений; то же самое относится к *NaCl* и *KCl*, для которых  $\nu_m = \nu$ .

Pollitzer (1913) исследовал *Hg*, *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*, *ZnSO<sub>4</sub>*, лед и др. между 150° K и 20° K и показал пригодность формул Деbye'я и Nernst-Lindemann'a.

Eucken и Schwerns (1913) подтвердили закон кубов для *Pb* между 15°,95 K и 92°,0 K, для *CaF<sub>2</sub>* между 17°,5 K и для пирита между 21°,7 K и 84°,0 K. Так как они шли еще дальше, чем Nernst и Lindemann, мы приводим некоторые числа:

<i>Pb</i> : $T = 40°,0$	22°,4	15°,95 K		<i>CaF<sub>2</sub></i> : $T = 44°,0$	25°,6	17°,3 K
$C_p = 4,72$	3,00	1,87		$C_p = 0,536$	0,218	0,067.

Nernst и Schwerns (1914) исследовали *Al*, *Tl*, *SiC*, *CaO*, *Ca(OH)*. *CaCO<sub>3</sub>*, *AgCl*, *AgJ*, квасцы, *Mg*, *Si* (крист.), *PbO<sub>2</sub>* и *PbJ<sub>2</sub>*. Приводим некоторые числа.

*SiC* (карборундум). Ниже 50° K величина  $C_p$  практически равна нулю, как у алмаза.

Al	Tl	SiCl	CaO	Ca(OH)	CaCO <sub>2</sub>	Квасцы	Mg	Si	
$T = 19°,1$	22°,9	52°,0	28°,2	21°,4	22°,3	25°,7	90°,5	27°,2	20°,1 K
$C_p = 0,066$	2,92	0,099	0,110	0,493	0,996	27,83	165,66	0,335	0,031.

Для *Al*, *SiC* и *Si* закон кубов подтверждается.

Kamerlingh-Onnes и Keesom (1914) исследовали свинец и медь; приводим некоторые числа для  $C_v$ :

<i>Pb</i> .	$T = 80°,86$	46°,25	27°,51	18°,25	14°,19 K	
$C_v =$	5,60	5,00	3,59	2,41	1,56.	
<i>Сu</i> .	$T = 89°,38$	50°,04	40°,22	29°,73	20°,77	14°,51 K
$C_v =$	3,42	1,434	0,870	0,377	0,1217	0,0396.

Числа для *Pb* удовлетворяют формуле Деbye'я, если положить  $\theta_4 = \beta \nu_m = 88$ ; для *Cu* оказалось  $\theta_m = \beta \nu_4 = 315$ . Закон кубов подтверждается.

Далее, Kamerlingh-Onnes и Holst (1914) дошли до самых низких температур, определив  $c$  для *Hg*:

между 6,48° и 4,26° K . . . . .	$c = 0,00142$
" 3,97° и 2,93° K . . . . .	$c = 0,000534.$

Günther (1916) исследовал  $Fe$ ,  $Ca$ ,  $HgO$ ,  $BeO$ ,  $MgO$ , цинковую обманку, арагонит и  $SiC$ , доходя до  $T = 21^{\circ},6$  К. Для  $\beta \nu_m$  формулы Деbye'я оказались следующие числа:

$Fe$	$Ca$	$HgO$	$BeO$	$MgO$	$SiC$	цинк. обм.	арAGON.
$\beta \nu_m = 453$	226	134	1010	768	913	175	317

Закон кубов подтверждается.

В заключение укажем на две работы, которые были произведены для проверки закона Grüneisen'a (стр. 230), гласящего, что  $C_v$  и коэффициент теплового расширения  $\alpha$  суть одинаковые функции температуры; и эти работы относятся к низким температурам. Lindemann (1911) измерял  $\alpha$  до температуры жидкого водорода. Для  $Al$  получилось превосходное согласие с упомянутым законом, для  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Ag$  и  $Pb$  согласие менее хорошее;  $C_v$  выражалось формулой (56) Nernst-Lindemann'a. Во второй работе (1912) Lindemann исследовал  $NaCl$ , кварц  $\parallel$  и  $\perp$  оси, стекло и борную кислоту. Для этих веществ закон не оправдывается; может быть, это связано с тем, что для них  $C_v$  выражается двучленной формулой с двумя различными  $\nu$ . Wallot и Valentiner (1915) определили  $\alpha$  для  $Pt$ ,  $Jr$ ,  $Rh$ ,  $Si$ , инвара (сплав), флюорита и пирита между  $20^{\circ}$  C и  $100^{\circ}$  K; оказалось, что  $\alpha$  выражается формулой вида (56) Nernst-Lindemann'a; отступления достигают, однако, 2%.

§ 21. Результаты измерений теплоемкости. Газы. На стр. 170 до 178 мы рассмотрели методы измерения теплоемкости газов, а на стр. 192 и 193 мы познакомились с тем, что теория может дать относительно этой величины. Переходя к обзору результатов измерений, мы и здесь обратим главное внимание на работы последнего времени. На стр. 170 до 173 мы рассмотрели способы измерения, которыми пользовались Regnault и Wiedemann. Приведем некоторые из чисел, полученных этими учеными; эти числа относятся к средним теплоемкостям между комнатной температурой и приблизительно  $200^{\circ}$ .

	Regnault.		Wiedemann.	Regnault.
	$c_p$	$C_p$		
Воздух	0,2375	—	0,2391	0,2386
$N_2$	0,2438	6,846	—	—
$O_2$	0,2175	6,960	—	—
$H_2$	3,4090	6,873	3,413	3,424
$CO$	0,2450	6,860	0,2461	0,2426
$NO$	0,2317	6,960	0,2271	0,2271
$Cl_2$	0,1210	8,579	—	—
$CO_2$ (от $100^{\circ}$ до $200^{\circ}$ )	0,2169	9,544	0,2175	0,2171
$SO_2$	0,1544	9,891	—	—
$H_2O$	0,4805	8,675	—	—
$NH_3$	0,5084	11,93	0,5314	0,5106
$CH_4$	0,5930	9,106	—	—
$C_2H_4$	0,404	11,32	0,4186	0,4058
Этил. спирт	0,453	20,86	—	—
Этил. эфир	0,480	35,56	—	—

Для двуатомных газов  $C_p$  близко к 7, как и требуется теорией. Температура воды была у Regnault и у Wiedemann'a

неодинаковая, если в числа Regnault внести соответствующие поправки, то получаются числа последнего столбца. Среднее значение  $C_p$  для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ , и  $NO$  равно 6,88. Tumlriz (1900) нашел для водяного пара  $c_p = 0,4741$ . Partington (1914) дает для хлора  $C_p = 8,49$ . Весьма точные исследования химически чистых газов дали такие результаты:

	$c_p$	$C_v$	Наблюдатели.
$N_2$	0,2429	4,81	Everts (1910)
$O_2$	0,2173	4,95	Stoll (1911)
$H_2$	3,422	4,90	Escher (1912).

Для воздуха при  $20^\circ$  нашли: Swann (1910)  $c_p = 0,2417$  и Scheel и Heuse (1912)  $c_p = 0,2408$ .

Переходим к вопросу о зависимости  $c_p$  от температуры. Regnault нашел, что  $c_p$  для воздуха и водорода, а Wiedemann — для воздуха,  $H_2$  и  $CO$  не зависит от температуры; тот же результат подтвердил Witkowski для воздуха до  $-140^\circ$ . Holborn и Austin (1905) тщательно исследовали  $N_2$ ,  $O_2$  и воздух; они находят

	азот	кислород	воздух
между $20^\circ$ и $440^\circ$	0,2419	0,2240	0,2377
" " " $630^\circ$	0,2464	0,2300	0,2426
" " " $800^\circ$	0,2497	—	—

Среднее  $c_p$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$

$$c_p = c_0 (1 + 0,00004 t).$$

Для газов легко ожижаемых  $c_p$  быстро растет с температурой. Regnault нашел для  $CO_2$  значения  $c_p$  при различных температурах:

	$0^\circ$	$100^\circ$	$200^\circ$
$C_p =$	0,1870	0,2145	0,2396.

E. Wiedemann находит такие числа для  $c_p$ :

	$CO_2$	$C_2H_4$	$N_2O$	$NH_3$
$0^\circ$	0,1952	0,3364	0,1983	0,5009
$100^\circ$	0,2169	0,4189	0,2212	0,5319
$200^\circ$	0,2387	0,5015	0,2442	0,5629

Holborn и Henning нашли для  $CO_2$

$t =$	$0^\circ$	$100^\circ$	$200^\circ$	$400^\circ$	$600^\circ$	$800^\circ$
$c_p =$	0,2028	0,2161	0,2285	0,2502	0,2678	0,2815.

Для водяного пара среднее  $c_p$  растет от 0,4639 между  $110^\circ$  и  $270^\circ$  до 0,4881 между  $110^\circ$  и  $820^\circ$ . Далее, они получили при  $1400^\circ$  для  $CO_2$  0,303 (0,201 при  $0^\circ$ ), для  $N_2$  0,288 (0,235 при  $0^\circ$ ) и для водяного пара 0,668 (0,469 при  $0^\circ$ ).

Другие измерения при весьма высоких температурах, а также при весьма низких мы рассмотрим несколько ниже.

Большой интерес представляет вопрос о зависимости  $c_p$  от давления  $p$ . Regnault нашел, что  $c_p$  для воздуха,  $H_2$  и  $CO_2$  от  $p$  не зависит. Lussana в ряде статей (с 1894 г.) пришел к результату, что такая зависи-



мость существует и при том весьма значительная. Сперва он нашел следующее процентное возрастание  $c_p$  при увеличении  $p$  от 1 до 41 атм.:

Воздух	$H_2$	$CH_4$	$CO_2$	$C_2H_4$	$NO$
21%	15%	23%	38%	12%	33%

Он выразил свои результаты формулами вида

$$c_p = a + b(p - 1).$$

Позже он дошел до 106 атм. и определял  $c_p$  при температурах от  $73^\circ$  до  $210^\circ$ . Для  $CO_2$  он доходил до  $86,90$  атм. и  $114,9^\circ$ ; его числа доходят до  $c_p = 2,1096$  при  $85,40$  атм. и  $13,2^\circ$ . В позднейшей работе (1897) он получил, вообще, несколько меньшую зависимость  $c_p$  от  $p$ . Новые две работы Holborn'a и Jakob'a (1914, 1917) не подтвердили результатов Lussana для воздуха; в первой работе они дошли до  $200 \frac{\text{кгр.}}{\text{кв. см.}}$ , во второй — до  $300 \frac{\text{кгр.}}{\text{кв. см.}}$ ; температура была в первой работе  $59^\circ$ , во второй  $59,5^\circ$ . Приводим результаты, сопоставляя их с числами Lussana:

$p \frac{\text{кгр.}}{\text{кв. см.}} =$	1	25	50	100	150	200	300
$c_p =$	0,2415	0,2490	0,2554	0,2690	0,2821	0,2925	0,3026
Lussana:	0,2370	0,2711	0,3061	0,3737	0,4198	—	—

Holborn и Jakob дают формулу:

$$10^4 p = 2414 + 2,86 p + 0,0005 p^2 - 0,0000106 p^3.$$

Peczalski разбирает (1914, 1916) теоретически вопрос о зависимости  $c_p$  от  $p$ ; ему возражал Lussana (1916).

На стр. 175 до 178 мы видели, что теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  или  $C_v$  может быть определена косвенно, если известно  $\gamma = c_p : c_v$ , а также непосредственными измерениями. На стр. 175 был описан метод Joly, который нашел для воздуха  $c_v = 0,1715 + 0,02788 \rho$ , где  $\rho$  плотность воздуха относительно воды; для  $CO_2$  оказалось  $c_v = 0,1654$ , при 1, атм. и  $c_v = 0,1739$ , при 21,66 атм.

Для двуатомных газов, примерно,  $C_v = 5$  (стр. 193). Опыты Mallard и Le Chatelier (стр. 177) показали, что  $C_v$  не зависит от давления, даже если оно доходит до 6000 атм. С температурой  $C_v$  быстро растет по следующим формулам:

$$\begin{aligned} O_2, N_2, H_2, CO \dots \dots \dots C_v &= 4,8 + 0,0006 t \\ CO_2 \dots \dots \dots C_v &= 6,50 + 0,00774 t \\ H_2O \text{ (пар)} \dots \dots \dots C_v &= 5,78 + 0,00572 t \end{aligned}$$

Vielle и Berthelot, в общем, подтвердили эти результаты; они находят при  $t > 2000^\circ$

$$\begin{aligned} \text{для } CO_2 \dots \dots \dots C_v &= 19,1 + 0,0030 (t - 2000) \\ \text{для } H_2O \text{ (пар)} \dots \dots \dots C_v &= 16,2 + 0,0038 (t - 2000) \end{aligned}$$

Числа E. Wiedemann'a (стр. 246) дают для  $CO_2$ , при  $0^\circ$  и  $100^\circ$ ,  $C_v = 6,54$  и  $7,48$ , что согласно с формулой Mallard'a и Le-Chatelier, дающей числа 6,50 и 7,27.

Средняя атомная теплоемкость  $C_p : n$ , где  $n$  число атомов в молекуле, отнюдь не оказывается одинаковой для различных газов и паров, как видно из следующих чисел:

	Hg	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	NBr	CO <sub>2</sub> (100°)	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> (0°)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
$C_v : n =$	2,94	2,47	3,10	2,32	2,49	2,64	1,61	1,44	1,26
	CS <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (эффир)					
$C_v : n =$	2,67	1,59	1,29	1,70					

Для одноатомных газов мы должны иметь  $C_v = 3$  (стр. 193); это подтверждается следующими числами:

	$c_v$	$C_p$	Наблюдатели.
Аргон	{ 0,1233	2,92	Dittenberger (1897).
	{ —	2,98	Pier (1909).
Гелий	{ 1,250	2,99	Thomas (1905).
	{ 1,266	3,05	Eggert (1910).

Pier определял  $C_p$  по методу взрыва; остальные ученые измеряли  $c_v$ .

Рассмотрим отдельно некоторые измерения теплоемкости газов при весьма высоких температурах. Для одноатомных газов оказалось, что  $C_v$  от  $t$  не зависит. Для аргона Pier нашел неизменное  $C_v$  до  $2350^\circ$ ; для гелия Eggert между  $-15^\circ$  и  $+150^\circ$ . Nernst (1912) приводит еще результат Вjеггум'a для иода, а именно  $C_4 = 3,0$  при  $1200^\circ$  и при  $2000^\circ$ . Измерения для других газов производили также, главным образом, Pier и Вjеггум. Из них Pier (1908) дал для хлора формулу для средней  $C_v$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$ :

$$C_v = 5,431 + 0,0005 T.$$

Затем (1909) он нашел до  $2300^\circ$ :

N <sub>2</sub> . . . . .	$C_v = 4,900 + 0,00045 t$
H <sub>2</sub> . . . . .	$C_v = 4,700 + 0,00045 t$
H <sub>2</sub> O (пары) . . . . .	$C_v = 6,065 + 0,0005 t + 0,2 \cdot 10^{-9} t^3$

Кроме того, Pier исследовал  $CO_2$  и HCl (косвенным путем до  $1900^\circ$ ); результаты приводим ниже. Вjеггум (1902) нашел для водяных паров среднее  $C_v$  между  $20^\circ$  и  $2900^\circ$  равным 10,5, а для  $CO_2$  между  $20^\circ$  и  $2987^\circ$  равным 10,9. Вjеггум составил сводку результатов различных наблюдателей, сравнил числа  $C_v$  с формулами (55) и (56) стр. 203 и 206.

Приводим часть этой сводки; все числа обозначают средние  $C_v$  между  $0^\circ$  и  $t^\circ$  С или  $T^\circ$  К.

$H_2$		$N_2$		Водяной	пар.	$CO_2$	
$t^\circ$	$C_v$	$t^\circ$	$C_v$	$T$	$C_v$	$t^\circ$	$C_v$
1413°	5,34	200°	4,73	893°	6,51	200°	7,48
1835°	5,52	1000°	5,25	1600°	7,40	1000°	9,84
2017°	5,61	2000°	5,78	2084°	7,92	1839°	10,28
2250°	5,72	2500°	5,93	2936°	10,0	2210°	10,47
				3337°	10,9		

Наконец, Nernst (1912) дал сводку значений истинных  $C_v$  при различных  $t^\circ C$ .

	0°	100°	200°	500°	1000°	2000°
$Ar$	2,98	2,98	2,98	2,98	3,0	3,0
$J$	—	—	—	—	3,0	3,0
$N_2, O_2$ $HCl, CO$ }	4,90	4,93	5,17	5,35	5,75	6,22
$H_2$	4,75	4,78	5,02	5,20	5,6	6,0
$Cl_2$	5,85	5,88	6,12	6,30	6,9	7,4
$H_2O$	5,93	5,97	6,45	6,95	8,6	12,1
$CO_2, SO_2$	6,80	7,43	8,53	9,43	11,1	11,5
$NH_3$	6,62	6,82	7,41	8,52	—	—

Переходим к теплоемкости газов при весьма низких температурах. Сюда относится, прежде всего, замечательная работа Еускен'а (1912), измерившего  $C_v$  для водорода при низких температурах. Способ был изложен на стр. 176; мы видели, что газ был сжат примерно до 150 атм. Заметим, что, по мнению Nernst'а, при комнатной температуре и нормальном давлении для водорода  $C_v = 4,82$ ; при высоких температурах, как мы видели,  $C_v = 5,72$ . Еускен производил опыты между 283° К (0° С) и 35° К (—238° С). Непосредственные наблюдения давали величину  $C_v$  для сжатого газа; при этом получались различные числа в зависимости от концентрации  $h$  газа, которая определялась числом грамм-молекул в одном литре газа. Напр., при 35° К оказалось при двух различных концентрациях  $C_v = 3,42$  и  $C_v = 3,20$ . Чтобы привести все числа к идеальному, т. е. не сжатому газу, Еускен поступал так: опыты давали  $C_v$  при различных концентрациях  $h$ , и потому он мог экстраполированием найти  $C_v$  при  $h = 0$ . Еускен получил такие числа:

$T = 273^\circ,1$	$196^\circ,5$	$91^\circ$	$80^\circ$	$70^\circ$	$65^\circ$	$50^\circ$	$45^\circ$	$40^\circ$	$35^\circ K$
$C_4 = 4,84$	4,39	3,25	3,14	3,10	3,04	3,01	3,00	2,98	2,98.

Ниже 50° К водород ведет себя, как одноатомный газ.

Scheel и Heuse (1913) измерили  $c_p$  для  $He$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и  $CO$  до  $t = -180^\circ$ ; затем они вычислили  $C_p$  и величину  $C_v$  на основании термодинамических уравнений. Переход к идеальному состоянию они произвели, исходя из уравнения состояния

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

изученного D. Berthelot. Таким образом они получили:

He			H <sub>2</sub>			N <sub>2</sub>		
t°	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	t°	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	t°	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>
+ 18°	4,993	3,008	+ 16°	6,860	4,875	+ 20°	6,969	4,984
- 180°	4,934	2,949	- 76°	6,364	4,379	- 181°	6,718	4,733
			- 181°	5,320	3,335			
O <sub>2</sub>			CO					
t°	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>	t°	C <sub>p</sub>	C <sub>v</sub>			
+ 20°	6,97	4,98	+ 18°	6,991	5,006			
- 76°	6,81	4,83	- 180°	6,743	4,758			
- 181°	6,90	4,91						

Мы видим, что у N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO уменьшение C<sub>v</sub> идет гораздо медленнее, чем у H<sub>2</sub>. Подобные же измерения производил Escher (1913), числа которого несколько отличаются от чисел Scheel и Heuse. На стр. 241 были приведены результаты измерений теплоемкостей охлажденных и затвердевших газов, произведенных Eucken'ом (1916). Для газов он в упомянутой работе дает еще такие числа, относящиеся к различным концентрациям h (см. выше):

Водород.	h =	2,67	16,95	22,3	36,2
	35° K	3,20	(около 4,5)	3,32	3,36
	45° K	3,14	3,30	3,28	—
Гелий.	h =	9,30	20,2	34,1	—
	18° K	3,02	2,99	2,95	
	26° K	2,99	3,11	3,12	
	30° K	—	3,06	3,20	

§ 22. Результаты измерения величины  $\gamma = c_p : c_v$ . На стр. 178 до 183 мы рассмотрели способы измерения величины  $\gamma$ . Приведем числовые результаты лишь немногих исследований, главным образом, произведенных за последнее время. Для одноатомных газов теория дает значение  $\gamma = \frac{5}{3} = 1,67$ ; опыты подтвердили это предсказание для следующих веществ:

	$\gamma$	Наблюдатели
Ртуть	1,67	Kundt и Warburg (1876)
Калий	1,77	Wenz (1909)
	1,64	Robitzsch (1910)
Натрий	1,68	Robitzsch (1910)
Кадмий	1,67	Perron (1912)
Аргон	1,63	Rayleigh и Ramsay (1895)
	1,66	Ramsay, Colley и Travers (1895)
	1,67	Niemeyer (1902)
Гелий	1,65	Ramsay, Colley и Travers (1895)
	1,63	Behn и Geiger (1907)
Неон	1,66	Ramsay (1898)
Криптон	1,66	Ramsay (1898)
Ксенон	1,66	Ramsay и Travers (1901)

Для двуатомных газов, далеких от насыщения и не подвергающихся заметной диссоциации,  $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ , как указывают теория и многочисленные измерения. Сюда относятся: воздух,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ , и  $HCl$ ; для них  $\gamma$  колеблется около числа 1,41. Schweickert (1915, 1916) сделал весьма точное определение  $\gamma$ , по способу Kundt'a, в широких трубках. Его результаты следующие (для воздуха принято  $\gamma = 1,405$ ):

	$N_2$	$O_2$	$CO$	$HCl$	$CO_2$	$N_2O$
$\gamma =$	1,4061	1,4049	1,4066	1,4044	1,2937	1,2820
	$SO_2$	$NH_3$	$C_2H_4$	$C_2H_2$		
$\gamma =$	1,2664	1,3006	1,2582	1,2564		

Schweickert вывел теоретически формулы для зависимости  $\gamma$  от температуры и от давления. В работе Schweickert'a приведен полный обзор литературы о величине  $\gamma$ . Для воздуха Thiesen (1908) нашел  $\gamma = 1,4064$ , Everts (1911)  $\gamma = 1,4047$ . Для азота Schulze и Ratjen (1915) находят  $\gamma = 1,4144$  при комнатной температуре. Partington (1914) дает для хлора  $\gamma = 1,329$ .

Приводим еще немногие значения  $\gamma$ , найденные различными авторами.

	$\gamma$		$\gamma$	
$HBr$ . . . . .	1,431	(20° — 100°)	$C_2H_6$ . . . . .	1,182
$HJ$ . . . . .	1,397		$CS_2$ . . . . .	1,239
$Br$ . . . . .	1,292	(20° — 388°)	$CH_3Cl$ . . . . .	1,279
$J_2$ . . . . .	1,303	(185°)	$CH_2Cl_2$ . . . . .	1,219
Озон . . . . .	1,29		$CHCl_3$ . . . . .	1,154
$N_2O$ . . . . .	1,311 (0°) 1,274 (100°)		$C_2H_5Br$ . . . . .	1,159
$SH_2$ . . . . .		1,34	$C_3H_4O$ . . . . .	1,132
$CH_4$ . . . . .	1,314		$C_6H_6$ . . . . .	1,094
			$C_4H_{10}O$ . . . . .	1,078

Beckmann (1912) исследовал  $\gamma$  для  $CO_2$  при низких давлениях. При 760 мм.  $\gamma = 1,3045$ ; при 150 мм.  $\gamma = 1,296$ , около 100 мм. и 76 мм.  $\gamma$  весьма немного, и то не наверно, увеличивается. Влияние повышения температуры исследовал Wüllner, который нашел такие числа:

	Воздух	$CO$	$CO_2$	$N_2O$	$NH_3$	$C_2H_4$
0°	1,40526	1,4032	1,3113	1,3104	1,3172	1,2255
100°	1,40513	1,3970	1,2843	1,2745	1,2791	1,1889

Stevens (1901) нашел для воздуха:

	0°	100°	950°
$\gamma =$	1,4006	1,3993	1,34

Treitz (1903) для водяного пара (при 100° — насыщен, при  $t > 100^\circ$  — перегрет):

	100°	110°	120°	130°
$\gamma =$	1,3290	1,3301	1,1329	1,1319

Fürstenau (1908) нашел, что между  $0^{\circ}$  и  $500^{\circ}$   $\gamma$  для воздуха постоянна, для  $CO_2$  убывает на 3,5%, для  $SO_2$  на 4,8%. Worthing (1911) исследовал  $CO_2$  при различных  $t$  и  $p$ :

$p =$	10	20	30	40	50	57 атм.
$0^{\circ},2$	1,362	1,502	1,75	—	—	—
$31^{\circ}$	1,330	1,409	1,536	1,733	2,01	2,35
$98^{\circ},5$	1,265	1,288	1,329	1,383	1,45	—

Переходим к низким температурам. Witkowski нашел для воздуха:

$p$ атм.	$0^{\circ}$	$-78^{\circ},5$
10	1,43	1,48
50	1,53	1,79
100	1,64	2,30

Valentiner (1903) определил  $\gamma$  для паров азота при температуре около  $-192^{\circ}$ . При слабом давлении  $\gamma$  такое же, как и при обыкновенной температуре; когда пары почти насыщены и их давление близко к 2 атм., то  $\gamma$  на 5% больше. Scheel и Heuse (1913) дают такие числа:

He	$\gamma$	$H_2$	$\gamma$	$N_2$	$\gamma$	$O_2$	$\gamma$	CO	$\gamma$
+ $18^{\circ}$	1,660	+ $16^{\circ}$	1,407	+ $20^{\circ}$	1,400	+ $20^{\circ}$	1,399	+ $18^{\circ}$	1,398
- $180^{\circ}$	1,673	- $76^{\circ}$	1,453	- $181^{\circ}$	1,468	- $181^{\circ}$	1,404	- $180^{\circ}$	1,172
		- $181^{\circ}$	1,597						

Koch (1907) произвел измерение  $\gamma$  для сухого воздуха, лишенного следов  $CO_2$ , при  $0^{\circ}$  и  $-79,3^{\circ}$  и при давлениях от 1 до 200 атм. Выписываем некоторые из его чисел:

Давление	1	25	50	100	150	200 атм.
$0^{\circ}$	—	1,470	1,527	1,636	1,721	1,803
$-79^{\circ},3$	1,405	1,566	1,763	2,187	2,435	2,277

Впоследствии Koch (1908) ввел поправки к этим числам.

Ионизация, повидимому, увеличивает скорость звука и соответственно получаемую величину  $\gamma$ ; однако, этот вопрос спорный.

Нам остается сказать о величине  $\gamma$  для смесей двух газов. Пусть  $\gamma'$  и  $\gamma''$  относятся к составным частям смеси,  $\delta$ ,  $\delta'$  и  $\delta''$  плотности смеси и ее частей при  $0^{\circ}$  и 760 мм. Richarz (1904) дал формулу

$$\frac{1}{\gamma - 1} = \frac{\delta - \delta'}{\delta'' - \delta'} \cdot \frac{1}{\gamma'' - 1} + \frac{\delta'' - \delta'}{\delta'' - \delta'} \cdot \frac{1}{\gamma' - 1}.$$

Исследования Карр'а (1906) смесей  $O_2$  с  $CO_2$  и  $Ar$  с  $CO_2$  вполне подтвердили справедливость этой формулы. Прилагая ее к смеси  $O_2$  и озона, Jacobs (1904) нашел для озона  $\gamma = 1,29$ . Котович (1908) дал формулу

$$\frac{p}{\gamma - 1} = \frac{p'}{\gamma' - 1} + \frac{p''}{\gamma'' - 1},$$

где  $p'$  и  $p''$  парциальные давления частей смеси и  $p = p' + p''$ ; легко убе-

даться, что эта формула тождественна с формулой Richarz'a. Ее можно обобщить в виде

$$\frac{p}{\gamma - 1} = \sum_i \frac{p_i}{\gamma_i - 1}.$$

Schweickert (1915) и Leduc (1915) также дали формулы для  $\gamma$  смеси нескольких газов.

Leduc (1911—1916) в ряде статей исследовал теоретически вопрос о величине  $\gamma$  вообще и для смесей в частности. Он пишет уравнение состояния газа в виде

$$pv = RT(1 - mp - np^2) = RT\varphi,$$

где  $m$ ,  $n$  и  $\varphi$  функции температуры. Если уравнение адиабатического сжатия написать в виде  $pvc = \text{Const.}$ , то  $\varepsilon = \gamma \frac{\varphi}{1 + np^2}$ , где  $np^2$  можно пренебречь, если критическая температура выше 100°. При нормальных условиях  $\varphi$  имеет такие значения:

	$H_2$	$O_2$	$CO_2$	$SO_2$
$\varphi =$	1,0006	0,9992	0,9934	0,9771.

Leduc предлагает метод, подобный методу Clement и Desormes'a, дающий  $\varepsilon$ , после чего можно вычислить  $\gamma$ . Между прочим, Leduc указывает, что формула (29) стр. 182 для скорости звука должна быть заменена формулой звука

$$V = \sqrt{\frac{p}{\delta} \gamma \frac{\varphi}{1 + np^2}}$$

и что, поэтому, должны быть исправлены все определения  $\gamma$ , основанные на измерении скорости звука.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

*A. Dumas.* Thèse. Zürich 1909; см. *Weiss.* Arch. d. sc. phys. et natur. 43 p. 114, 1917.

### К § 2.

*Regnault.* Ann. chim. et phys. (2) 73 p. 35, 1840; Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 21 p. 730, 1847.

*Rowland.* Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sc. 15 p. 75, 1879—1880; 16 p. 38, 1880—1881; Proc. R. Soc. 61 p. 479, 1897.

*Bartoli e Stracciati.* Nuovo Cimento (3) 32 p. 19, 97, 215, 1892; 34 p. 64, 1893; Rend. del R. Inst. Lombardo (2) 26, 1893; 28, 1895.

*Griffiths.* Trans. R. Soc. London 184, A p. 361, 1893; 186, A p. 268, 1895; Rapp. prés. au Congrès int. de phys. I p. 214. Paris 1900; The thermal measurement of Energy. Cambridge 1901.

*Dieterici.* W. A. 33 p. 417, 1888; 37 p. 494, 1889; Verh. d. d. phys. Ges. 6 p. 228, 1904; Phys. Ztschr. 5 p. 661, 1904; W. A. (4) 16 p. 653, 1905.

*Waidner u Mallory.* Phys. Rev. 8 p. 193, 1899; Proc. R. Soc. 61 p. 479, 1897.

*Pernel.* Vierteljahresschr. d. Naturforsch.-Ges. in Zürich 41 p. 140, 1896.

*Ames.* Rapp. prés. au Congrès int. de phys. I p. 181. Paris 1900.

*Schuster u Gannon.* Phil. Trans. 186, A p. 415, 1895; Proc. R. Soc. 57 p. 25, 1894.

- Janke*. Diss. Rostock 1910.  
*Коммиссия А. Е. Ф.* Verh. d. d. phys. Ges. 9 p. 96, 1907; 10 p. 584, 1908; 12 p. 476, 1910.  
*Day*. Phys. Rev. 6 p. 193, 1898; Phil. Mag. (5) 46 p. 1, 1898.  
*Bousfield*. Proc. R. Soc. 85 p. 302; 1911; 93 p. 587, 1917; Phil. Trans. 211, A p. 199, 1911.  
*Cotty*. Ann. chim. et phys. (8) 24 p. 282, 1911.  
*Jaeger u Steinwehr*. Verh. d. d. phys. Ges. 1915, p. 362.  
*Ludin*. Diss. Zürich 1895; Arch. Sc. phys. 34 p. 507, 1895.  
*Callendar and Barnes*. Rep. of British Assoc. 1899, Sect. A; Electrician 43, p. 775; Phys. Rev. 10 p. 202, 1899; Proc. R. Soc. 67 p. 238, 1900; Ztschr. f. phys. Chem. 32 p. 153, 1900.  
*Callendar*. Rep. of British Assoc. Glasgow 1901, p. 34.  
*Barnes*. Proc. R. Soc. 67 p. 238, 1900.  
*Barnes and Lester Cooke*. Phys. Rev. 15 p. 65, 1902.  
*Griffiths*. (Выбор единицы тепла.) Phil. Mag. (5) 40 p. 431, 1895.  
*Bartoli e Stracciati* (вода ниже 0°). Nuovo Cimento (3) 31 p. 133, 1892  
*Martinetti*. Atti d. R. Acad. di Torino 25 p. 565, 1890.  
*Bartoli e Stracciati* (величина  $c_p$ ). Nuovo Cimento 36 p. 127, 1894; Rend. del R. Inst. Lombardo (2) 27, 1894; Beibl. 19 p. 47, 1895.  
*Warburg*. Referat über die Wärmeeinheit. Leipzig 1900; Phys. Ztschr. 1 p. 171, 1900.

## К § 3.

- Lavoisier et Laplace*. Mém. de l'Acad. Royale. Paris 1780; Oeuvres de Lavoisier 2 p. 283.  
*Д. Лавинов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 12 p. 131, 1880.  
*Герман (Hermann)*. Зап. Импер. Моск. Общ. Испыт. Природы 3, 1834.  
*Bunsen*. Pogg. Ann. 141 p. 1, 1870; 142 p. 616, 1871.  
*Schuller und Wartha*. Wied. Ann. 2 p. 359, 1877.  
*Лугинин*. Методы определения теплот горения. Москва 1894, p. 73. Немецкий перевод, Берлин 1897.  
*Dieterici*. Wied. Ann. 33 p. 417, 1888.  
*Boys*. Phil. Mag. (5) 21 p. 214, 1886.  
*Kunz*. Wied. Ann. (4) 14 p. 315, 1904.  
*Crémieu*. Journ. de phys. (4) 4 p. 105, 1905.  
*Linder*. Phys. Ztschr. 3 p. 237, 1902.  
*Richter*. Instr. 1912, p. 177, 234.  
*Grassi*. Rend. R. Acad. dei Lincei (5) 22, I p. 304, 1913; Beibl. 1914, p. 110.

## К § 4.

- Favre*. Ann. chim. et phys. (3) 36 p. 5, 1852; 37 p. 416, 1852; 40 p. 293, 1854; (4) 26 p. 385; 27 p. 265, 1872; 29 p. 87, 1873; (5) 1 p. 438, 1874.  
*Schottky*. Phys. Ztschr. 1909, p. 634; Instr. 1909, p. 352.

## К § 5.

- Richmann*. Novi Comment. Akad. Petropol. 1 p. 152, 1750.  
*Regnault*. Ann. chim. et phys. (2) 73 p. 5, 1840; (3) 63 p. 1, 1861; Pogg. Ann. 122 p. 272, 1864.  
*Лугинин*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 16, отд. хим. p. 569, 1884; Instr. 16 p. 130, 1896; Journ. de phys. (3) 10 p. 5, 1901.  
*Н. А. Гельмхольц*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 19 p. 432, 1887; Journ. de phys. (2) 7 p. 489, 1888.  
*Маренин*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 40 p. 393, 1908.  
*Watermann*. Phil. Mag. (5) 40 p. 413, 1895; Phys. Rev. 4 p. 161, 1896; Instr. 16 p. 121, 1896.



- Jaeger und Steinwehr.* Verh. d. d. phys. Ges. 5 p. 353, 1903.  
*White.* Journ. of Amer. Chem. Soc. 36 p. 213, 1914; Phys. Rev. 31 p. 545, 562, 670, 686, 1910; Instr. 1916 p. 49.  
*Brown.* Phys. Rev. (2) 9 p. 205, 1917.  
*Pfaundler.* Pogg. Ann. 129 p. 102, 1866.  
*Holbein.* Ztschr. f. phys. Chem. 21 p. 178.  
*Wadsworth.* Sill. Journ. (4) 4 p. 265, 1897.  
*Бирон.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1909, p. 1406.  
*Свентославский.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1914, p. 1302.  
*Holmann.* Proc. Amer. Acad. 31 p. 252, 1895.  
*Magnus.* Wied. Ann. (4) 31 p. 597, 1910.  
*Richards u Rowe.* Ztschr. f. phys. Chem. 64 p. 187, 1908; 84 p. 585, 1913.  
*Свентославский и Пакович.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1914, p. 1285.  
*Dewar.* Proc. R. Soc. 89 p. 158, 1914.  
*Nordmeyer u Bernoulli.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 175; 1908, p. 202.  
*Richards и др.* Proc. Amer. Akad. 40 p. 657, 1905; Ztschr. f. phys. Chem. 52 p. 551, 1905.  
*Barschall.* Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 341, 1911.  
*Nernst, Koref u Lindemann.* Berl. Ber. 1910, p. 247.  
*Lindemann.* Diss. Berlin 1911.  
*Koref.* Berl. Ber. 1910, p. 253; Wied. Ann. (4) 36 p. 49, 1911.  
*Brönstedt.* Ztschr. f. Elektrochem. 18 p. 714, 1913.  
*Hausser u Steger.* Ztschr. f. anorg. Chem. 80 p. 1, 1913.  
*Нарбут.* Дисс. Юрьев 1916.  
*Magnus.* Phys. Ztschr. 1913, p. 4.  
*Fery.* C. R. 154 p. 691, 1912.  
*Harper.* Phys. Rev. (2) 1 p. 469, 1913.  
*Dickinson u Osborne.* Bull. Bur. of Stand. 12 p. 23, 1915.

## К § 6.

- Tobias Mayer.* Gesetze und Modifikationen des Wärmestoffes. Erlangen 1796.  
*Dulong et Petit.* Ann. chim. et phys. (2) 10, 1819.  
*Regnault.* Ann. chim. et phys. (2) 73 p. 5, 1840; (3) 9 p. 327, 1843; Pogg. Ann. 62 p. 55, 1844.  
*Терешин.* Зап. Инст. Путей Сообщ. Петерб. 1899.  
*Сердобинская и Емельянова.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 33. p. 23 1901.

## К § 7.

- Joly.* Proc. R Soc. 41 p. 352, 1887; 47 p. 218, 1889.  
*Bunsen.* Wied. Ann. 31 p. 1, 1887.  
*Wirtz.* Wied. Ann. 40 p. 438, 1890.  
*Schuckarew.* Wied. Ann. 59 p. 229, 1896.

## К § 8.

- Pfaundler.* Wien. Ber. 59 p. 145, 1869; 100 p. 352, 1891.  
*Negreano.* C. R. 128 p. 875, 1899.  
*Steinwehr.* Diss. Göttingen 1900; Ztschr. f. phys. Chem. 38 p. 185, 1901; Stählers Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorg. Chem. III, 1 p. 627.  
*Rümelin.* Ztschr. f. phys. Chem. 58 p. 449, 1907.  
*Janke.* Diss. Rostock 1910.  
*Bose.* Gött. Nachr. 1906, p. 278.  
*Griffiths.* Phil. Trans. 184 A p. 361, 1893.  
*Schuster u Gannon.* Phil. Trans. 186 p. 411, 1894.  
*Heydweiller.* Wied. Ann. (4) 46 p. 253, 1915.  
*Battelli.* Phys. Ztschr. 1908, p. 671.

- W. R.* и *W. E. Bousfield.* Phil. Trans. 211 A p. 199, 1912.  
*Dickinson* и *Mueller:* Phys. Rev. 26 p. 519, 1908.  
*Dickinson, Mueller* и *George.* Bull. Bur. of Stand. 6 p. 397, 1910.  
*Eucken.* Phys. Ztschr. 1909, p. 586.  
*Nernst.* Berl. Ber. 1910, p. 262; W. A. (4) 36 p. 395, 1911; Journ. de phys. (4) 9 p. 721, 1910.  
*Lindemann* и *Schwers.* Phys. Ztschr. 1913, p. 766.  
*Gaede.* Phys. Ztschr. 1902, p. 105.  
*Lecher.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 647.  
*Pirani.* Verh. d. d. phys. Ges. 1912, p. 1037.  
*Andrews.* Ann. chim. et phys. (3) 14 p. 92, 1845.  
*Hirn.* C. R. 70 p. 592, 831, 1870.  
*Magnac.* Arch. Sc. phys. (2) 39 p. 217, 1870; 55 p. 113, 1876.  
*Gumlich und Wiebe.* Wied. Ann. 66 p. 530, 1898.  
*Pfaundler.* Wied. Ann. 67 p. 439, 1898.  
*Hartung.* Farad. Soc. Trans. 11 p. 64, 1915.  
*Black.* См. Fischer, Geschichte der Physik. Bd. VII.  
*Thomsen.* Pogg. Ann. 142 p. 337, 1871; Journ. de phys. 1 p. 35, 1873.  
*Коновалов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 30 p. 355, 1898; Chem. Zentralbl. 2 p. 699, 1898.

## К § 9.

- Delaroche et Bérard.* Ann. chim. et phys. 85 p. 72, 1813.  
*Regnault.* Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 26 p. 58, 1862.  
*E. Wiedemann.* Pogg. Ann. 157 p. 1, 1876.  
*Holborn* и *Austin.* Berl. Ber. 1905 p. 175; Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 4 p. 131, 1905.  
*Holborn* и *Henning.* Wied. Ann. (4) 18 p. 739, 1905; 23 p. 809, 1907.  
*Nernst.* Ztschr. f. Elektrochem. 16 p. 96, 1910.  
*Thibaut.* Diss. Berlin 1910; Wied. Ann. (4) 35 p. 347, 1911.  
*Swann.* Proc. R. Soc. 82 A p. 147, 1909; Phil. Trans. 210 A p. 199, 1910.  
*Scheel u Heuse.* Wied. Ann. (4) 37 p. 79, 1912; 40 p. 473, 1913; Berl. Ber. 1913, p. 44; Phys. Ztschr. 1911, p. 1074; Instr. 1912, p. 244.  
*Lussana.* Nuovo Cimento (3) 36 p. 5, 70, 130, 1894; (4) 2 p. 327, 1895; 3 p. 92, 1896; 6 p. 81, 1897; 7 p. 61, 365, 1898; 16 p. 456, 1908.  
*Knoblauch* и *Jacob.* Mitteil. über Forschungsarb. auf dem Gebiet d. Ingenieurwesens 35 u. 36 p. 139—152, 1906; Ztschr. d. Ing. 51 p. 81, 1907.  
*Knoblauch* и *H. Mollier.* Mitteil. über Forschungsarb. auf dem Gebiet d. Ingenieurwesens N° 108 и 109 p. 79—106, 1911; Ztschr. d. Ing. 35 p. 665, 1911; 56 p. 1980, 1912.  
*Holborn* и *Jacob.* Instr. 1911, p. 116; 1912, p. 124; 1913, p. 88; Berl. Ber. 1914, p. 213.  
*Oehme.* Diss. Marburg 1908.

## К § 10.

- Joly.* Proc. R. Soc. 41 p. 352, 1886; 47 p. 218, 1889; 55 p. 390, 1894; Phil. Trans. 182A. p. 73, 1892; 185 p. 943, 1894; Chem. News 58 p. 271, 1888.  
*Richardz.* Marb. Ber. 1909, p. 142.  
*Voller.* Diss. Berlin 1908.  
*Eucken.* Berl. Ber. 1912, p. 141.  
*Mallard et Le Chatelier.* C. R. 91 p. 825, 1880; 93 p. 145, 962, 1014, 1076, 1881; Ann. d. Mines (8) 4 p. 379, 1884.  
*Bunsen.* Pogg. Ann. 131 p. 161, 1867.  
*Vieille.* C. R. 96 p. 1218, 1358, 1883.  
*Berthelot et Vieille.* C. R. 95 p. 1280, 1882; 98 p. 545, 601, 770, 852, 1884; Ann. chim. et phys. (6) 4 p. 13, 1885.  
*Langen.* Mitteil über Forschungsarb. auf dem Gebiete d. Ingenieurwesens N° 8, 1903.  
*Pier.* Ztschr. f. phys. Chem. 62 p. 385, 1908; 66 p. 759, 1909; Ztschr. f. Elektrochem. 15 p. 536, 1909; 16 p. 897, 1910; 18 p. 102, 1912.

- Wrede*. Ztschr. f. phys. Chem. 69 p. 218, 1909; 75 p. 81, 1910.  
*Bjerrum*. Ztschr. f. phys. Chem. 79 p. 513, 1912; 81 p. 281, 1912; Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 731, 1911; 18 p. 101, 1912.

## К § 11.

- Clément и Desormes*. Journ. de phys. (de la Metterie) 89 p. 321, 428, 1819.  
*Maneuvrier*. (История способа Clément и Desormes'a.) Journ. de phys. (3) 4 p. 341, 1895.  
*Kohlrausch*. Pogg. Ann. 136 p. 618, 1869.  
*Roentgen*. Pogg. Ann. 141 p. 552, 1870; 148 p. 580, 1873.  
*Paguet*. Journ. de phys. (2) 4 p. 30, 1885.  
*P. A. Mueller*. Wied. Ann. 18 p. 94, 1883.  
*Hartmann*. Wied. Ann. (4) 18 p. 252, 1905.  
*Lummer und Pringsheim*. Wied. Ann. 64 p. 555, 1898. Подробно предполагалось напечатать в изданиях Smithsonian Institution, Washington.  
*Moody*. Phys. Ztschr. 1912, p. 383.  
*Jamin et Richard*. C. R. 71 p. 336, 1870.  
*Kundt*. Pogg. Ann. 127 p. 487, 1865; 135 p. 347, 1868.  
*Kundt und Warburg*. Pogg. Ann. 157 p. 353, 1876.  
*Strecker*. Wied. Ann. 13 p. 20, 1881; 17 p. 85, 1882.  
*Capstick*. Proc. R. Soc. 57 p. 322, 1895; Phil. Trans. 185 A p. 1, 1894; 186 A p. 567, 1895; Chem. News 68 p. 39, 1893.  
*Kalaehne*. Wied. Ann. (4) 11 p. 225, 1903.  
*Stevens*. Verh. d. d. phys. Ges. 3 p. 56, 1901; Wied. Ann. (4) p. 285, 1902.  
*Maneuvrier*. (Новый способ.) C. R. 120 p. 1398, 1895; Ann. chim. et phys. (7) 6 p. 321, 1895; Instr. 16 p. 91, 1896.  
*Maneuvrier et Tournier*. C. R. 123 p. 228, 1896; 124 p. 183, 183, 183 1897.  
*Behn и Geiger*. Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 657.  
*Schweickert*. Wied. Ann. (4) 48 p. 593, 1915; 49 p. 433, 1916.  
*Keutel*. Diss. Berlin 1910.  
*Kalaehne*. W. A. (4) 11 p. 225, 1903; 20 p. 398, 1906.  
*Koch*. Wied. Ann. (4) 26 p. 551, 1908; 27 p. 311, 1908.

## К § 12.

- Dulong et Petit*. Ann. chim. et phys. 10 p. 395, 1819.  
*F. E. Neumann*. Pogg. Ann. 23 p. 32, 1831.  
*Joule*. Phil. Mag. (3) 25 p. 334, 1844.  
*Kopp*. Lieb. Ann., Suppl. 3 p. 1, 290, 370, 1864—1865.

## К § 13.

- Millican*. Phil. Mag. (6) 34 p. 1, 1917.

## К § 15.

- Maxwell*. Phil. Mag. 19 p. 19, 1860; 20 p. 21, 1860; 35 p. 185, 1868; Cambr. Phil. Trans. 12, 1879; Scient. Papers I p. 377; II p. 713, 1890.  
*Boltzmann*. Wien. Ber. 58 p. 517, 1868; 63 p. 712, 1871; Wiss. Abhandl. I p. 49, 1909; Vorles. über Gastheorie II, 3 u. 4 Abschnitt, 1898.  
*Richartz*. Theorie des Gesetzes von Dulong u. Petit. Greifswald 1900; Marb. Ber. 1904, p. 61; 1905, p. 100; Ztschr. f. anorg. Chem. 58 p. 356, 1908; 59 p. 146, 1908.  
*Behn*. Wied. Ann. (4) 1 p. 257, 1900.  
*Wigand*. Diss. Marburg 1905; Wied. Ann. (4) 22 p. 64, 1907.  
*Schlett*. Diss. Marburg 1907; Wied. Ann. (4) 26 p. 201, 1908.  
*Oberhoffer*. Diss. Aachen 1907.

## К § 16.

- Einstein*. Wied. Ann. (4) 22 p. 180, 1907.  
*Nernst* и *Lindner*. Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 817, 1911; Berl. Ber. 1911, p. 494.  
*Haber*. Verh. d. d. phys. Ges. 1911, p. 1117.  
*Martens*. См. статью *Haber*'а.

## К § 17.

- Sutherland*. Phil. Mag. (6) 20 p. 657, 1910.  
*Madelung*. Phys. Ztschr. 1910, p. 898.  
*Einstein*. Wied. Ann. (4) 34 p. 170, 1911; 35 p. 679, 1911.  
*Debye*. Wied. Ann. (4) 39 p. 789, 1912.  
*Tetrode*. Phys. Ztschr. 1913, p. 212  
*Гольдгаммер*. Phys. Ztschr. 1913, p. 1188; Физ. Обзор. 15 p. 224, 1915.  
*Keesom*. Phys. Ztschr. 1913, p. 670.  
*Kamerlingh-Onnes* и *Keesom*. Wolskehl-Vortr. 1914, p. 193.  
*Nernst*. Wolskehl-Vortr. 1914. p. 79.  
*Wien*. Vorles. über neuere Probl. der theoret. Phys. 1913, p. 20.  
*Born* и *Kármán*. Phys. Ztschr. 1912, p. 297; 1913 p. 15, 65.  
*Compton*. Phys. Rev. (2) 7 p. 349, 1916.  
*Tolman*. Phys. Rev. (2) 4 p. 145, 1914.  
*Eucken*. Verh. d. d. phys. Ges. 1913, p. 571.  
*Thüring*. Phys. Ztschr. 1913, p. 867; 1914, p. 127, 180.  
*Ortvej*. Wied. Ann. (4) 42 p. 745, 1913.

## К § 18.

- Benedicks*. Wied. Ann. (4) 42 p. 133, 154, 1913.  
*Duclaux*. C. R. 155 p. 1015, 1509,  
*Compton*. Phys. Rev. (2) 6 p. 377, 1915.  
*Schwes*. Phys. Rev. (2) 8 p. 117, 1916.  
*Jüptner*. Ztschr. f. Elektrochem. 19 p. 711, 1913; 20 p. 10, 105, 187, 1914.  
*Brillouin*. Wied. Ann. (9) 1 p. 13, 1914.  
*Nernst*. Berl. Ber. 1912, p. 1160; Wolskehl-Vortr. 1914, p. 63, 191.  
*Alterthum*. Verh. d. d. phys. Ges. 1913 p. 25, 65.  
*Eucken*. Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 18.  
*Einstein* и *Stern*. Wied. Ann. (4) 40 p. 551, 1913.  
*Lorentz*. Solvay Rapports 1911, p. 447.  
*Эренфест*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1914, p. 51; Verh. d. d. phys. Ges. 1913, p. 451.  
*Гольдгаммер*. Физ. Обзор. 1914, p. 269.  
*Bjerrum*. Nernst-Festschr. 1912, p. 95.  
*Keesom*. Bull. of Leiden, Suppl. 30 a, 1913.  
*Planck*. Verh. d. d. phys. Ges. 1917, p. 43; Wied. Ann. (4) 52 p. 491, 1917.  
*Tetrode*. Phys. Ztschr. 1913, p. 212.  
*Lenz*. См. Sommerfeld. Phys. Ztschr. 1913, p. 262.  
*Sackur*. Jahresber. d. Schles. Ges. f. vaterl. Kultur, февр. 1913.  
*Reinganum*. Wied. Ann. (4) 2 p. 398, 1900; Heidelb. Ber. 2 A N<sup>o</sup> 10 p. 20, 1911;  
 Phys. Ztschr. 1909, p. 351; 1911, p. 979.  
*Richartz*. Ztschr. f. anorg. Chem. 58 p. 356, 1908; 59 p. 146, 1908.  
*Richter*. Wied. Ann. (4) 39 p. 1590, 1913; Diss. Marburg 1908.  
*Magnus* и *Lindemann*. Ztschr. f. Elektrochem. 16 p. 269, 1910.  
*Koenigsberger*. Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 289, 1911; Wied. Ann. (4) 32 p. 177, 860,  
 1910; Verh. d. d. phys. Ges. 1912, p. 275, 540.  
*Lindemann*. Phys. Ztschr. 1911, p. 609; Diss. Berlin 1911.  
*Grüneisen*. Wied. Ann. (4) 26 p. 211, 1908; 33 p. 65, 1900; 39 p. 257, 1912; Verh. d. d.  
 phys. Ges. 1913, p. 186.  
*Allen*. Phil. Mag. (6) 34 p. 478, 1917; 35 p. 338, 1918; Proc. R. Soc. 1, Ноябрь 1917.

- Koref.* Phys. Ztschr. 1912, p. 183.  
*Russel.* Phys. Ztschr. 1912, p. 59.  
*Василевский.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1913, II p. 1.  
*Blom.* Wied. Ann. (4) 42 p. 1397, 1913.

## К § 19.

- Нарбут.* Diss. Юрьев 1916.  
*Bede.* Mém. couronnés de l'Acad. de Bruxelles 27.  
*Pionchon.* C. R. 102 p. 1122, 1886 (металлы); 106 p. 1344, 1888 (кварц).  
*Griffiths.* Proc. R. Soc. 88 p. 549, 1913; 89 p. 561, 1914.  
*Thiesen.* Verh. d. d. phys. Ges. 1908, p. 410.  
*Magnus.* Phys. Ztschr. 1913, p. 5.  
*Winkelmann.* Pogg. Ann. 159 p. 152, 1876.  
*Naccari.* Journ. de phys. (2) 8 p. 612, 1889.  
*Milthaler.* W. A. 36 p. 897, 1889.  
*Bartoli и Stracciati.* Rend. del R. Inst. Lombardo (2) 28 p. 469, 1895.  
*Barnes и Cooke.* Phys. Rev. 16 p. 65, 1903.  
*Pollitzer.* Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 5, 1911.  
*Курбатов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1902, p. 766; 1903, p. 119; 1908, p. 811.  
*Barnes.* Rep. of British Assoc. Winipeg 1909, p. 403.  
*Harper.* Bull. Bur. of Stand. 11 p. 259, 1915.  
*Schimpf.* Ztschr. f. phys. Chem. 71 p. 275, 1910.  
*Bystroem.* Öefvers. K. Vet. Akad. Vorhandl. 17 p. 307, 1860.  
*Harker.* Phil. Mag. (6) 10 p. 430, 1905.  
*Oberhoffer.* Diss. Aachen 1907; Stahl und Eisen 27 p. 1764, 1907.  
*Lecher.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 647; Wien. Ber. 117 p. 111, 1908.  
*Gaede.* Diss. Freiburg i. Br. 1902; Phys. Ztschr. 1903, p. 105.  
*Violle.* C. R. 85 p. 543, 1877 (Pt); 87 p. 981, 1878 (Pd); 89 p. 702, 1879 (Jr и Au);  
 120 p. 868, 1895 (графит).  
*Corbino.* Phys. Ztschr. 1913, p. 915.  
*Magnus.* Wied. Ann. (4) 48 p. 983, 1915.  
*Dickinson и Osborne.* Bull. Bur. of Stand. 12 p. 49, 1915.  
*Цингер и Щегляев.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1895, p. 30.  
*Regnault* (сплавы). Ann. chim. et phys. (3) 1 p. 129, 1841; Pogg. Ann. 53 p. 60, 88,  
 243, 1841.  
*Schuez.* Wied. Ann. 46 p. 177, 1892.  
*Laborde.* Journ. de phys. (3) 5 p. 547, 1896; C. R. 123 p. 227, 1896.  
*Richter.* Wied. Ann. (4) 42 p. 779, 1913.  
*Dippel.* Diss. Marburg 1910; Wied. Ann. (4) 42 p. 889, 1913.  
*Бекетов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1879, p. 2.  
*Dewar.* Trans. R. Soc. Edinb. 1873.  
*Weiss и Beck.* Journ. de phys. (4) 7 p. 249, 1908.  
*Weiss, Pikard и Carrard.* Arch. Sc. phys. (4) 42 p. 378, 1916; 43 p. 22, 113, 199, 1917.  
*Battelli.* Phys. Ztschr. 1908, p. 671.  
*Mills и Duncan Mac Rae.* Journ. Phys. Chem. 14 p. 794, 1910.  
*De Heen.* Acad. R. de Belg. (3) 15 p. 522, 1888.  
*Bussy и Buignet.* Ann. de chim. et phys. 4 (4) p. 5, 1865.  
*Schueller.* Pogg. Ann. 136 p. 70, 1869.  
*A. Schulze.* Verh. d. d. phys. Ges. 1912, p. 189, 258, 344.  
*Mathias.* Journ. de phys. (2) 8 p. 204, 1889; C. R. 107 p. 524, 1888.  
*Magie.* Phys. Rev. 9 p. 65, 1899; 13 p. 91, 1901; 14 p. 193, 1902; 25 p. 171, 1907;  
 Phys. Ztschr. 1 p. 233, 1900; 3 p. 21, 1901; 4 p. 156, 1902.  
*Schlesinger.* Phys. Ztschr. 1909, p. 210.  
*Dickinson, Mueller и George.* Bull. Bur. of Stand. 6 p. 379, 1910.  
*Reiss.* Wied. Ann. 13 p. 447, 1881.  
*Schiff.* Lieb. Ann. 243 p. 300, 1886; Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 376, 1887.

- Grüneisen*. Wied. Ann. (4) 26 p. 393, 1908.  
*Lussana*. Nuovo Cimento (5) 16 p. 456, 1908; (6) 4 p. 207, 1912.  
*Tyrrer*. Ztschr. f. phys. Chem. 87 p. 169, 1914.  
*Schierloh*. Diss. Kiel 1910.  
*Dieterici*. Wied. Ann. (4) 25 p. 569, 1908.  
*Bridgmann*. Proc. Amer. Acad. 47 p. 384, 1911—1912.

## К § 20.

- Behn*. Wied. Ann. 66 p. 236, 1898; (4) 1 p. 257, 1900.  
*Dewar*. Proc. R. Soc. 68 p. 361, 1901; 76 p. 325, 1905.  
*Eucken*. Phys. Ztschr. 1909, p. 586.  
*Nernst, Koref и Lindemann*. Berl. Ber. 1910, p. 247, 254.  
*Nernst*. Berl. Ber. 1910, p. 262.  
*Richards и Jackson*. Ztschr. f. phys. Chem. 70 p. 414, 1910.  
*Barschall*. Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 341, 1911.  
*Estreicher и Staniewski*. Bull. de l'Acad. de Cracovie 1912, p. 834.  
*Alt*. Wied. Ann. (4) 13 p. 1010, 1904.  
*Kamerlingh-Onnes и Keesom*. Communicat. Phys. Labor. Leiden 149a, 1915.  
*Eucken*. Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 4.  
*Keyes и Babstock*. Amer. Chem. Soc. 39 p. 1524, 1917.  
*Magnus и Lindemann*. Ztschr. f. Elektrochem. 16 p. 269, 1910.  
*Magnus*. Ztschr. f. Elektrochem. 16 p. 273, 1910.  
*Nernst и Pollitzer*. Ztschr. f. Elektrochem. 1913, p. 513.  
*Nernst и Lindemann*. Berl. Ber. 1911, p. 494; 1912, p. 1160; Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 817, 1911.  
*Nernst*. Wied. Ann. (4) 36 p. 393, 1911.  
*Russell*. Phys. Ztschr. 1912, p. 59.  
*Pollitzer*. Ztschr. f. Elektrochem. 19 p. 513, 1913.  
*Eucken и Schwers*. Verh. d. d. phys. Ges. 1913, p. 578.  
*Nernst и Schwers*. Berl. Ber. 1914, p. 355.  
*Kamerlingh-Onnes и Keesom*. Communicat. Phys. Labor. Leiden 143, 147a, 1914.  
*Kamerlingh-Onnes и Holst*. Communicat. Phys. Labor. Leiden 142c, 1914.  
*Günther*. Wied. Ann. (4) 51 p. 828, 1916.  
*Lindemann*. Phys. Ztschr. 1911, p. 1197; 1912, p. 737.  
*Wallot и Valentiner*. Wied. Ann. (4) 46 p. 837, 1915.

## К § 21.

- Regnault*. Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 26 p. 58, 1862.  
*E. Wiedemann*. Pogg. Ann. 157 p. 1, 1876.  
*Tumlirz*. Wien. Ber. 108 p. 1395, 1900.  
*Partington*. Phys. Ztschr. 1914, p. 601.  
*Everts*. Diss. Marburg 1910.  
*Stoll*. Diss. Marburg 1911.  
*Escher*. Diss. Marburg 1912.  
*Swann*. Phil. Trans. 210 A p. 199, 1910.  
*Scheel и Heuse*. Wied. Ann. (4) 37 p. 79, 1912.  
*Witkowski*. Journ. de phys. (3) 5 p. 123, 1896; Phil. Mag. (5) 42 p. 1, 1896.  
*Holborn и Austin*. Berl. Ber. 1905, p. 175; Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 4 p. 133, 1905; Phys. Rev. 21 p. 209, 1905.  
*Holborn и Henning*. Wied. Ann. (4) 18 p. 739, 1905; 23 p. 809, 1907.  
*Lussana*. Nuovo Cimento (3) 36 p. 5, 70, 130, 1894; (4) 2 p. 327, 1895; 3 p. 92, 1896; 6 p. 81, 1897; 7 p. 61, 365, 1898; Wied. Ann. (9) 6 p. 344, 1916.  
*Holborn u Jacob*. Berl. Ber. 1914, p. 213; Ztschr. d. Ver. Deutscher Ingen. 61 p. 146, 1917.  
*Peczalski*. Wied. Ann. (9) 1 p. 457, 1914; 5 p. 112, 1916.

- Dittenberger.* Diss. Halle 1897.  
*Pier.* Ztschr. f. Elektrochem. 15 p. 536, 1909; Ztschr. f. phys. Chem. 62 p. 385, 1908; 66 p. 759, 1909.  
*Thomas.* Diss. Marburg 1905.  
*Eggert.* Diss. Marburg 1910.  
*Nernst.* Phys. Ztschr. 1910, p. 1064; 1912, p. 1064.  
*Bjerrum.* Ztschr. f. Elektrochem. 17 p. 731, 1911; 18 p. 101, 1912; Ztschr. f. phys. Chem. 79 p. 513, 537, 1912.  
*Eucken.* Berl. Ber. 1912, p. 141; Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 4.  
*Escher.* Wied. Ann. (4) 42 p. 761, 1913.  
*Scheel и Heuse.* Wied. Ann. (4) 37 p. 79, 1912; 40 p. 473, 1913; Berl. Ber. 1913, p. 44; Instr. 1912, p. 32.

## R § 22.

- Kundt и Warburg.* Pogg. Ann. 157 p. 353, 1876.  
*Wenz.* Diss. Marburg 1909; Wied. Ann. (4) 38 p. 951, 1910.  
*Robitzsch.* Diss. Marburg 1910; Wied. Ann. (4) 38 1027, 1912  
*Perron.* Diss. Marburg 1912.  
*Rayleigh и Ramsay.* Ztschr. f. phys. Chem. 16 p. 344, 1895.  
*Ramsay, Colley и Travers.* Journ. Chem. Soc. 67 p. 684, 1895.  
*Niemeyer.* Diss. Halle 1902.  
*Behn и Geiger.* Verh. d. d. phys. Ges. 1907, p. 657.  
*Ramsay.* Chem. Ber. 31, 3111, 1898.  
*Ramsay и Travers.* Proc. R. Soc. 67 p. 329, 1901.  
*Schweickert.* Wied. Ann. (4) 48 p. 593, 1915; 49 p. 433, 1916.  
*Thiesen.* Wied. Ann. (4) 25 p. 506, 1908.  
*Everts.* Diss. Marburg 1910.  
*Schulze и Ratjen.* Wied. Ann. (4) 48 p. 457, 1915.  
*Partington.* Phys. Ztschr. 1914, p. 601.  
*Beckmann.* Ark. f. Mat. Astr. och Phys. 7 № 27 p. 1, 1912.  
*Stevens.* Verh. d. d. phys. Ges. 1901, p. 56; Wied. Ann. (4) 7 p. 285, 1902.  
*Treitz.* Diss. Bonn 1903.  
*Fürstenau.* Wied. Ann. (4) 27 p. 737, 1908; Verh. d. d. phys. Ges. 1908, p. 968; 1909, p. 137.  
*Worthing.* Phys. Rev. 32 p. 243, 1911.  
*Witkowski.* Bull. de l'Acad. de Cracovie 1899, p. 138.  
*Valentiner.* Münch. Ber. 1903, p. 691; W. A. (4) 15 p. 74, 1904.  
*Richartz.* Wied. Ann. (4) 19 p. 639, 1906.  
*Комович.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1908, p. 16.  
*Koch.* Münch. Ber. 23 II p. 379, 1907; 28 p. 67, 1908; Wied. Ann. (4) 26 p. 551, 1908; 27 p. 311, 1908.  
*Jacobs.* Diss. Marburg 1904.  
*Kapp.* Diss. Marburg 1907.  
*Leduc.* C. R. 152 p. 1752, 1911; 153 p. 51, 1911; 154 p. 812, 1912; 160 p. 338, 601, 1915; Wied. Ann. (9) 4 p. 5, 1915; Journ. de phys. 1916, p. 5.

## ГЛАВА ПЯТАЯ.

Переход различных форм энергии в энергию тепловую.  
 Термохимические явления.

§ 1. Источники тепла. Теплота, как форма энергии, может быть получена только преобразованием из запаса другой, уже имеющейся формы энергии, при чем образующаяся теплота  $q$  количественно должна быть эквивалентна исчезнувшей энергии  $e$  другого рода. Если измерять

$q$  и  $e$  эквивалентными единицами, т. е. такими, которые при затрате дают одинаковые количества работы, то мы имеем простое равенство  $q = e$ .

Многие случаи образования теплоты из других форм энергии уже рассмотрены нами или будут рассмотрены в тех отделах нашего курса, которые трактуют именно об этих формах энергии. В этой главе мы даем обзор различных случаев образования тепловой энергии, прибавляя немного к тому, что нами уже было рассмотрено раньше. На одном только случае, который раньше не приходилось рассматривать, мы немного остановимся, именно, на случае перехода химической энергии в энергию тепловую, т. е. на случае так наз. термохимических явлений.

Составим обзор случаев перехода различных форм энергии в энергию тепловую.

I. Энергия движения тел. Если масса  $m$  движется со скоростью  $v$ , то энергия  $e$  движения равна  $\frac{1}{2} m v^2$ ; если элементы  $dm$  массы  $m$  движутся с различными скоростями, то  $e = \frac{1}{2} \int v^2 dm$ , где интеграл распространен на всю движущуюся массу. Для случая вращения мы имели формулу  $e = \frac{1}{2} K \omega^2$ , где  $K$  момент инерции тела относительно оси вращения,  $\omega$  угловая скорость (т. I). Если  $m$  и  $v$  выражены в С. G. S. единицах, то  $e$  выразится в эргах;  $10^7$  эргов = 0,24 мал. калории. Для случая поступательного движения одного тела имеем поэтому

$$q = \frac{1}{2} m v^2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,24 \text{ мал. кал.} = \frac{12 m v^2}{10^9} \text{ мал. кал.} \quad \dots \quad (1)$$

Для случая вращающегося тела

$$q = \frac{1}{2} K \omega^2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,24 \text{ мал. кал.} = \frac{12 K \omega^2}{10^9} \text{ мал. кал.} \quad \dots \quad (2)$$

Для общего случая движения тела

$$q = \frac{12 \int v^2 dm}{10^9} \text{ мал. кал.} \quad \dots \quad (3)$$

Если только часть энергии движения перешла в тепловую, при чем скорости  $v_0$  или  $\omega_0$  перешли в  $v$  или  $\omega$ , то  $q$  вычисляется по формулам

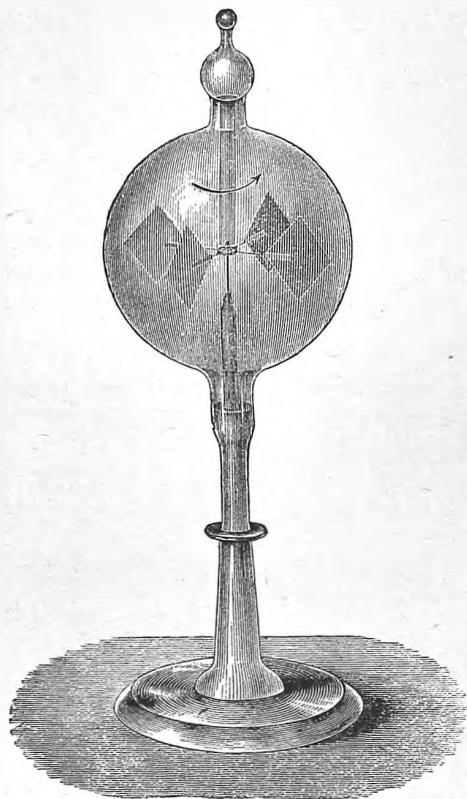
$$\left. \begin{aligned} q &= \frac{12 m (v_0^2 - v^2)}{10^9} \text{ мал. кал.} \\ q &= \frac{12 K (\omega_0^2 - \omega^2)}{10^9} \text{ мал. кал.} \\ q &= \frac{12 \int (v_0^2 - v^2) dm}{10^9} \text{ мал. кал.} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

II. Лучистая энергия. Когда лучистая энергия распространяется внутри какого-либо тела, то она отчасти, а иногда и вся переходит в энергию тепловую; в этом случае говорят, что лучистая энергия была поглощена данным телом. Такое поглощение может закончиться на весьма



небольшом расстоянии от поверхности тела; но оно может также продолжаться на всем пути прохождения лучей через тело. В первом случае говорят о поверхностном, во втором о внутреннем поглощении лучистой энергии. Как при всяком притоке тепловой энергии к телу, так и в этом случае, часть поглощенной энергии тратится на внутреннюю и, в общем случае, на внешнюю работу. Кроме того, часть лучистой энергии, может быть, и непосредственно переходит в другие формы энергии, напр., в энергию химическую.

Рис. 80.



Интересный пример превращения лучистой энергии в тепловую, часть которой тут же тратится на работу, представляет радиометр, изобретенный в 1873 г. Crookes'ом. Обыкновенный радиометр состоит из стеклянного шаровидного или грушевидного сосуда (рис. 80), из которого, по возможности, выкачан воздух. На вертикальном острие, находящемся внутри прибора, лежит стеклянная шапочка, к которой прикреплены четыре вертикально расположенные слюдяные или алюминиевые пластинки, вычерненные с одной стороны сажей. Если на этот прибор падают лучи солнца или иного источника лучистой энергии, то подвижная часть начинает быстро вращаться, и притом так, что невычерненные стороны пластинок движутся вперед.

Весьма любопытно, что еще Fresnel наблюдал радиометрическое явление, стараясь обнаружить давление света (т. II), концентрированного на легкоподвижной пластинке, помещенной в сосуде, в котором давление воздуха равнялось 1—2 мм.

Для объяснения вращения крыльев радиометра были предложены различные гипотезы. В настоящее время движение приписывается влиянию следов газа, оставшегося внутри радиометра. Вычерненная сторона сильнее нагревается, чем блестящая, вследствие чего молекулы газа отскакивают от первой с большею скоростью, чем от второй. Они получают как бы удар от черной стороны, которая, по закону равенства действий и противодействий, при этом подвергается давлению, заставляющему ее отступать назад. Что силы, вращающие радиометр, действительно внутренние, доказывается тем, что если радиометр заставить плавать, то крылья вращаются в одну сторону, стеклянная оболочка в противоположную.

Donle (1899) измерил величину давления, действующего на крылья радиометра. Для случая, когда источник находится на расстоянии 50 см. от радиометра, он нашел следующие давления, выраженные в  $10^{-5}$  дина на кв. сантиметр: лампочка Neffner-Alteneska (т. II) 7—8, горелка Auer'a 40—50, аргантовая горелка 70—80 и т. д. Давление газа в радиометре было менее 0,0027 мм.; при большей упругости газа давление, вызванное светом, было меньше. Rayleigh (1909) дал весьма элементарное объяснение действия радиометра для случая высокой степени разрежения.

Указание на обзор обширной литературы, почти целиком относящейся к 1874—1879 г., можно найти ниже.

III. Энергия электрического тока. Переход энергии электрического тока в энергию тепловую будет рассмотрен в т. IV. Ради полноты приведем относящуюся сюда формулу

$$q = 0,24 i^2 r t = 0,24 i e t = 0,24 \frac{e^2}{r} t \text{ мал. кал.} \quad \dots \quad (5)$$

где  $i$  сила тока в амперах,  $r$  сопротивление в омах того проводника, в котором появляется теплота  $q$ ,  $e$  электродвижущая сила, действующая на этот проводник, или разность потенциалов на его концах, выраженная в вольтах, и, наконец,  $t$  время (в секундах), в течение которого ток проходил через проводник.

IV. Потенциальная энергия тел, притягивающихся по закону всемирного тяготения. Массы  $m$  и  $m'$ , находящиеся на расстоянии  $\varrho$  друг от друга, притягиваются с силою

$$f = C \frac{m m'}{\varrho^2} \text{ дин.} \quad \dots \quad (6)$$

где  $C = 1 : 14900000$ , если  $m$  и  $m'$  выражены в граммах, а  $\varrho$  в сантиметрах (т. I). Потенциал  $W$  их друг на друга (т. I) равен

$$W = C \frac{m m'}{\varrho} \quad \dots \quad (7)$$

Когда расстояние уменьшится от  $\varrho_0$  до  $\varrho$  и потенциал соответственно увеличится от  $W_0$  до  $W$ , то потерянная энергия  $e$ , равная произведенной работе  $r$ , выражается формулой

$$e = r = W - W_0 = C \left( \frac{m m'}{\varrho} - \frac{m m'}{\varrho_0} \right) \quad \dots \quad (8)$$

В случае двух отдельных масс  $m$  и  $m'$ , потенциальная энергия переходит сначала в энергию движения этих масс и, при отсутствии сопротивляющейся среды, она, только при соударении тел, переходит в энергию тепловую. Если даны два однородных шара (или два шара, плотности которых суть функции расстояния точек от их центров), радиус которых  $R_1$  и  $R_2$ , и если центры шаров находятся на расстоянии  $\varrho$  друг от друга, то теплота  $q$ , которая может развиться, если эти шары, взаимно притягиваясь, дойдут до соприкосновения, равна

$$q = C \left( \frac{m m'}{R_1 + R_2} - \frac{m m'}{\varrho} \right) \text{ эрг.} = \frac{0,24 C m m'}{10^7} \left( \frac{1}{R_1 + R_2} - \frac{1}{\varrho} \right) \text{ мал. кал.} \quad \dots \quad (9)$$

Мы назвали потенциалом системы самой на себя величину

$$W = \frac{1}{2} C \sum \sum \frac{mm'}{r} \dots \dots \dots (10)$$

где знак  $\sum \sum$  обозначает, что каждая частица системы должна быть комбинирована со всеми остальными частицами. Если система перейдет из начального расположения в новое, и при этом ее потенциал на самое себя изменится от  $W_0$  до  $W$ , то силы взаимного тяготения частиц произведут работу  $W - W_0$ . Если вся система состоит из разрозненных отдельных частиц или даже молекул, непрерывно между собою сталкивающихся, и, след., по своему строению напоминает газ или пар, то можно допустить, что вся работа  $W - W_0$  даст в результате теплоту  $q$ , так что

$$q = (W - W_0) \text{ эргов} = \frac{24(W - W_0)}{10^9} \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (11)$$

Если  $W$  обозначает максимальное значение, до которого может дойти потенциал системы самой на себя, то запас  $e$  потенциальной энергии в системе, вообще, равен

$$e = W_m - W \dots \dots \dots (12)$$

Он делается равным нулю при  $W = W_m$ , т. е. когда система достигла наибольшего возможного сгущения. При бесконечно разрозненном начальном состоянии системы имеем  $W_0 = 0$ , так что вся теплота, выделившаяся при образовании системы из бесконечно разрозненного состояния, равна

$$q = W_m \text{ эргов} = \frac{24 W_m}{10^9} \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (13)$$

при чем теплота, образовавшаяся на счет других форм энергии, напр., химической, не принята во внимание.

Для однородного шара мы вывели формулу (т. I)  $W = \frac{16}{15} C \pi^2 k^2 R^5$ .

Вводя массу  $M = \frac{4}{3} \pi k R^3$ , мы получаем

$$W = \frac{3 C M^2}{5 R} \dots \dots \dots (14)$$

Формула (13) дает нам теплоту образования однородного шара из бесконечно разрозненного состояния:

$$q = \frac{72 C M^2}{5 \cdot 10^9 R} \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (15)$$

где масса  $M$  шара и его радиус  $R$  должны быть выражены в граммах и сантиметрах;  $C = 1 : 14900000$ .

Если шар, радиус которого  $R$ , сгустится, и мы новый радиус обозначим через  $R'$ , то при этом сгущении выделится количество теплоты, равное

$$q = \frac{72 C M^2}{5 \cdot 10^9} \left( \frac{1}{R'} - \frac{1}{R} \right) \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (16)$$

если радиус уменьшился на  $\frac{1}{n}$ -тую долю, т. е. если  $R' = \frac{n-1}{n} R$ , то

$$q = \frac{72 CM^2}{5 \cdot 10^9 (n-1) R} \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (17)$$

Если вставить численное значение  $C$  и выразить  $q$  в больших калориях, то получается

$$q = \frac{0,97 CM^2}{10^{12} (n-1) R} \text{ больш. калор.} \dots \dots \dots (18)$$

Весьма вероятно, что главный источник солнечной теплоты и следует искать в том, что масса солнца продолжает сгущаться. По формуле (18), можно приблизительно вычислить, какое количество теплоты должно выделиться, если радиус солнца уменьшится, напр., на 0,0001 своей величины; тогда  $n = 10000$ . Вставляя вместо  $M$  массу солнца в граммах и вместо  $R$  его радиус в сантиметрах, получаем количество теплоты, которое могло бы нагреть массу воды, равную массе солнца, на 2860°. Этого количества тепла хватит, примерно, на 2290 лет при том тепловом лучеиспускании, которым ныне обладает солнце.

V. Энергия электрического заряда. Вопрос о переходе энергии заряда в энергию тепловую будет рассмотрен в т. IV. Ради полноты приводим здесь выражение для количества  $q$  теплоты, выделяющейся при разряде, если таковой не сопровождается посторонней работой:

$$q = 0,12 VE = 0,12 \frac{E^2}{c} = 0,12 c V^2 \text{ мал. кал.} \dots \dots \dots (19)$$

где  $V$  потенциал в вольтах, до которого заряжен проводник,  $c$  его емкость в фарадах и  $E$  его заряд в кулонах.

VI. Химическая энергия. Ее переход в энергию тепловую мы рассмотрим в следующих параграфах этой главы.

VII. Молекулярная энергия. Можно указать на целый ряд случаев возникновения тепловой энергии, которые не могут быть отнесены к вышеуказанным, и в которых источником тепла является энергия молекулярная. Укажем на некоторые из этих случаев.

1. При переходе насыщенного пара в жидкость или жидкости в твердое тело выделяется „скрытая“ теплота. Это явление мы впоследствии рассмотрим подробно.

2. При уменьшении поверхности жидкости производится работа молекулярными силами, обуславливающими возникновение поверхностного натяжения (т. I). Мы ниже рассмотрим это явление и покажем, что, напр., при уменьшении поверхности данной массы воды на 1 кв. см. выделяется  $10^{-6}$  малой калории.

3. Изменение объема или длины твердого тела также может сопровождаться переходом потенциальной молекулярной энергии в энергию тепловую.

4. Интересный случай выделения тепла наблюдается, когда сухой порошок смешивается с какою-либо жидкостью. Это явление открыл Pouillet (1822); им занимались очень многие ученые, напр.

Jungk (1865), Meissner, Cantoni (1866), Lagergren (1899), Wiedemann и Lüdeking (1885), Martini (1896—1904), Bellati (1900), Linebarger (1901), Parks (1902), Bellati и Finazzi (1902), Schwalbe (1905) и др.

Полный указатель литературы находится в работе Schwalbe. Подробное сопоставление всех теорий сделано в последней работе Martini (1904).

По мнению некоторых ученых, причина выделения тепла заключается в уплотнении жидкости, вызванном молекулярными силами. Martini полагал, что жидкость на поверхностях зерна затвердевает, при чем выделяется скрытая теплота плавления. Parks нашел, что прибавление воды к кремневой кислоте, песку или порошку стекла при  $7^{\circ}$  вызывает выделение количества теплоты, которое пропорционально поверхности всех зерен, и в среднем равно 0,0015 мал. калории на 1 кв. см. поверхности. Исследования Bellati и Finazzi не согласуются с этими результатами. Jungk впервые заметил, что вода при температуре ниже  $4^{\circ}$  вызывает не нагревание песка, но его охлаждение, что говорит в пользу теории сжимаемости, так как (см. ниже гл. IX, § 8) вода при сжатии нагревается при температуре выше  $4^{\circ}$  и охлаждается при температуре ниже  $4^{\circ}$ . Schwalbe (1905) подтвердил это наблюдение для песка и кремнезема. При  $4^{\circ}$  он не нашел никакого изменения температуры при смачивании. Максимум развития теплоты находится при вполне определенном соотношении смешиваемых веществ. Наибольшее ее развитие он нашел при смешении 10 гр. кремнезема с 20 гр. воды при  $16^{\circ},3$ . Количество развивавшейся при этом теплоты достигало 6,16 мал. калорий.

VIII. Интраатомная энергия. Соединения радия непрерывно выделяют теплоту. P. Curie и A. Laborde находят, что один грамм чистого хлористого радия выделяет в один час около 100 малых калорий. Допуская, что химический атом в действительности обладает сложным строением, можно себе представить, что в нем существуют и запасы разного рода внутренней энергии.

§ 2. Основные положения термохимии. Совокупность двух или большого числа химически разнородных веществ, способных вступить в химическую реакцию и взятых в таких количествах, в каких они входят в эту реакцию, обладает некоторым запасом потенциальной химической энергии, которая может быть измерена количеством теплоты  $q$ , выделяющейся во время этой реакции. Исследованием тепловых явлений, сопровождающих химические реакции, занимается термохимия. Она составляет отдел химии и подробно излагается в курсах химии, а также в специально посвященных ей сочинениях. Мы здесь ограничиваемся немногими намеками.

Термохимия имеет большое значение для техники, добывающей необходимые ей запасы энергии путем сжигания различных горючих материалов, и для физиологии, рассматривающей различные явления, происходящие в теле животных, теплота которых является результатом определенных химических реакций. Явления растворения, стоящие на рубеже явлений химических и физических, также сопровождаются

выделением или поглощением тепла; они сопровождают многие химические реакции, а потому обыкновенно также рассматриваются в работах, посвященных термохимии. Мы, однако, здесь не будем останавливаться на явлениях растворения, отнеся их к тем главам этого тома, в которых вообще рассматривается переход тел из одного состояния в другое.

Укажем сперва, каким образом изображаются результаты термохимических исследований в виде уравнений. Для этого пишут слева химические формулы веществ, имевшихся до реакции, справа формулы веществ, явившихся, как результат реакции, плюс то количество  $q$  теплоты, которое выделилось во время реакции. Напр.:



Когда самый ход реакции не может подлежать сомнению, пишут формулы веществ, вступающих в реакцию, рядом в скобках, отделяя их запятыми, напр.,



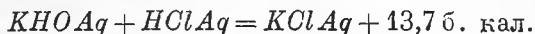
Пользуясь числовыми результатами термохимических исследований, необходимо обращать внимание на то, в каких единицах выражена теплота  $q$  и к каким количествам реагирующих веществ она относится. Теплота  $q$  выражается в малых или в больших калориях; Ostwald выражает  $q$  в особой единице, которую он обозначает через  $K$ , и которая равна количеству теплоты, потребному для нагревания 1 гр. воды от  $0^\circ$  до  $100^\circ$ . Приблизительно  $K = 100$  мал. кал. = 0,1 больш. кал.

Теплоту  $q$  относят или к определенному и всегда одинаковому весовому количеству одного из веществ, вступающих в реакцию, или к грамм-молекулам всех этих веществ. Так, напр., можно характеризовать тепловые явления, сопровождающие окисление и горение тел, указывая то количество тепла  $q$ , которое выделяется при окислении весовой единицы тела, или при затрате весовой единицы кислорода, или при окислении  $\mu$  граммов вещества, где  $\mu$  молекулярный вес последнего. Так, напр., теплота горения этилена ( $C_2H_4$ ) в некоторых сочинениях приводится равною 11,88 б. кал., в других равною 333,3 б. кал. Первое число относится к 1 гр. этилена, второе к 28 гр. ( $C_2H_4 = 28$ ).

В таблицах Landolt'a и Voernstein'a приведены теплоты горения в б. калориях на 1 килогр. вещества. В таблицах В. Ф. Лугинина даны числа в мал. калориях на 1 гр. и в больших калориях на одну грамм-молекулу ( $\mu$  граммов) вещества. В курсах химии (Ostwald, Nernst и др.) почти всегда относят  $q$  к грамм-молекуле, и то же самое всегда подразумевается, когда результат термохимической реакции пишется в виде уравнения; так в (20)  $C$  и  $O_2$  обозначают 12 гр. углерода и 32 гр. кислорода, в (20, a)  $HCl$  и  $NaHO$  указывают, что реакция произошла между 36,4 гр. хлористого водорода и 40 гр. едкого натра.

Тепловой эффект многих реакций зависит от количества воды, в которой вещества растворены. Мы имеем важный частный случай, когда это количество воды столь велико, что дальнейшее ее прибавление уже не влияет на тепловой эффект реакции. В этом случае прибавляют буквы

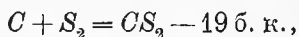
$Aq$  (aqua) к формулам веществ. Так, напр., равенство



обозначает, что при смешении 56 гр.  $KNO$  и 36,4 гр.  $HCl$ , взятых в равбавленных растворах, выделяется 13,7 б. калорий; писать  $H_2O$  с правой стороны излишне, ибо образовавшаяся вода, примешиваясь к большому количеству ( $Aq$ ), никакого теплового эффекта не вызывает.

Тепловой эффект реакции зависит от того, находились ли вещества в твердом, жидком или газообразном состоянии; поэтому Ostwald предложил обозначать формулы жидкостей обыкновенным шрифтом, газов — курсивом и твердых тел — жирным шрифтом.

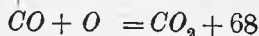
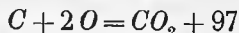
Химическая реакция может происходить с выделением или с поглощением теплоты. В первом случае она называется экзотермической, во втором эндотермической ( $q < 0$ ). К эндотермическим реакциям относится, напр., образование  $CS_2$ :



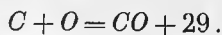
т. е. 12 гр. углерода соединяются с 64 гр. серы, поглощая при этом 19 б. кал. Образование  $O_2$  (озона),  $Cl_2O$ ,  $HJ$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2AuJ$  и др. происходит эндотермически.

Основанием термохимии служит закон Гесса (Hess, 1840), гласящий, что полное количество тепла, выделяющееся при переходе группы веществ  $A$  в группу веществ  $B$ , не зависит от способа этого перехода, т. е. от рода и числа промежуточных реакций, если только физическое состояние (в обширном смысле слова) группы  $A$  и групп  $B$  во всех случаях перехода одно и то же. Замечательно, что этот закон, которым, очевидно, выражается частный случай принципа сохранения энергии, был найден и вполне точно формулирован раньше открытия этого принципа. Огромное значение закона Гесса заключается в том, что он дает возможность вычислить теплоты, соответствующие таким реакциям, которые непосредственно наблюдать невозможно. Приведем несколько примеров.

Определить теплоту образования  $CO$  из угля и кислорода. Непосредственные наблюдения дают теплоты образования  $CO_2$  из  $C$  и из  $CO$ , а именно



(все количества тепла мы будем далее выражать в больших калориях). По закону Гесса теплота образования  $CO_2$  из  $C$  и  $O_2$  должна равняться теплоте образования  $CO$  из  $C$  и  $O$ , сложенной с теплотой образования  $CO_2$  из  $CO$  и  $O$ . Отсюда следует, что



Удалось определить это число и более непосредственным способом, при чем оно оказалось весьма близким к теоретическому.

Заметим, что последнее равенство получается вычитанием предыдущих двух друг из друга. Вообще, закон Гесса дает возможность производить над термохимическими уравнениями такие же манипуляции, как над уравнениями обыкновенными; мы можем их складывать и вычитать, а также переносить в них члены с одной стороны на другую.

Закон Гесса дает возможность вычислить теплоту  $q$  образования органических веществ, если известна их теплота горения  $Q$ . Действительно, пусть  $Q'$  сумма теплот горения составных частей соединения; в таком случае, по закону Гесса  $Q' = q + Q$ , откуда

$$q = Q' - Q \dots \dots \dots (21)$$

Величина  $Q'$  легко вычисляется, если положить на каждый атом  $H$ ,  $C$  и  $S$  соединения такие количества теплоты:

$H$	$C$	$S$
33,75	94,3	71,1

Так, напр., при сгорании грамм-молекулы этилового алкоголя  $C_2H_5O$ , молекулярный вес которого 46, имеем теплоту горения грамм-молекулы 340; между тем теплота горения составных частей  $Q' = 94,3 \times 2 + 33,75 \times 6 = 391$ . Отсюда теплота образования грамм-молекулы этилового алкоголя

$$q = Q' - Q = 391 - 340 = 51.$$

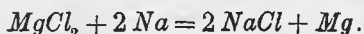
Вычисляя таким способом теплоту образования  $q$ , находят иногда величины отрицательные; в таком случае самое явление образования вещества происходит эндотермически. Так, напр., теплота горения  $CS_2$ ,  $C_2H_4$  оказывается больше суммы теплот горения составных частей.

Приведем еще один пример прямого опытного подтверждения закона Гесса. Даны 1 гр.-мол.  $NH_3$ , 1 гр.-мол.  $HCl$  и большое количество воды; их можно превратить в раствор 1 гр.-молекулы  $NH_3Cl$  в той же воде и притом двумя путями: 1) можно соединить газы  $NH_3$  и  $HCl$  и образовавшийся твердый нашатырь растворить в воде; 2) можно отдельно растворить в воде  $NH_3$  и  $HCl$  и затем произвести соединение в растворе. Тепловые эффекты видны из нижеследующего:

Первый путь:	Второй путь:
$(NH_3, HCl) = 42,1$	$(NH_3, aq) = 8,4$
$(NH_4Cl, aq) = - 3,9$	$(HCl, aq) = 17,3$
<hr/> $(NH_3, HCl, aq) = 38,2$	<hr/> $(NH_3 aq, HCl aq) = 12,3$
	$(NH_3, HCl, aq) = 38,0.$

Числа получаются, действительно, почти одинаковые.

Зная теплоты образования различных соединений, мы можем вычислить, сколько теплоты выделяется, или поглощается, при определенной реакции. Возьмем, напр., реакцию получения  $Mg$  действием  $Na$  на  $MgCl_2$ , которая происходит по формуле





Теплота образования  $MgCl_2$  равна 151,0; для  $NaCl$  она равна 195,4; отсюда следует, что при образовании  $2NaCl + Mg$  из  $2Na$ ,  $2Cl$  и  $Mg$  выделяется больше тепла, чем при образовании  $MgCl_2 + 2Na$ , на величину  $195,4 \times 2 - 151,0 = 239,8$ , и это количество теплоты должно выделиться при рассматриваемой реакции.

Тепловой эффект, сопровождающий определенную химическую реакцию и непосредственно наблюдаемый при опытах, вообще говоря, не может служить мерилем той потенциальной химической энергии, которая исчезла во время реакции. Самая реакция почти всегда сопровождается целым рядом физических явлений, которые также происходят с выделением или поглощением тепла. Некоторые из этих явлений могут быть приняты во внимание, так что может быть введена соответствующая поправка для получения теплового эффекта, соответствующего чисто химическому явлению. В других же случаях введение поправки невозможно, и та величина, которую мы получаем на основании опытов, выражает результат совокупности нескольких явлений, которые отличить друг от друга пока еще невозможно. Рассмотрим те явления, которые сопровождают химические реакции и имеют влияние на наблюдаемый тепловой эффект.

1. Если вещества до реакции были тверды, а после реакции получаются тела жидкие или газообразные, или если, вообще, до и после реакции состояние тел неодинаковое, то переход тел из одного состояния в другое должен был сопровождаться тепловыми эффектами, отделить которые часто оказывается невозможным. Мы видели на стр. 270 что  $C + O = CO + 29$  и  $CO + O = CO_2 + 68$ . Присоединение первого атома  $O$  к  $C$  дает 29, присоединение второго 68,6 кал. Возможно, что первое число меньше второго вследствие перехода твердого  $C$  в газообразное состояние.

II. Тепловой эффект  $q$  реакции зависит от состояния, в котором находились тела до реакции. Это, между прочим, относится и к аллотропическим видоизменениям, если таковые существуют. Так, напр., при горении углерода получается

Аморфный уголь . . . . .	97 (Favre и Silbermann).
Графит . . . . .	94,8 (Berthelot).
Алмаз . . . . .	94,3 (Berthelot).

Последнее число и было нами принято на стр. 271 при вычислении теплот образования различных веществ. Для теплоты горения серы имеем:

Свеже расплавленная $S$ . .	69,3
Моноклиномерная $S$ . . .	71,7

III. Величина  $q$  зависит от состояния, в котором находятся продукты реакции. Так при соединении 2 гр. водорода и 16 гр. кислорода выделяется 67,52 б. кал., если продукт реакции,  $H_2O$ , является в жидком виде. Понятно, что если результатом соединения получатся пары, хотя бы и при той же температуре, какую раньше имела вода, то  $q$  будет меньше.

IV. Реакции часто сопровождаются распадением молекул элементов, вступающих в реакцию. Так, например, соединение водорода и кислорода сопровождается распадением молекулы  $O_2$ , и тепловой эффект  $q = 67,52$  есть результат двух реакций:  $O_2 = O + O$  и  $H_2 + O = H_2O + y$ . Величина  $q = 67,52 = y + x$ , при чем  $x$ , вероятно, величина отрицательная. Точно так же при соединении 1 гр. водорода с 35,4 гр. хлора выделяется 22 б. кал., при чем происходит разложение молекул  $H_2$  и  $Cl_2$ . Принято писать  $(H_2, Cl_2) = 22$ , но было бы точнее написать

$$(H_2, Cl_2) - (H, H) - (Cl, Cl) = 22 \times 2 = 44.$$

V. Внешняя работа, положительная или отрицательная, имеет влияние на  $q$ , если она сопровождает реакцию. Если реакция происходит при постоянном внешнем давлении (напр. атмосферном) и при этом из твердых или жидких тел образуются газы ( $Zn + H_2SO_4$ ), то теплота, потраченная на расширение, должна быть прибавлена к наблюдаемому  $q$ ; если из газов образуются жидкости или твердые тела, то наблюдаемое  $q$  должно быть уменьшено. Так, при реакции  $H_2 + O = H_2O$  наблюдается  $q = 68,4$ , когда образуется жидкая вода; внешняя работа эквивалентна 0,88 б. кал. и потому исправленное  $q = 68,4 - 0,88 = 67,52$  б. кал. Из сказанного ясно, что тепловой эффект  $q$  реакции зависит от внешнего давления и неодинаков, смотря по тому, происходит ли реакция при постоянном объеме ( $q_v$ ) или при постоянном давлении ( $q_p$ ). От одной величины легко перейти к другой; разница между ними не велика. Так, напр., для реакции горения метана ( $CH_4$ ) имеем  $q_v = 212,4$ ,  $q_p = 213,5$ .

VI. В наблюдаемую величину  $q$  необходимо внести поправку, когда температуры  $t$  тел, входящих в реакцию, и  $t_1$  продуктов реакции не одинаковы.

VII. Термический эффект  $q$  химической реакции есть функция той температуры  $t$ , при которой реакция происходит, т. е. которую имеют тела, входящие в реакцию, и которую окончательно принимают ее продукты. Эту функцию легко найти. Пусть сумма молекулярных теплоемкостей веществ  $A$ , вступающих в реакцию, равна  $\sum \mu_i c_i$ , а сумма тех же теплоемкостей для веществ  $B$ , которые образовались, равна  $\sum \mu'_i c'_i$ , и пусть  $q_1$  и  $q_2$  тепловые эффекты реакции при температурах  $t_1$  и  $t_2$ . Мы можем двумя путями перевести группу тел  $A$ , находящихся при  $t_1^0$ , в группу тел  $B$  при  $t_2^0$ . Можно провести реакцию при  $t_1^0$  и затем нагреть ее продукты до  $t_2^0$ ; при этом система отдаст количество тепла  $q_1 - (t_2 - t_1) \sum \mu'_i c'_i$ ; но можно также сперва нагреть группу  $A$  до  $t_2^0$  и затем произвести реакцию, в каком случае будет выделено количество тепла  $q_2 - (t_2 - t_1) \sum \mu_i c_i$ . Начальное и окончательное состояние одинаковы, след. эти два количества тепла должны быть равны; отсюда получаем

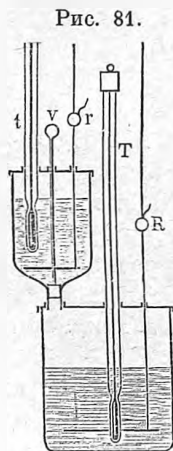
$$q_1 - q_2 = (t_2 - t_1) \{ \sum \mu_i c_i - \sum \mu'_i c'_i \} \dots \dots \dots (22)$$

Изменение теплового эффекта реакции в зависимости от температуры пропорционально разности теплоемкостей тел до и после реакции. Мы видели на стр. 186, что если соединяются твердые тела, образуя твер-

дое тело, то сумма молекулярных теплоемкостей остается без изменения. Отсюда следует, что тепловой эффект реакции, происходящей между твердыми телами, образующими твердые же тела, от температуры не зависит.

§ 3. Термохимические методы исследования. Калориметры, которыми пользуются при термохимических исследованиях, можно разделить на две группы; первую группу пользуются при наблюдении реакций, происходящих в жидкостях; вторая группа служит для изучения реакции горения твердых, жидких или газообразных тел.

Для наблюдения реакций, происходящих в жидкостях, употребляют различно устроенные калориметры. Наливают, напр., одну из жидкостей в калориметр, помещая другую жидкость в пробирный стаканчик, дно которого пробивают, когда установилось температурное равновесие. Иногда помещают второе вещество, твердое или жидкое, в тонкостенный стеклянный шарик внутри жидкости, налитой в калориметр, и в надлежащий момент разбивают шарик.



На рис. 81 изображен калориметр J. Thomsen'a; две жидкости помещены одна над другой в различных сосудах, снабженных мешалками  $r$  и  $R$  и термометрами  $t$  и  $T$ . Жидкости смешиваются, если поднять стержень  $v$ . Оба сосуда защищены металлическими цилиндрами (не изображенными) от теплового действия окружающих предметов. Калориметр Favre'a и Silbermann'a, изображенный на рис. 64, стр. 154, специально назначался для термохимических работ. Смешивание жидкостей, сопровождающееся химической реакцией, происходило в боковой трубке  $A$ ; количество выделившейся теплоты определялось по формуле (10,  $b$ ), стр. 155.

Наблюдение теплового эффекта реакции усложняется, когда в результате получаются, между прочим, тела газообразные, которые необходимо охладить до температуры калориметра. Berthelot производит в этом случае реакцию в цилиндрическом платиновом или стеклянном сосуде, погруженном в воду калориметра. От верхней части боковой поверхности цилиндра идет трубка-змеевик, несколько раз обходящая цилиндр и входящая в небольшую камеру, в которой остаются капли жидкости, увлеченные газом; из этой камеры газ по особой трубке выходит из калориметра наружу.

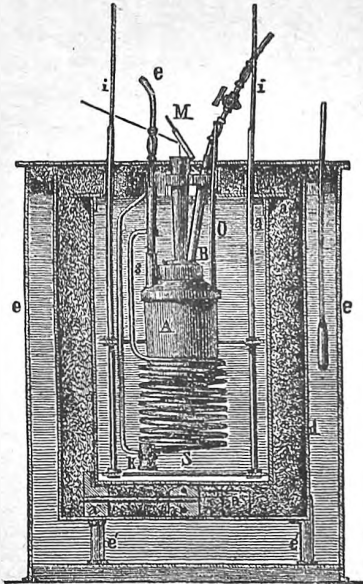
Обращаемся к способам измерения теплот горения. Такие измерения производили впервые Lavoisier и Laplace при помощи ледяного калориметра; затем Crawford, Dalton и Rumford пользовались водяным калориметром, заставляя газообразные продукты горения, происходящего под калориметром, проходить через него по змеевику. Berrez значительно усовершенствовал этот прибор. Первые точные измерения были сделаны Dulong'ом и после его смерти опубликованы его ассистентом Sabart'ом. Дальнейшие почти одновременные исследования

принадлежат Andrews'у и Favre'у и Silbermann'у. Andrews смешивал газ с необходимым для его сгорания кислородом и производил мгновенный взрыв при помощи тонкой платиновой проволоки, которую он накаливал электрическим током. Сосуд со смесью газов помещался в воде калориметра.

Весьма обширные исследования теплот производили Favre и Silbermann; прибор, которым они пользовались, изображен на рис. 82. Горение происходило в медном сосуде *A*, прикрепленном к крышке калориметра *aa*, в которой сделаны отверстия для термометра, для кольцеобразной мешалки *ii*, и еще большое отверстие посреди. Калориметр *aa* установлен на пробковых ножках в сосуде *d*, который находится в сосуде *ee*; промежуток между *aa* и *d* наполнен пухом, между *d* и *ee* водою. Кислород вводился в сосуд *A* через трубку *O*; газы, теплоту горения которых требовалось определить, через наклонно поставленную трубку *B*. Когда требовалось направить струю кислорода на медленно горящие твердые тела, то кислород вводился через трубку *B*. Газообразные продукты горения проходят по змеевику *sSK* и выходят через отверстие *e*; жидкие продукты собираются в цилиндрике *K*. Широкая труба, покрытая стеклом, и зеркало *M* дают возможность наблюдать во время опыта горение, происходящее в *A*. Жидкости сжигались в маленьких лампочках; сера и уголь в платиновых цилиндриках, снабженных сетчатым дном. Дальнейшие усовершенствования описанного прибора ввели J. Thomsen, Stohmann, Berthelot и, в особенности, В. Ф. Лугинин, калориметр которого подробно описан в его сочинении, указанном ниже. Камера, в которой происходит горение в приборе Лугинина, стеклянная, снабженная металлическим дном.

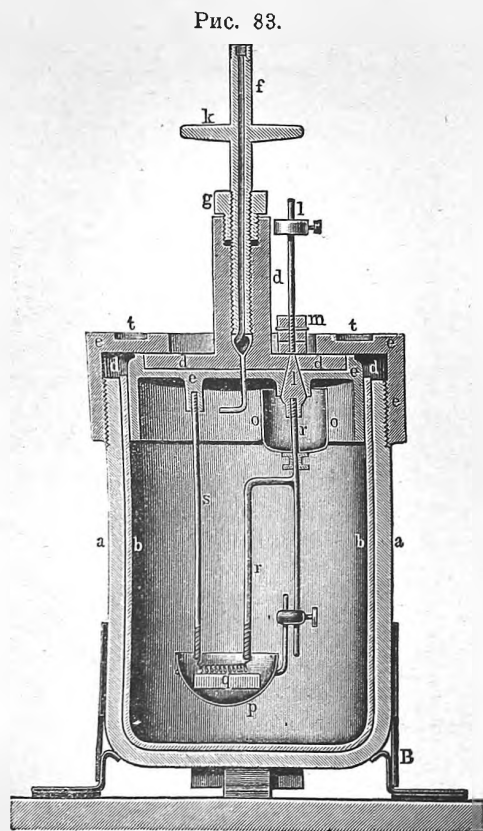
Обращаясь к способу определения теплот горения, впервые предложенному Berthelot (1881) и известному под названием способа калориметрической бомбы. Сущность этого способа заключается в следующем. Стальной, замкнутый со всех сторон сосуд (бомба) выложен внутри слоем платины, на которую не действуют продукты горения, и которая сама не окисляется; в нем помещается испытуемое вещество в платиновой чашке, поддерживаемой платиновыми стержнями. Бомба наполняется кислородом, сгущенным до давления в 25 атм., и помещается внутри калориметра. Мгновенное сжигание (взрыв) производится электрической искрой или накаливанием при помощи тока железной проволоки, стоящей в кислороде; при этом раскаленные частицы окиси железа падают

Рис. 82.



на испытуемое вещество, чем и вызывается взрыв. С помощью этого прибора было произведено огромное число наблюдений самим Berthelot и его учениками, в особенности В. Ф. Лугининым, давшим наиболее полное описание бомбы и самого способа наблюдения в сочинении, указанном ниже; из него заимствуем рисунок и описание.

Калориметрическая бомба в том виде, в каком она употребляется ныне, изображена на рис. 83. Наружная часть *aa* представляет стальной



тигель; *bb* платиновая внутренняя оболочка; *ee* платиновая крышка, *ddd* и *eee* остальные крышки, из которых последняя привинчивается, как показано на рисунке. Через крышку проходит изолированный стержень *ll*, нижняя часть которого окружена огнеупорной эмалью, защищенной от непосредственного действия пламени платиновым цилиндром *oo*. Канал *ff* и трубка *b* служат для накачивания кислорода; вращая головку *k* винта и опуская гайку *g*, можно закрыть отверстие канала *ff* и тем самым герметически закрыть бомбу. Испытуемому веществу придают, если оно твердое, форму лепешки *q* и помещают его в платиновую чашечку *p*; между платиновыми стержнями *r* и *s* помещается тонкая железная проволока, которая касается лепешки *q*. Теплоемкость бомбы определяется вычислением по весу входящих в ее состав материалов, или сжиганием в ней вещества, теплота горения которого известна, или, наконец, сжигая последовательно два различ-

ных количества одного и того же вещества, и меняя при этом количество воды в калориметре. В последнем случае получаются два уравнения, из которых можно определить теплоту горения и теплоемкость калориметра.

Количество вещества берется такое, чтобы на его сжигание тратилось около 20% находящегося в бомбе кислорода. Если вещество жидкое, то его помещают в особый платиновый стаканчик, на устройстве которого не останавливаемся.

Дальнейшие исследования и усовершенствования бомбы произвели Stohmann (1892), Зубов (1904), Mahler, Jaeger и Steinwehr, Rengade, Hopkinson и, в последнее время, особенно Wrede (1910), Fery

(1912) и Dickinson (1915). Для измерения температуры бомбы стали пользоваться термометром сопротивления. Dickinson развил математическую теорию бомбы.

§ 4. Некоторые результаты термохимических исследований. В предыдущих двух параграфах мы привели из области термохимии немногие указания на ее основные положения и на методы, которыми она пользуется, выбирая то, что должно представить интерес для физики. Что же касается до результатов термохимических исследований, представляющих огромный численный материал, то мы ограничиваемся указанием на немногие факты, опять-таки могущие представить интерес для физики.

Образование солей. Теплота  $q$ , выделяющаяся при смешении кислоты и основания, складывается из двух частей, из которых одна зависит только от кислоты, другая только от основания; это значит, что первая часть для данной кислоты остается одна и та же, каково бы ни было основание, а вторая, в таком же смысле, не зависит от рода кислоты. Заметим следующие важные числа: при растворении в серной кислоте

1 гр.  $Zn$  выделяются 1635 мал. калорий,  
1 гр.  $Si$  выделяется 881 мал. калория.

Теплота  $q$  одинакова для всех солей, образующихся при смешении сильной одноосновной кислоты с сильным основанием. Так при смешении кислот  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_3$ ,  $HBrO_3$ ,  $HJO_3$  с  $NaHO$ ,  $KHO$ ,  $Ba(HO)_2$ ,  $Ca(HO)_2$  и др. получаются количества теплоты, колеблющиеся в тесных пределах между 13,7 и 14,1 б. кал. Исходя из представления о диссоциации электролитов, находящихся в растворе (т. I), объясняют это явление тем, что кислота, основание и соль диссоциированы, так что при смешении первых двух происходит всегда одна и та же реакция  $HO + H = H_2O$ . Если, напр., смешать растворы  $KHO$  и  $HCl$ , то мы имеем в растворе до смешения вещества  $K$ ,  $OH$ ,  $H$ ,  $Cl$ , а после смешения вещества  $K$ ,  $Cl$ ,  $H_2O$ . Более слабые одноосновные кислоты дают  $q$  иногда несколько большее, иногда несколько меньшее. Так, для уксусной кислоты  $q = 13,3$ , для муравьиной 13,4, для цианистого водорода ( $HCN$ )  $q = 12,8$ .

С постоянством величины  $q$  для многих солей находится в связи т. наз. закон термoneйтральности соляных растворов, найденный Hess'ом и гласящий, что смешение нейтральных солей не сопровождается тепловыми явлениями, если только двойной обмен не сопровождается выделением осадка.

Тщательное исследование теплоты нейтрализации сильных кислот и оснований было произведено Berthelot и J. Thomsen'ом. Позже такие исследования были произведены Woermann'ом (1905), который воспользовался ледяным калориметром. Он установил, что теплота нейтрализации  $s$  между  $0^\circ$  и  $32^\circ$  в сильной степени зависит от температуры и может быть представлена выражением вида  $s = s_0 - at$ . От концентрации  $s$  зависит лишь для весьма концентрированных растворов.

Интересно, что для аналогичных соединений элементов, расположенных в одном столбце периодической системы, иногда получаются теплоты  $q$  образования, правильно растущие или убывающие с возрастанием атомного веса элемента. Так, в ряду  $LiCl$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $SrCl_2$ ,  $BaCl_2$  теплота  $q$  правильно растет от 93,8 до 194,7. В ряду  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  величина  $q$  уменьшается от 143,9 до 124,2.

Гидратизация солей сопровождается выделением теплоты, которую можно определить, растворяя в большом количестве воды сперва безводную соль, а потом гидрат. Так, напр., при растворении грамм-молекулы  $CaCl_2$  (111 гр.) выделяется 16,0 б. кал.; при растворении  $CaCl_2 + 6H_2O$  поглощаются 4,8 б. кал. Отсюда следует, что гидратизация хлористого кальция сопровождается выделением 16,0 — (—4,3) = 20,3 б. кал.

Теплоту, выделяющуюся при образовании сплавов, измеряли Лугинин и Шукарев ( $Cu + Al$ ) и Backer ( $Zn + Cu$ ). Последний нашел максимумы выделения теплоты при образовании сплавов, соответствующих формулам  $CuZn_2$  и  $CuZn$ .

Горение. Измерения теплот горения органических соединений привели к некоторым результатам, представляющим общий интерес. Метамеры, т. е. соединения, частицы которых имеют одинаковый состав, но различное строение, дают различные теплоты  $q$  горения. Приводим два примера

Уксусная кислота . . . . .	}	$C_2H_4O_2$	$q$	3505
Муравьинокислый метил . . .			4157	
Пропионовая кислота . . . . .	}	$C_3H_6O_2$	$q$	4670
Уксуснокислый метил . . . .			5344	
Муравьинокислый этил . . . .			5279	

Полимеры, частицы которых состоят из одинаковых относительных количеств составных частей, дают правильно возрастающие теплоты горения, как видно из следующих чисел для ряда  $C_nH_{2n}$ .

		$q$	Разности			$q$	Разности
Этилен	$C_2H_4$	333,4		Парамилен	$C_{10}H_{20}$	1582	156 × 5
Пропилен	$C_3H_6$	492,7	159,4	Цетен	$C_{16}H_{32}$	2481	150 × 6
Изобутилен	$C_4H_8$	650,6	157,9	Метамилен	$C_{20}H_{40}$	3059	145 × 4.
Амилен	$C_5H_{10}$	804,2	153,6				

Теплота образования для  $C_nH_{2n}$  равна  $-17,3 + 7,9n$ , что для этилена ( $n = 2$ ) дает отрицательное число. Подобные правильно возрастающие теплоты горения замечаются во многих других гомологических рядах. Приведем еще два примера. Для углеводов ряда  $C_nH_{2n+2}$ :

		$q$	Разности
Метан	$CH_4$	211,9	
Этан	$C_2H_6$	370,4	158,5
Пропан	$C_3H_8$	529,2	158,8
Триметилметан	$C_4H_{10}$	687,2	158,0
Тетраметилметан	$C_5H_{12}$	847,1	159,9
Гексан	$C_6H_{14}$	999,2	152,1

Теплота образования равна  $14,4 + 7,9n$ .

Для одноатомных спиртов приводим числа Stohmann'a:

		$q$	Разности
Метилловый спирт	$C_2H_4O$	168,5	
Этиловый	$C_2H_6O$	324,6	156,1
Пропиловый	$C_3H_8O$	481,1	156,5
Изобутиловый	$C_4H_{10}O$	637,6	156,5
Амиловый	$C_5H_{12}O$	793,4	155,8
Октиловый	$C_8H_{18}O$	1262,0	$156,6 \times 3$
Цетиловый	$C_{16}H_{34}O$	2510,9	$156,1 \times 8$

Во всех трех приведенных рядах разности почти одинаковы, прибавление  $CH_2$  вызывает увеличение теплоты горения примерно в 158 б. кал. Так как теплота горения элементов, из которых состоит  $CH_2$ , равна 165,9, то и оказывается, что теплота образования увеличивается на 7,9 б. кал. на каждое прибавленное  $CH_2$ .

В заключение заметим, что Haber (1911) и Wertheimer (1912) сделали весьма интересные попытки связать вопрос о тепловом эффекте химических реакций с теорией квант, т. е. с Планковской постоянной  $h$  (стр. 189).

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

Обзор литературы о радиометре можно найти в книге: *Winkelmann. Handbueh der Physik II*, 2 p. 262—264. Breslau 1896 (содержит 110 указаний).

*Crookes. Proc. R. Soc.* 22 p. 32, 373, 1874; 24 p. 276, 1876; 25 p. 304, 1877; 28 p. 29 1878; *Phil. Trans.* 164 p. 501, 1875; 165 p. 519, 1876; 166 p. 326, 1877; 170 p. 87, 1880; *Phil. Mag.* (5) 1 p. 395, 1876; 2 p. 374, 1876.

*Donle. Wied. Ann.* 68 p. 306, 1899.

*Rayleigh. Nat.* 81 p. 69, 1900.

*Fresnel. Oeuvres II* p. 667—672. См. *Les idées modernes de la Constitution de la Matière.* Paris 1913. Статья *Dunoyer* p. 240.

Теплота, выделяющаяся при смачивании порошков:

*Pouillet. Ann. chim. et phys.* 22 p. 141, 1822.

*Jungk. Pogg. Ann.* 125 p. 292, 1865.

*Meissner. Wied. Ann.* 29 p. 114, 1886.

*Cantoni. Rend. R. Inst. Lombardo* 8 p. 135, 1866.

*Martini. Atti R. Inst. Veneto* (7) 8 p. 502, 1897; 9 p. 927, 1898; 63 p. 915, 1904; *Nuovo Cimento* (4) 7 p. 396, 1898; 9 p. 334, 1899; 10 p. 42, 1899; 11 p. 353, 1900; *Phil. Mag.* 5) 44 p. 205, 1897; (6) 5 p. 595, 1903.



- Chappuis.* Wied. Ann. 19 p. 21, 1883.  
*Wiedemann u. Luedeking.* Wied. Ann. 25 p. 145, 1885.  
*Gore.* Phil. Mag. (5) 37 p. 306, 1894.  
*Ercolini.* Nuov. Cim. (4) 9 p. 110, 446, 1899.  
*Bellati.* Atti del. R. Ist. Veneto 58 II, 1900; Nuov. Cim. (4) 12 p. 296, 1900.  
*Linebarger.* Phys. Rev. 13 p. 48, 1901.  
*Parks.* Phil. Mag. (6) 4 p. 240, 1902.  
*Lagergren.* Bihang. K. Sv. Akad. Handl. 24, II, 1899.  
*Melsens.* Ann. chim. et phys. (5) 3 p. 522, 1874.  
*Tate.* Phil. Mag. (4) 20 p. 508, 1860.  
*Bellati e Finazzi.* Atti del R. Ist. Veneto 61 p. 503, 1902; 63 p. 915, 1904; Phil. Mag. (6) 4 p. 240, 1902.  
*Schwalbe.* Wied. Ann. (4) 16 p. 32, 1905.

## К §§ 2 и 3.

- G. Hess.* Pogg. Ann. 56 p. 463, 593, 1842.  
*В. Лугинин.* Описание различных методов определения теплот горения органических соединений. Москва 1894. (Немецкий перевод: Berlin, 1897). Таблицы содержат теплоты горения и образования и указание литературы для приблизительно одной тысячи веществ.  
*Stohmann.* Ztschr. f. phys. Chem. 10 p. 411, 1892.  
*Зубов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 36, часть хим. p. 275. 1904.  
*Berthelot.* Thermochimie. Paris 1897.  
*Jaeger u. Steinwehr.* Verh. d. d. phys. Ges. 5 p. 50, 353, 1903; Ztschr. f. phys. Chem. 53 p. 153, 1905; Wied. Ann. (4) 21 p. 23, 1906.  
*Rengade.* Bull. Soc. chim. (4) 3 p. 188, 1908.  
*Hopkinson.* Proc. R. Soc. 79 p. 138, 1907.  
*Fery.* C. R. 154 p. 691, 1912; Journ. de phys. 1912, p. 550.  
*Dickinson.* Bull. Stand. 11 p. 189, 1915.  
*Wrede.* Ztschr. f. phys. Chem. 75 p. 81, 1910.

## К § 4.

- Woermann.* Wied. Ann. (4) 18 p. 775, 1905.  
*J. Thomsen.* Pogg. Ann. 90 p. 278, 1853.  
*Курнаков.* О вычислении температур горения. Горный Журнал, ноябрь 1892 г. (Указана литература вопроса.)  
*Лугинин и Шукарев.* Arch. Sc. phys. (4) 15 p. 49, 1903.  
*Backer.* Proc. R. Soc. 68 p. 9, 1901; Chem. News 83 p. 49, 1901.  
*Haber.* Verh. d. d. phys. Ges. 1911, p. 1117.  
*Wertheimer.* Verh. d. d. phys. Ges. 1912, p. 431.

## ГЛАВА ШЕСТАЯ.

## Охлаждение тел.

§ 1. Введение. В этой главе мы разберем явление охлаждения тел, отчасти представляющее случай перехода теплоты в другую форму энергии, а именно в энергию лучистую, но в то же время почти неизменно сопряженное еще с явлениями конвекции и теплопроводности, как будет сказано ниже.

Представим себе тело, нагретое до некоторой температуры  $T_0$ , и затем, при определенной заданной обстановке, предоставленное самому

себе. Допускаем, что этой новой обстановке соответствует более низкая температура  $\theta$ , которую тело и принимает через некоторый, хотя бы и весьма большой, или, теоретически говоря, даже бесконечно большой промежуток времени. Температура  $\theta$ , к которой стремится тело, и может быть названа температурой окружающей среды. Иногда бывает удобным принять  $\theta = 0$ , т. е. вести счет температуры от этой температуры. Тогда приходится рассматривать только избыток температуры тела над температурой окружающей среды, т. е. величину, стремящуюся с течением времени к нулю. Охлаждающееся тело может быть окружено жидкостью или газом; мы будем рассматривать, главным образом, второй случай.

Потеря теплоты охлаждающимся телом, которое окружено газом, происходит по четырем причинам:

1) Тело теряет теплоту вследствие ее превращения в лучистую энергию; выражаясь точнее, мы должны сказать, что тело больше теряет теплоты вследствие его лучеиспускания, чем оно получает теплоты, возникающей на счет той лучистой энергии, которая испускается совокупностью всех окружающих тел и поглощается телом.

2) Потеря тепла происходит под влиянием силы тяжести, действующей на газ, который окружает тело, и вызывающей восходящие потоки нагретого газа, бывшего в соприкосновении с поверхностью тела. Этот газ непрерывно заменяется другим, притекающим с боков и снизу. Таким образом устанавливается течение газа, уносящее теплоту от поверхности тела. Этот способ перемещения теплоты, т. е. ее унос подвижною средою, называется конвекцией.

3) Газ, окружающий тело, обладает теплопроводностью, и потому часть теплоты уходит через газ без превращения в другую форму энергии. Мы увидим в следующей главе, что теплопроводность данного газа от его плотности не зависит, что она остается неизменною до весьма высокой степени разрежения газа. Хотя теплопроводность газов сравнительно невелика, она, однако, играет важную роль в явлениях охлаждения.

4) Невозможно поместить тело свободно в газовой среде, а потому всегда происходит некоторая убыль тепла вследствие теплопроводности тех тел, которые удерживают охлаждающееся тело в его положении.

Четвертую из перечисленных здесь причин потери теплоты мы вовсе рассматривать не будем. Опыты охлаждения следует вести так, чтобы эта потеря была по возможности мала.

Конвекцию можно уменьшить, помещая охлаждающееся тело в замкнутое пространство, в котором газ по возможности разрежен. Но во всяком случае играет роль в явлениях охлаждения, кроме лучеиспускания, еще теплопроводность окружающего газа. При охлаждении тела в неразреженном газе присоединяется сюда еще конвекция. Из всего сказанного явствует, что охлаждение тел представляет в общем случае крайне сложное явление; неудивительно, что законы этого явления еще далеко не выяснены: оно зависит от слишком большого числа разнообразных факторов, выяснить отдельное влияние которых очень трудно. В особенности сложными представляются явления кон-

векции, зависящие от рода и состояния окружающего газа, от формы оболочки, окружающей газ, если такая существует, и от положения тела в этой оболочке. Явление еще усложняется, если окружающий газ сам по себе находится в движении, напр., в случае охлаждения тела на открытом воздухе. Дальнейшее осложнение происходит от той роли, которую в явлениях охлаждения играет внутренняя теплопроводность самого охлаждающегося тела. Теплота теряется с поверхности тела, к которой она должна притекать изнутри; поэтому внутренние части тела должны иметь более высокую температуру, чем поверхностные слои, так что вообще о температуре охлаждающегося тела и говорить нельзя. К этому вопросу мы возвратимся в следующей главе, а здесь мы предположим, что охлаждающееся тело столь мало или столь хорошо проводит теплоту, что в каждый данный момент можно пренебречь разностью между температурами различных его точек и принять для всего тела одну и ту же непрерывно меняющуюся температуру.

В этой главе мы рассматриваем только явления правильного охлаждения, не сопровождаемые побочными явлениями, напр., химического характера. Когда охлаждается, напр., железо, то при определенных температурах замечается остановка в охлаждении и даже повышение температуры. Эти явления рекалесценции имеют химические причины.

В настоящее время наблюдения над охлаждением тел играют весьма большую роль при определении точек (температур) полиморфных превращений различных веществ. Кривые, изображающие температуру охлаждающегося тела, как функцию времени, меняют в этих точках свой характер, указывая, обычно, на уменьшение производной этой функции; но бывают и более сложные случаи. Такими наблюдениями было открыто большое число превращений разнообразных веществ. Burgess (1908) дал подробное описание методов изучения и применения кривых охлаждения.

Из вышеизложенного ясно, что следует отличать законы лучеиспускания и законы охлаждения, зависящего не только от лучеиспускания, но и от теплопроводности газов, а обыкновенно еще и от конвекции. Существуют наблюдения, несомненно служившие к изучению законов лучеиспускания: это наблюдения с термоэлектрическим столбиком или с болометром, установленным в стороне от тела, температура которого была известна, могла быть изменяема по произволу и удерживается постоянно в течение времени, достаточного для производства наблюдения. Непосредственные наблюдения над температурой охлаждающегося тела, понятно, могли привести только к законам охлаждения. Некоторые ученые старались найти теоретические или эмпирические законы охлаждения, в которых отдельно выразились бы потери тепла лучеиспусканием и действием окружающего газа.

§ 2. Закон Ньютона. Количество  $Q$  теплоты, теряемое поверхностью  $S$  тела во время  $\tau$ , выражается формулой

$$Q = \eta S \tau \dots \dots \dots (1)$$

где коэффициент  $\eta$  измеряется количеством тепла, которое теряется единицей поверхности в единицу времени. Закон Ньютона выражает, что  $\eta$  пропорционально разности температур  $T$  тела и  $\theta$  окружающей среды:

$$\eta = h(T - \theta) \dots \dots \dots (2)$$

где  $h$  постоянное число. По этому закону имеем

$$Q = h(T - \theta) S \tau \dots \dots \dots (3)$$

Величину  $h$  мы назовем коэффициентом внешней теплопроводности; эта величина измеряется тем количеством тепла, которое теряется единицей поверхности тела в единицу времени, когда в течение этого времени поддерживается разность температур  $T - \theta = 1^\circ$ . Величину  $h$  можно было бы назвать лучеиспускательною способностью поверхности, если бы охлаждение происходило в пустоте. На закон Ньютона следует смотреть, как на эмпирический закон охлаждения, при чем  $h$ , в самом общем случае, содержит в себе все четыре части, на которые распадается теплота, теряемая телом. Практическая применимость этого закона ограничивается случаем, когда разность  $T - \theta$  не превышает  $5^\circ$ , и, во всяком случае, нельзя смотреть на  $h$ , как на величину, не зависящую от абсолютных значений температур  $T$  и  $\theta$ ; она растет примерно на 1% при повышении обеих температур на  $1^\circ$ .

Выведем закон понижения температур охлаждающегося тела при допущении закона Ньютона. Весьма малое количество тепла  $\Delta Q$ , теряемое телом в малый промежуток времени  $\Delta \tau$ , приблизительно равно

$$\Delta Q = h(T - \theta) S \Delta \tau \dots \dots \dots (4)$$

Время  $\tau$  будем считать от начала охлаждения, когда температура тела равнялась  $T_0$ . Величина  $\Delta Q$  равна также  $-c \Delta T$ , где  $c$  теплоемкость охлаждающегося тела, и  $-\Delta T$  весьма малое понижение температуры во время  $\Delta \tau$ . Выражение (4) для  $\Delta Q$  тем точнее, чем меньше время  $\Delta \tau$ , в течение которого разность  $T - \theta$ , в действительности непрерывно меняющаяся, принимается постоянною. Равенство  $h(T - \theta) S \Delta \tau = -c \Delta T$  дающее

$$\frac{\Delta T}{\Delta \tau} = -\frac{hS}{c}(T - \theta),$$

будет тем точнее, чем меньше  $\Delta \tau$ . В пределе получаем точное выражение  $\frac{dT}{d\tau} = -\frac{hS}{c}(T - \theta)$ . Оно дает  $\frac{dT}{T - \theta} = -\frac{hS}{c} d\tau$ . Отсюда имеем

$$\int_{T_0}^T \frac{dT}{T - \theta} = -\frac{hS}{c} \int_0^\tau d\tau,$$

ибо  $\tau = 0$  соответствует  $T = T_0$ ; интегрируя, получаем

$$\lg \frac{T - \theta}{T_0 - \theta} = -\frac{hS}{c} \tau, \quad \frac{T - \theta}{T_0 - \theta} = e^{-\frac{hS}{c} \tau}$$

и, наконец,

$$T = \theta + (T_0 - \theta) e^{-\frac{hS}{c} \tau} \dots \dots \dots (5)$$

При  $\tau = 0$  имеем  $T = T_0$ ; при  $\tau = \infty$  получаем  $T = \theta$ , т. е. температура тела асимптотически приближается к температуре  $\theta$  окружающего пространства. Если принять  $\theta = 0$ , т. е. рассматривать только избытки  $T$  и  $T_0$  температуры тела над температурой окружающей среды, то вместо (5) получается

$$T = T_0 e^{-\frac{hS}{c} \tau} \dots \dots \dots (6)$$

Заметим, что (5) выражает также закон нагревания тела, имеющего начальную температуру  $T_0$ , и помещенного в среду с более высокой температурой  $\theta$ ; в этом случае следует написать (5) в виде

$$T = \theta - (\theta - T_0) e^{-\frac{hS}{c} \tau} \dots \dots \dots (7)$$

Говоря о численных значениях величины  $h$ , выражают обыкновенно  $Q$  в малых калориях,  $S$  в кв. см. и время  $\tau$  в минутах; тогда  $h$  измеряется числом малых калорий, теряемых кв. сантиметром поверхности в одну минуту. Наблюдение температуры охлаждающегося тела дает возможность вычислить  $h$  по формуле

$$h = \frac{c}{S\tau} \lg \frac{T_0}{T} \dots \dots \dots (8)$$

легко получающейся из (6).

**§ 3. Закон Дюлонга и Пти.** Прежде, чем приступить к краткому изложению классических опытов Dulong'a и Petit над охлаждением тел, введем понятие о скорости  $V$  охлаждения. Температура  $T$  охлаждающегося тела есть некоторая функция времени  $\tau$ , так что, вообще, можно написать  $T = f(\tau)$ . Величину

$$V = -f'(\tau) = -\frac{dT}{d\tau} \dots \dots \dots (9)$$

мы назовем скоростью охлаждения. Количество  $\Delta Q$  тепла, теряемое во время  $\Delta\tau$ , равно, см. (1),  $\eta S \Delta\tau$ , где  $\eta$  именно та величина, которую мы ищем и для которой закон Ньютона допускает простую форму (2). Во всяком случае  $\eta$  содержит  $T$ , и след., меняется во время  $\Delta\tau$ , а потому последняя формула, в которой  $\eta$  считается независимым от  $\tau$ , будет тем точнее, чем меньше  $\Delta\tau$ . В пределе имеем точное выражение

$$\frac{dQ}{d\tau} = \eta S \dots \dots \dots (10)$$

Величина  $dQ : d\tau$  называется тепловым потоком, исходящим от тела. С другой стороны, очевидно

$$dQ = -cdT \dots \dots \dots (11)$$

где  $c$  теплоемкость тела; отсюда  $-cdT = \eta S d\tau$ , т. е.

$$V = -\frac{dT}{d\tau} = \frac{\eta S}{c} \dots \dots \dots (12)$$

Последняя формула дает

$$\eta = \frac{c}{S} V = - \frac{c}{S} \frac{dT}{d\tau} \dots \dots \dots (13)$$

Искомая величина  $\eta$  пропорциональна скорости охлаждения  $V$ . Для  $dQ$  имеем выражение, см. (10),

$$dQ = cV d\tau \dots \dots \dots (14)$$

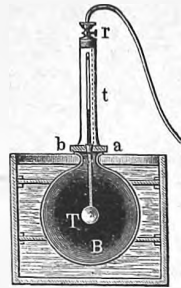
и, наконец, имеем очевидную связь между тепловым потоком и скоростью охлаждения:

$$\frac{dQ}{d\tau} = cV \dots \dots \dots (15)$$

Формула (13) показывает, что для изучения закона охлаждения тел можно определять из опытов скорость охлаждения  $V = dT:d$ . Так и поступали Dulong и Petit. Прибор, которым они пользовались, изображен на рис. 84. Большой сосуд наполнен водой; внутри воды помещается медный тонкостенный шар  $B$ , вычерненный внутри. Его радиус около 15 см.; он снабжен цилиндрическим горлышком, на которое ставится стеклянный цилиндр  $t$ , соединенный при помощи трубки  $r$  с воздушным насосом. Во внутрь шара  $B$  вставляется резервуар  $T$  большого термометра, предварительно сильно нагретого и показывающего, как всякий термометр, свою собственную температуру. Этот резервуар и представляет тело, охлаждение которого наблюдалось. Вставив нагретый термометр, покрыв его цилиндром  $t$  и выкачав воздух до давления 2—3 мм., Dulong и Petit наблюдали температуру охлаждающегося шарика. Они полагали, что влияние оставшегося воздуха ничтожно, и что наблюдаемое охлаждение происходит исключительно только от лучеиспускания. Но это неверно, так как теплопроводность газа от его плотности не зависит; мы увидим ниже, как велико было охлаждающее действие газа, оставшегося в рассматриваемых опытах внутри шара  $B$ . Исследовав охлаждение „в пустоте“, Dulong и Petit производили ряды наблюдений, когда шар  $B$  был наполнен различными газами, при чем давление и температура газа менялись в широких пределах. Таким образом они надеялись совершенно отделить влияние лучеиспускания от влияния окружающего газа. Непосредственно наблюдалась температура  $T$  охлаждающегося тела (через каждую минуту) и температура  $\theta$  окружающей оболочки, равная температуре воды в большом сосуде. Обозначим избытки температур через  $t$ , так что

$$t = T - \theta \dots \dots \dots (16)$$

Рис. 84.



Мы не входим в детали весьма остроумного способа обработки собранного материала. Наблюдения в разреженном газе (в „пустом“, как они выражаются) привели их к формуле

$$V = A a^\theta (a^t - 1) = A (a^T - a^\theta) \dots \dots \dots (17)$$

где  $a = 1,0077$ ; коэффициент  $A$  зависит от формы, массы и вещества охлаждающегося тела и от величины и от рода его поверхности. Формула (17) и выражает т. наз. закон Дюлонга и Пти.

Далее названные ученые производили опыты в газах, давление которых обозначим через  $p$ . Полагая теперь  $V = V_1 + V_2$ , где  $V_1$  определяется выражением (17), они вывели из своих наблюдений, что

$$V_2 = B p^c t^{1,232} \dots \dots \dots (18)$$

Здесь  $B$  зависит от рода газа, а также от массы, формы и вещества охлаждающегося тела;  $c$  зависит от рода газа: для воздуха  $c = 0,45$ , для водорода  $c = 0,38$ , для углекислого газа,  $0,517$  и для метана  $0,501$ . Окончательно получается

$$V = A (a^T - a^\theta) + B c^p t^{1,232} \dots \dots \dots (19)$$

Коэффициент  $A$  от рода газа не зависит.

Количество  $Q$  теплоты, теряемое телом в единицу времени, равно  $Q = cV$ , где  $c$  теплоемкость тела и  $V$  принимается постоянным в течение единицы времени; количество  $q$  теплоты, теряемое единицей поверхности в единицу времени в пустоте, равно

$$q = \frac{Q}{S} = \frac{cV}{S} = \frac{Ac}{S} (a^T - a^\theta) = m (a^T - a^\theta) \dots \dots \dots (20)$$

где  $T = \theta + t$ , как прежде, температура тела. Pouillet нашел для поверхности, покрытой сажей,  $m = 1,146$ . Ferrel, основываясь на опытах Nichol'я, вычисляет  $m = 1,085$ .

Опыты Dulong'a и Petit были критически разобраны весьма большим числом ученых, работы которых не оставляют сомнения в том, что формула (19) не выражает закона природы, что ей можно придать лишь значение формулы эмпирической. De la Provostaye и Desains первые повторили опыты Dulong'a и Petit; они изучили охлаждение посеребренных, позолоченных, вычерненных, а также ничем не покрытых стеклянных резервуаров термометров. Кроме того они меняли форму того сосуда, внутри которого происходило охлаждение. Они нашли, что множитель  $A$ , действительно постоянный для не покрытого стекла, зависит для покрытого стекла от температуры. Так, они нашли, что для резервуара, покрытого серебром,  $A = 0,00870$  при  $150^\circ$  и  $A = 0,01090$  при  $63^\circ$ . Множитель  $P$  не вполне одинаков для различных поверхностей. Особенно важным представляется открытый ими факт, что при слабых давлениях  $p$  охлаждающее действие газа перестает быть пропорциональным  $p^c$ . Существуют два давления  $p_1$  и  $p_2$ , между которыми это действие постоянно, т. е. от  $p$  не зависит; величины  $p_1$  и  $p_2$  различны, смотря по форме и размерам пространства, в котором совершается охлаждение.

Исследованием степени применимости формулы Dulong'a и Petit, и, вообще, ее критикою занимались, как сказано, многие ученые. Наиболее важный критический разбор опытов Dulong'a и Petit принад-

лежит Stefan'у, который обратил внимание на влияние теплопроводности газа, остававшегося в сосуде при опытах в т. наз. пустоте. Stefan вычислил, какая доля величины  $V$ , наблюдаемой Dulong'ом и Petit в их „пустоте“, вызывалась теплопроводностью газа, остававшегося в сосуде; он при этом воспользовался формулою, которая будет выведена в следующей главе. Результаты его вычислений для двух рядов наблюдений Dulong'a и Petit приведены в нижеследующей табличке; эти наблюдения относились к стеклу и к серебру при  $\theta = 20^\circ$ . Числа третьего столбца относятся к резервуару посеребренному. В четвертом столбце помещены скорости охлаждения, вызванные теплопроводностью газа и, очевидно, одинаковые для обеих поверхностей. В последних двух столбцах помещены исправленные скорости охлаждения, которые соответствовали бы действительной пустоте. Итак, при  $\theta = 20^\circ$  имеем:

Избыток $t$	$V$ , наблюдаемые Dulong'ом и Petit		Поправка	Истинные $V$ в пустоте	
	Стекло	Серебро		Стекло	Серебро
240°	12,40	2,18	0,99	11,41	1,19
200	8,58	1,53	0,79	7,79	0,74
160	5,67	1,02	0,61	5,06	0,41
120	3,56	0,62	0,44	3,12	0,18
100	2,74	0,47	0,36	2,38	0,11
80	1,99	0,34	0,28	1,71	0,06
60	1,40	0,24	0,20	1,20	0,04

Для стекла поправка доходит до 16%, для серебра же она колеблется между 45% и 84%, т. е. большая часть наблюдаемого охлаждения вызывалась теплопроводностью газа, остававшегося в сосуде. Опыты Crookes'a (см. ниже в статье о теплопроводности газов) еще резче указывают на роль следов газа, окружающих охлаждающееся тело.

**§ 4. Формулы Stefan'a, Lorenz'a, Rosetti, Violle'я, Терешина и др. Охлаждение твердых тел в жидкостях.** В т. II мы уже указали на различные формулы, выражающие законы лучеиспускания. Эти же формулы представляют и законы охлаждения тел в пустоте. Приведем более полный обзор формул, относящихся собственно к охлаждению тел; в них  $T$  и  $\theta$  обозначают абсолютные температуры тела и окружающей оболочки.

Формула Stefan'a для количества  $q$  теплоты, испускаемого единицей поверхности в единицу времени, такова:

$$q = \sigma (T^4 - \theta^4) \dots \dots \dots (21)$$

где  $T$  температура тела,  $\theta$  температура окружающего пространства, или, точнее, окружающей оболочки. Мы видим, что по Stefan'у  $q$  пропорционально разности четвертых степеней абсолютных температур тела и оболочки. Если  $\theta$  мало сравнительно с  $T$ , то можно пользоваться упрощенною формулою

$$q = \sigma T^4 \dots \dots \dots (22)$$



В т. II, 4-ое издание, гл. II, § 13 мы привели численные значения величины  $\sigma$ , найденные различными учеными; там вместо  $\sigma$  было принято обозначение  $C$  (над таблицей чисел по ошибке напечатано  $C$  вместо  $c$ ). По Millican'у  $\sigma = 5,72 \cdot 10^{-12} \frac{\text{ватт.}}{\text{см.}^2}$ . Lummer и Pringsheim доказали (1897), что формула Stefan'a вполне точно выражает закон лучеиспускания (охлаждения в пустоте) для абсолютно черного тела (т. II).

Далее ограничиваемся перечнем формул:

Ferrel:  $q = \sigma T^n - \epsilon^n$ , где  $n$  колеблется между 3,6 и 4,2.

Rosetti:  $q = a T^2 (T - \theta) - b (T - \theta)$ .

H. F. Weber:  $q = A (e^{aT} T - e^{a\theta} \theta)$ .

Edler:  $q = A (T - \theta) e^{a(T-\theta)}$

С. Я. Терешин предложил две формулы:

$$q = A e^{aT} (T^4 - \theta^4),$$

$$q = B e^{aT^2} (T^4 - \theta^4).$$

Далее сложные формулы были предложены Violle'ем.

Все приведенные формулы относятся к охлаждению в пустоте, ибо они, как сказано, выражают законы лучеиспускания. Формулы, которые выражали бы действительные законы охлаждения и которые были бы аналогичны формуле (19) Dulong'a и Petit, были предложены Wilhelmu, Oberbeck'ом, Lorenz'ом и Терешиным. Формула Wilhelmu весьма сложна; формула Lorenz'a имеет следующий вид

$$q = \sigma (T^4 - \theta^4) + \lambda (T - \theta)^{\frac{5}{2}} \dots \dots \dots (23)$$

где  $\lambda$  зависит от формы и размеров охлаждающегося тела; она отличается от формулы (21) Stefan'a лишь добавочным членом. L. W. Hartmann (1904) опубликовал многочисленные наблюдения над теплоотдачей раскаленных нитей. Из этих наблюдений Терешин (1905) вывел, что формула Lorenz'a (23) справедлива для широкого температурного интервала от 200° до 1500°. Терешин относит  $q$ , выраженное в ваттах, к поверхности проволоки, длина которой 1 см. и диаметр 0,042 см.; поэтому его числа для  $\sigma$  получаются от умножения чисел, указанных в т. II, на  $0,042\pi = 0,132$ . Обозначим их через  $\theta' = 0,132 \sigma$ . Для платиновой проволоки с матовой поверхностью Терешин находит между 100° и 900°, что  $\sigma' = 0,674 \cdot 10^{-12}$ ,  $\lambda = 2,64 \cdot 10^{-4}$ ; из опытов Hartmann'a получается между 700° и 1400°, что  $\sigma = 0,693 \cdot 10^{-12}$ ,  $\lambda = 2,71 \cdot 10^{-4}$ . Шидловская (1914) нашла для такой же проволоки, но с блестящей поверхностью  $\sigma' = 0,25 \cdot 10^{12}$ ,  $\lambda = 2,81 \cdot 10^{-4}$ . Во всех упомянутых опытах проволока была протянута горизонтально. Шидловская производила наблюдения и над вертикально протянутой проволокой. Оказалось, что формула (23) и в этом случае удовлетворительно выражает результаты опыта;  $\lambda$  оказалось меньше, чем при проволоке горизонтальной. Сам Терешин ранее (1897) предложил следующие две формулы:

$$q = A e^{aT} (T^4 - \theta^4) + a (T - \theta)^{\frac{5}{2}}$$

$$q = B e^{aT^2} (T^4 - \theta^4) + b (T - \theta)^{\frac{5}{2}}.$$

Lees заменил число  $\frac{5}{4}$  почти равным ему числом 1,26. R. Wagner (1902) нашел, что формула Lorenz'a не выдерживает критики, так как показатель при различных обстоятельствах различен. Так как первый член формулы Lorenz'a относится только к абсолютно черному телу, то понятно, что двучленная формула (23) не может выражать общего закона охлаждения. Все рассмотренные до сих пор формулы относятся к случаю, когда охлаждающееся тело находится в пустоте или в неподвижном воздухе. Охлаждение в потоке воздуха исследовали экспериментально Oberbeck (1895), теоретически Lorenz (1881) и, для некоторых специальных случаев, Boussinesq (1902). Для вертикальной проволоки в горизонтальном воздушном потоке Oberbeck находит, что скорость охлаждения пропорциональна скорости и плотности воздуха.

Охлаждение твердых тел в жидкостях исследовали теоретически Oberbeck, Lorenz и Boussinesq. Последний находит, что для тела произвольной формы потеря тепла в покоящейся жидкости выражается формулою

$$q = A \gamma^{0,233} k^{0,533} c^{0,467} (T - \theta)^{1,233},$$

где  $\gamma$  коэффициент расширения,  $k$  коэффициент теплопроводности (см. гл. VII),  $c$  теплоемкость жидкости. Если жидкость течет параллельно плоской поверхности тела, то  $q$  пропорционально квадратному корню из скорости течения. Затем Boussinesq (1905) значительно обобщил свои изыскания и развил формулы для охлаждения тел любой формы, поверхности которых всюду выпукла. Специально он исследовал случаи, когда тело представляет собою эллипсоид, пластинку, иглу, сферу и эллиптический цилиндр. Дальнейшие теоретические исследования произвел Russel (1910).

Опытные исследования охлаждения тел в покоящейся жидкости производили Grove и Dalonder, в движущейся — Ser, Stanton и Роговский.

§ 5. Численные величины для скорости охлаждения. Mac Ferlane исследовал охлаждение медного шара, диаметром в 4 см., помещенного внутри сосуда, между двойными стенками которого находилась вода при комнатной температуре. Шар был окружен невысушенным воздухом при нормальном давлении; температура его измерялась при помощи термоэлектрического элемента. Для количества  $q$  теплоты, теряемой в 1 минуту одним кв. сантиметром поверхности, когда разность температур тела и оболочки равна  $t^\circ$ , он нашел следующие числа, выраженные в малых калориях, для полированной и для вычерненной поверхности медного шара:

$t$	Поверхн. полирована	Поверхн. вычернена	Отношение
$5^\circ$	$0,01068 \times 5$	$0,01512 \times 5$	0,707
$10^\circ$	$0,01116 \times 10$	$0,01512 \times 10$	0,699
$20^\circ$	$0,01206 \times 20$	$0,01734 \times 20$	0,695
$30^\circ$	$0,01272 \times 30$	$0,01836 \times 30$	0,693
$40^\circ$	$0,01320 \times 40$	$0,01916 \times 40$	0,693
$60^\circ$	$0,01396 \times 60$	$0,01968 \times 60$	0,690

Аналогичные опыты производили Nichol и Bottomley. Если написать  $q$  в виде  $q = ht$ , то величина  $h$  возрастает с повышением температуры. К тому же результату приводят формулы Dulong'a и Petit. В т. II, мы привели результат опытов Stefan'a и Christiansen'a относительно потери тепла поверхностью тела, покрытого сажой и находящегося в весьма разреженном воздухе. Эти опыты дают числовые значения коэффициентов  $m$  и  $\sigma$  в формулах (20) и (21)  $m = 0,8670$ ,  $\sigma = 7,26 \times 10^{-11}$  (см. т. II). Обозначим теперь через  $h_T$  число калорий, теряемых в 1 минуту кв. сантиметром вычерченной поверхности при  $T^\circ$ , когда разность температур тела и оболочки  $t = T - \theta = 1^\circ$ . Вышеприведенные числа  $m$  и  $\sigma$  дают для  $h_T$  следующие значения.

$T$		Dulong и Petit	Stefan
$0^\circ$	$h_0 =$	0,006625	0,005876
$30^\circ$	$h_{30} =$	0,008339	0,008015
$100^\circ$	$h_{100} =$	0,01427	0,01500
	$\frac{h_{100}}{h_0} =$	2,1534	2,553

Опыты Mac Ferlane'a, произведенные в неразреженном воздухе, дают числа приблизительно вдвое большие.

## ЛИТЕРАТУРА.

Подробные литературные указания по вопросу об охлаждении можно найти в книге:

*Тершин.* К вопросу о зависимости лучеиспускания от температуры. С. II. 1898; Ж. Р. Ф.-Х. О. 29 p. 169, 225, 277, 1897; 30 p. 15, 1898.

Менее полные указания в сочинениях:

*Ferrel.* Sill. Journ. (3) 38 p. 4, 1889; 39 p. 137, 1890.

*О. Хвольсон.* О современном состоянии актинометрии. Прилож. к 69-му тому Записок Импер. Акад. Наук. № 4. С. II. 1892.

*Burgess.* Bull. Bur. of Stand. 5 p. 199, 1908; Repr. № 99.

### К § 2.

*Newton.* Opuscula Mathematica 2 p. 423. Lausanae et Genevae 1744.

### К § 3.

*Dulong et Petit.* Ann. chim. et phys. (2) 7 p. 225, 337, 1818; Schweiggers Journ. 25.

*Pouillet.* C. R. 7 p. 39, 1838; Taylors Sc. Memoirs 4.

*I. Nichol.* Proc. R. Soc. Edinb. 1889 — 70, p. 207.

*Ferrel.* Bull. philosoph. Soc. of Washington 5 p. 83, 1883; Sill. Journ. 38 p. 3, 1889.

*De la Provostaye et Desains.* Ann. chim. et phys. (3) 12 p. 129, 1844; 16 p. 337, 1846; 22 p. 358, 1848; C. R. 38 p. 440, 1854; Pogg. Ann. 68 p. 235, 1846; 69 p. 267, 1846.

### К § 4.

*Stefan.* Wien. Ber. 79, II p. 391, 1879; Journ. de phys. 10 p. 317, 1881.

*Lummer u Pringsheim.* W. A. 63 p. 395, 1897.

*Rosetti.* Atti d. R. Acad. dei Lincei (3) 2 p. 64, 174, 1878; Ann. chim. et phys. (5) 17 p. 177, 1879.

*H. F. Weber.* Berl. Ber. 1888, (2) p. 565, 930.

*Eder.* Wied. Ann. 40 p. 531, 1890.

- Ferrel*. Sill. Journ. (3) 38, 1889; 39 p. 132, 1890.  
*L. W. Hartmann*. Phys. Ztschr. 5 p. 582, 1904.  
*С. Терешин*. 1. с. p. 95; известия С. П. Технологич. Института 1893, p. 253; 1897 p. 1; Ж. Р. Ф.-Х. О. 1897, p. 189; 1905, p. 15; Phys. Ztschr. 6 p. 217, 1905.  
*Шудловская*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1914, p. 132.  
*Wilhelmy*. Pogg. Ann. 84 p. 119, 1851.  
*Oberbeck*. Wied. Ann. 7 p. 271, 1879.  
*Lorenz*. Wied. Ann. 13 p. 422, 582, 1881.  
*R. Wagner*. Diss. Zürich 1902; Beibl. 27 p. 534, 1903.  
*Lees*. Phil. Mag. (5) 7 p. 429, 1889.  
*Oberbeck*. Wied. Ann. 7 p. 271, 1879; 56 p. 397, 1895.  
*Boussinesq*. C. R. 132 p. 1382, 1901; 133 p. 257, 1901; 138 p. 1134, 1189, 1904; 140 p. 15, 65, 1905; Journ. de phys. (4) 1 p. 65, 71, 1902.  
*Grove*. Pogg. Ann. 71 p. 194, 1847; 78 p. 366, 1849; 80 p. 366, 1849.  
*Dalander*. Of. K. Vet. Akad., Foerhandl. Stockholm 33 p. 29, 1876.  
*Ser*. Traité de phys. industrielle I p. 160, 1888.  
*Stanton*. Trans. R. Soc. London 190 A p. 67, 1897.  
*Роговский*. Диссертация. С. Петерб. 1903; C. R. 136 p. 1391, 1903.  
*Russell*. Phil. Mag. (6) 20 p. 591, 1910.

## R § 5.

- Mac Ferlane*. Proc. R. Soc. 20 p. 90, 1871; Phil. Mag. (4) 43, 1872.  
*Nichol*. Proc. R. Soc. Edinb. 1869—1870, p. 207.  
*Bottomley*. Phil. Trans. 178 p. 429, 1887.

## ГЛАВА СЕДЬМАЯ.

## Теплопроводность.

§ 1. Введение. Запас тепловой энергии в данном теле или в данной части тела не остается постоянным, когда соприкасающиеся между собою тела, или когда части одного и того же тела обладают различной температурою. В этом случае происходит передача тепловой энергии по направлению от места более нагретого к месту менее нагретому, устанавливается, выражаясь образно, поток тепловой энергии по направлению убывающих температур. Такое явление передачи или потока теплоты называется внутренней теплопроводностью или просто теплопроводностью.

Проведем мысленно через тело плоскость, и пусть  $\sigma$  площадь малой части этой плоскости. Если малая часть тела, непосредственно с одной стороны прилегающая к  $\sigma$  (так что  $\sigma$  часть ее поверхности), получает в течение некоторого времени  $\tau$  количество  $q$  тепловой энергии от соседней с нею малой части тела, прилегающей к  $\sigma$  с другой стороны, то мы будем это выражать словами: количество  $q$  теплоты протекло через часть  $\sigma$  плоскости по направлению, перпендикулярному к этой плоскости.

Механизм внутренней передачи тепловой энергии, т. е. механизм теплопроводности можно себе представить двояко. Передача тепла, т. е. энергии движения частиц, может происходить непосредственно, как следствие непрерывных столкновений частиц между собою. Если в соседних слоях тела энергия движения различная, то непрерывные столкновения

частиц повлекут за собою увеличение энергии в том слое, где она меньше, и, наоборот, уменьшение ее там, где она больше.

Передача тепла может, однако, происходить и иначе, а именно путем междучастичных радиаций. Каждая частица внутри тела непрерывно передает свою энергию окружающему ее пространству, вызывая в нем потоки лучистой энергии; в то же время убыль ее энергии движения непрерывно пополняется достигающими ее потоками лучистой энергии, исходящими от всех соседних частиц. Энергия движения частицы остается без изменения, когда окружающие частицы обладают одинаковой температурой. При неравномерном распределении температур происходит постепенная передача энергии. Каким бы способом ни происходила передача энергии от мест более энергичного движения к местам движения менее энергичного, самый факт этой передачи, постоянно и везде сама собою происходящей, может быть рассматриваем, как простейший пример того стремления к равномерно беспорядочному распределению движений частиц, о котором было сказано на стр. 2 и 3.

Быстрота, с которой теплота внутри тел передается от слоя к слою, зависит, прежде всего, от вещества, из которого состоит тело. Различные вещества, или, как обыкновенно говорят, различные тела обладают неодинаковой теплопроводностью. Они разделяются на дурные, посредственные и хорошие проводники тепла, между которыми, понятно, резких границ не существует. К хорошим проводникам относятся металлы, к дурным газы, жидкости (кроме *Hg*) и многие твердые тела, упомянутые ниже. Теплопроводность зависит от состояния тела и меняется, например, вместе с его температурой; будучи измеряема некоторою определенной величиною, она оказывается функцией состояния тела.

Укажем на одно, часто повторяемое утверждение, которое, однако, недостаточно исчерпывает затронутый вопрос. Говорят, что теплота может переходить от одного тела к другому тремя способами; конвекцией, теплопроводностью и путем лучеиспускания. Следует говорить: конвекцией, теплопроводностью и через одну или целый ряд других промежуточных форм энергии. Это настолько очевидно, что не требует разъяснений. Переход через лучистую энергию представляет лишь один частный случай.

§ 2. Понятие о математической теории теплопроводности. При неравномерном распределении температуры  $t$  внутри тела, величина  $t$  представляется функцией координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$  точек этого тела, т. е. функцией точки (т. I). Пусть

$$t = f(x, y, z) \dots \dots \dots (1)$$

Поверхности одинаковой температуры, уравнение которых

$$f(x, y, z) = \text{Const} \dots \dots \dots (2)$$

называются изотермическими поверхностями. Две такие поверхности не могут пересекаться, так как температура, по физическому своему

значению, есть функция однозначная; кроме того, она есть функция везде конечная и внутри тел твердых, каковые мы сейчас только и рассматриваем, непрерывная. У поверхности тел мы допускаем разрыв этой функции, внезапный ее переход в величину, которую мы назовем температурой  $\vartheta$  окружающего пространства. Для простоты мы последнюю обыкновенно будем считать равной нулю, т. е. от нее будем вести счет температур. Температурное состояние тела может быть двоякое: переменное и стационарное. Переменным называется такое состояние, при котором распределение температур меняется с течением времени  $\tau$ ; в этом случае  $t$  есть функция трех координат и времени:

$$t = F(x, y, z, \tau) . . . . . (3)$$

Стационарным называется температурное распределение, не меняющееся со временем, так что  $t$  является, в общем случае, функцией только трех переменных. Стационарное состояние характеризуется непрерывным течением теплоты, при чем всякий элемент тела в данное время столько же получает теплоты через одну часть своей поверхности, сколько он через другую часть теряет. Если тело изолировано, т. е. вся его поверхность окружена пространством с везде одинаковою температурою  $\vartheta$ , то единственное возможное стационарное состояние есть то, при котором  $t = \vartheta$ , т. е. все точки имеют одинаковую температуру, равную температуре окружающего пространства. Стационарное неравномерное состояние возможно только в случае, когда тело находится в соприкосновении с так называемыми источниками тепла, поддерживающими или всю поверхность тела при определенных и притом не везде одинаковых температурах, или только некоторые части поверхности при везде одинаковых или неодинаковых температурах, при чем остальные части поверхности теряют теплоту в окружающее пространство вследствие ее перехода в лучистую энергию.

Основания математической теории теплопроводности были положены Fourier и Poisson'ом. Задача этой теории, в самом общем случае, заключается в определении вида функции (3), или, в частном случае, когда ищется стационарное тепловое состояние, вида функции (1) при заданных условиях. Эти условия могут быть весьма различны; во всяком случае должны быть даны форма тела и его физические свойства, играющие роль в явлениях теплопроводности, т. е. величины  $k$  и  $h$ , о которых будет сказано ниже, а также, в случаях переменного температурного состояния, плотность  $\delta$  и теплоемкость  $c$ . Когда требуется найти стационарное состояние, то добавочные условия относятся к определенным местам поверхности тела, температура которых, искусственно поддерживаемая, как было сказано выше, должна быть дана.

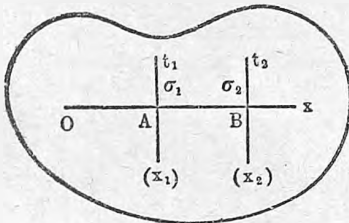
В задачах на переменное температурное распределение должны быть еще известны начальные условия, т. е. должно быть дано распределение температур в какой-нибудь момент времени, начиная от которого и требуется исследовать ход изменения температуры точек тела. В частных случаях начальные условия или условия у поверхности могут

быть весьма простые. Начальное условие может быть, например,  $t = \text{Const.}$ ; тогда на поверхность тела, все точки которого находятся при одинаковой температуре, начинают действовать источники тепла. Заметим, что эти источники сами могут быть переменными, т. е. температуры, которые они поддерживают в заданных местах поверхности тела, могут быть функциями времени. Особый интерес представляют случаи, когда эти температуры суть периодические функции времени.

Мы имеем простые условия, при полном отсутствии источников тепла у поверхности тела, в задаче об охлаждении тела, первоначальное температурное распределение которого дано. Здесь идет речь о полном решении задачи, которая на стр. 283 была решена для маленького тела, температура которого принималась равной температуре его поверхности. Разного рода задачи, относящиеся к теплопроводности, представляют весьма большие трудности, и решение их относится скорее к курсу математики, чем к курсу физики. Основания, на которых построено решение этих задач, сравнительно весьма просты и не зависят от наших взглядов на сущность тепловых явлений. В этом заключается тот признак, который заставляет нас относить теорию теплопроводности, созданную Fourier, к отделам математической физики, о характере которых было сказано в т. I.

Чтобы объяснить простое основание теории Fourier, введем сперва понятие о падении температуры. Проведем внутри тела прямую  $Ox$  (рис. 85), и пусть  $x$  расстояние любой точки

Рис. 85.



на этой прямой от избранного начала  $O$ . Температура  $t$  точек прямой  $Ox$  может быть рассматриваема, как функция от  $x$ , т. е. для этих точек можно положить  $t = f(x)$ . Возьмем простейший случай равномерного изменения температур вдоль  $Ox$ , а именно, уменьшения их по направлению  $Ox$ . В этом случае  $t$  есть линейная функция от  $x$  и может быть написана в виде  $t = a + bx$ , где  $a$  темпера-

тура точки  $O$  и  $b$  величина отрицательная, равная уменьшению температуры на единицу длины прямой  $Ox$ . Положительная величина  $\beta = -b$ , т. е. положительная разность температур двух точек прямой  $Ox$ , отстоящих друг от друга на единицу длины, называется падением температуры вдоль прямой  $Ox$ . Оно является мерою быстроты, с которой температура меняется вдоль прямой  $Ox$ . Пусть  $t_1$  и  $t_2$  температуры точек  $A$  и  $B$ , расстояние которых от  $O$  равно  $x_1$  и  $x_2$ . В этом случае падение  $\beta$  равно

$$\beta = -b = \frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}.$$

Мы полагали, что  $t_2 < t_1$ , след.,  $\beta$  величина положительная.

Положим теперь, что вдоль  $Ox$  температура  $t$  есть какая-нибудь функция от  $x$ , т. е. что  $t = f(x)$ . Если точки  $A$  и  $B$  опять обладают температурами  $t_1$  и  $t_2$ , то величина

$$\beta = -\frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1} \dots \dots \dots (4)$$

представляет среднее падение температуры между *A* и *B* по направлению *Ox*. Положим, далее, что точки *A* и *B* близки друг к другу, что *OA* = *x*, *OB* = *x* +  $\Delta x$ , и что температуры точек *A* и *B* суть *t* и *t* +  $\Delta t$ . В таком случае среднее падение температуры между *A* и *B* равно

$$\bar{\beta} = -\frac{(t + \Delta t) - t}{(x + \Delta x - x)} = -\frac{\Delta t}{\Delta x}.$$

Станем бесконечно уменьшать расстояние *AB* =  $\Delta x$ ; предел, к которому стремится  $\bar{\beta}$ , т. е. величина

$$\beta = -\frac{dt}{dx} \dots \dots \dots (5)$$

называется падением температуры в точке *A* по направлению *Ox*.

Проведем через *A* и *B* плоскости перпендикулярно к *Ox* и выделим из них около *A* и *B* столь малые равные части  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , что температуру можно считать одинаковой во всех точках каждой из плоскостей  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Допустим сперва, что падение  $\beta$  имеет одно и то же значение во всех точках между *A* и *B*, т. е., что *t* линейная функция от *x*, и, след.,  $\beta$  выражается формулою (4). Количество теплоты *q*, которое во время  $\tau$  протекает через  $\sigma_1$  к  $\sigma_2$ , пропорционально площади  $\sigma$  этих малых плоскостей и пропорционально  $\tau$ , если допустить, что температуры *t*<sub>1</sub> и *t*<sub>2</sub> не изменились в течение времени  $\tau$ . Далее, *q* должно зависеть от вещества, из которого состоит тело. Мы знаем, что *q* = 0, если  $\beta$  = 0, и что *q* тем больше, чем быстрее температура уменьшается по направлению *Ox*. Отсюда ясно, что *q* есть функция падения  $\beta$  между *A* и *B*. Допустим, что *q* пропорционально падению  $\beta$  температуры. На этом допущении, а priori, впрочем, весьма вероятном, и основана прежде всего математическая теория теплопроводности; опыты подтвердили результаты этой теории и тем самым доказали и правильность этого допущения. Все сказанное выражается формулою

$$q = k \sigma \tau \beta = -k \sigma \tau \frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \dots \dots \dots (6)$$

где *k* множитель пропорциональности, зависящий от вещества тела. Этот множитель *k* называется коэффициентом внутренней теплопроводности данного вещества. Физическое значение этого коэффициента получается следующим образом. Положим, что в частном случае  $x_2 - x_1 = 1$ ,  $\sigma = 1$ ,  $\tau = 1$ ,  $t_1 - t_2 = 1^\circ$ ; в таком случае, имеем численное равенство *q* = *k*. Отсюда вытекает такое определение: коэффициент внутренней теплопроводности измеряется тем количеством теплоты, которое протекает в единицу времени через единицу поверхности по направлению, к ней перпендикулярному, когда температура по этому направлению равномерно уменьшается на 1° при переходе от одной точки к другой, отстоящей от нее на единицу длины, или, проще, когда падение температуры по этому направлению равно единице.



Из этого определения ясно, что численное значение коэффициента  $k$  должно зависеть от выбранных нами основных единиц длины  $L$ , массы  $M$  и времени  $T$ , т. е.  $k$  должно обладать определенным размером. Нам необходимо определить размер величины  $k$ . За единицу количества тепла мы приняли то количество, которое нагревает единицу массы воды, находящейся в определенном физическом состоянии, на  $1^\circ$ . Чтобы нагреть массу  $m$  воды на  $t^\circ$ , требуется количество тепла  $q = mt$ . Отсюда следует, что

$$\left[ \frac{q}{t} \right] = M \dots \dots \dots (7)$$

Для другого вещества имеем  $q = cmt$ , где  $c$  теплоемкость этого вещества. При нашем выборе единицы тепла, когда для воды  $c = 1$ , независимо от единиц  $L$ ,  $M$  и  $T$ , величина  $c$  есть простое число, т. е. теплоемкость — нулевого размера. Полагая  $x_2 - x_1 = x$ ,  $t_1 - t_2 = t$ , мы можем написать  $q = k\sigma\tau \frac{t}{x}$ , откуда  $k = \frac{q}{t} \cdot \frac{x}{\sigma t}$ . Величина  $x$  размера  $L$ ,  $\sigma$  размера  $L^2$ , наконец,  $\tau$  размера  $T$ ; таким образом, получим размер коэффициента  $k$  внутренней теплопроводности:

$$[k] = M \cdot \frac{L}{L^2 T}, \left\{ \right.$$

т. е.

$$[k] = \frac{M}{L T^2} \dots \dots \dots (8)$$

Величину  $k$  выражают в настоящее время в *C. G. S.* единицах, т. е. в малых калориях, протекающих в 1 сек. через кв. см. при падении температуры на  $1^\circ$ . Мы встретимся ниже с величиной

$$a^2 = \frac{k}{\rho c} \dots \dots \dots (9)$$

где  $\rho$  плотность,  $c$  теплоемкость вещества. Величины  $k$  и  $a^2$  суть функции состояния тела, т. е. зависят, напр., от температуры тела и от давления, под которым оно находится; лишь в первом приближении можно эти величины считать постоянными для данного вещества. Вставляя в формулу (6) для падения  $\beta$  температур точное выражение (5), мы находим:

$$q = -k\sigma\tau \frac{dt}{dx} \dots \dots \dots (10)$$

Направление  $x$  может быть выбрано вполне произвольно, а потому ясно, что последняя формула определяет количество тепла, протекающего во время  $\tau$  через произвольный элемент поверхности  $\sigma$  (расположенный где и как угодно внутри тела) по направлению, перпендикулярному к  $\sigma$ .

У поверхности тела происходит потеря тепла вследствие перехода теплоты в лучистую энергию, вследствие конвекции (стр. 281) и вследствие теплопроводности окружающего газа. Теория теплопроводности исходит из закона Newton'a, т. е. допускает, что количество  $q$  тепла, теряемого во время  $\tau$  элементом  $\sigma$  поверхности тела, пропорционально избытку

температуры  $t$  элемента  $\sigma$  над температурою  $\theta$  окружающей среды; кроме того, можно положить  $q$  пропорциональным  $\sigma$  и  $\tau$ , если эти две величины весьма малы. Мы имеем  $q = h\sigma\tau(t - \theta)$ , где  $h$  множитель пропорциональности, называемый внешнею теплопроводностью; он, очевидно, измеряется тем количеством тепла, которое теряется единицей поверхности в единицу времени, когда избыток  $t - \theta = 1^\circ$ . В дальнейшем мы будем вести счет температур от температуры окружающей среды, т. е. мы положим  $\theta = 0$ . Тогда получается

$$q = h\sigma\tau t \dots \dots \dots (11)$$

Следует помнить, что эта формула перестает быть применимой при  $t > 5^\circ$ , если  $h$  принимать за величину, не зависящую от  $t$ . Принимая во внимание формулу (7), и то, что размер  $\sigma$  равен  $L^2$ , мы находим

$$[h] = \left[ \frac{q}{t\sigma\tau} \right] = \frac{M}{L^2 T} \dots \dots \dots (12)$$

Формулы (8) и (12) дают размер отношения  $h : k$

$$\left[ \frac{h}{k} \right] = \frac{1}{L} = L^{-1} \dots \dots \dots (13)$$

При стационарном состоянии величина  $q$ , определяемая формулами (10) и (11), не зависит от времени  $\tau$ . Количество теплоты  $Q$ , протекающее через единицу поверхности в единицу времени, назовем тепловым потоком; мы имеем:

внутри тела 
$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = -k \frac{dt}{dx};$$

у поверхности 
$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = ht.$$

При переменном тепловом состоянии,  $q$  есть функция времени  $\tau$ . За весьма малое время  $\Delta\tau$  протекают внутри тела и через его поверхность количества тепла:

$$\Delta q = -k\sigma \frac{dt}{dx} \Delta\tau, \quad \Delta q = h\sigma t \Delta\tau.$$

Средний тепловой поток во время  $\Delta\tau$  равен  $Q = \frac{1}{\sigma} \frac{\Delta q}{\Delta\tau}$ . Предел этой величины при бесконечно малом  $\Delta\tau$  называется тепловым потоком в момент времени  $\tau$ ; он равен

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{dq}{d\tau} \dots \dots \dots (14)$$

Внутри тела имеем опять:

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{dq}{d\tau} = -k \frac{dt}{dx} \dots \dots \dots (15)$$

У поверхности:

$$Q = \frac{1}{\sigma} \frac{dq}{d\tau} = ht \dots \dots \dots (16)$$

Тепловой поток внутри тела пропорционален падению температуры, у поверхности — температуре, которая в окружающей среде равна нулю. Для  $dq$  имеем:

внутри тела 
$$dq = Q \sigma d\tau = -k\sigma \frac{dt}{dx} d\tau \dots \dots \dots (17)$$

у поверхности 
$$dq = Q \sigma d\tau = h\sigma t d\tau \dots \dots \dots (18)$$

На поверхности  $\sigma$  соприкосновения двух тел, теплопроводности которых  $k_1$  и  $k_2$ , а температуры  $t_1$  и  $t_2$ , мы должны иметь

$$k_1 \frac{dt_1}{dx} = k_2 \frac{dt_2}{dx} \dots \dots \dots (18, a)$$

если  $x$  направление нормали к  $\sigma$ ; это выражает, что на поверхности  $\sigma$  не происходит ни накопления, ни убыли теплоты.

Тепловой поток имеет в изотропном теле направление нормали  $n$  к изотермической поверхности  $t = \text{Const.}$  Действительно, пусть  $q_x, q_y$  и  $q_z$  отнесенные к единице времени слагаемые теплового потока; в таком случае, тепловой поток  $q$  по величине равен

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \dots \dots \dots (18, b)$$

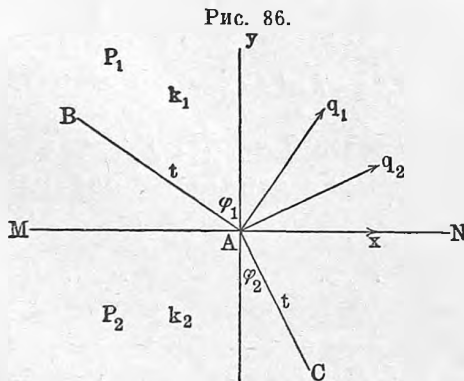
Формула (17) дает

$$q = -k\sigma \sqrt{\left(\frac{dt}{dx}\right)^2 + \left(\frac{dt}{dy}\right)^2 + \left(\frac{dt}{dz}\right)^2} = -k\sigma \frac{dt}{dn} \dots \dots \dots (18, c)$$

Вектор  $\frac{dt}{dn}$ , как известно, нормален к поверхности  $t = \text{Const.}$ ; а так как слагаемые  $q_x, q_y, q_z$  пропорциональны величинам  $\frac{dt}{dx}, \frac{dt}{dy}$  и  $\frac{dt}{dz}$ , то понятно, что и вектор  $q$  нормален к той же поверхности.

Если тело имеет форму тонкой плоской пластинки, то возможен случай, когда теплота распространяется только в двух измерениях, параллельных поверхностям пластинки. В этом случае можно положить  $t = f(x, y)$ ; вместо изотермических поверхностей, имеем линии  $t = \text{Const.}$ , которые назовем изотермами. В изотропной пластинке тепловой поток везде перпендикулярен к изотермам.

Большой интерес представляет случай, когда пластинки состоят из разнородных частей. В этом случае происходит преломление изотерм на границе этих разнородных частей. Пусть



$MN$  (рис. 86) граница частей  $P_1$  и  $P_2$  пластинки, теплопроводности которых  $k_1$  и  $k_2$ ;  $BAC$  изотерма  $t = \text{Const.}$  Проведем ось  $x$  по направлению  $AN$ ; ось  $y$  нормальна к  $MN$ ;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  углы между нормалью и изотермой  $AB$  и

*АС*. Тепловые потоки в  $P_1$  и  $P_2$  около точки *A* обозначаем через  $q_1$  и  $q_2$ ; формула (18,b) дает

$$q_1 = \sqrt{q_{1,x}^2 + q_{1,y}^2} \qquad q_2 = \sqrt{q_{2,x}^2 + q_{2,y}^2},$$

где

$$\left. \begin{aligned} q_{1,x} &= -k_1 \sigma \left( \frac{dt}{dx} \right)_1; & q_{1,y} &= -k_1 \sigma \left( \frac{dt}{dy} \right)_1 \\ q_{2,x} &= -k_2 \sigma \left( \frac{dt}{dx} \right)_2; & q_{2,y} &= -k_2 \sigma \left( \frac{dt}{dy} \right)_2 \end{aligned} \right\} \dots \dots (18, d)$$

Числа около скобок указывают, к какой части пластинки принадлежит точка, лежащая около *A*. Так как температуры с обеих сторон от *MN* одинаковы, то мы должны иметь

$$\left( \frac{dt}{dx} \right)_1 = \left( \frac{dt}{dx} \right)_2 \dots \dots \dots (18, e)$$

(18,a) дает

$$k_1 \left( \frac{dt}{dy} \right)_1 = k_2 \left( \frac{dt}{dy} \right)_2 \dots \dots \dots (18, f)$$

Так как  $q_1 \perp AB$ ,  $q_2 \perp AC$ , то мы имеем, см. (18,d),

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi_1 &= q_{1,y} : q_{1,x} = \left( \frac{dt}{dy} \right)_1 : \left( \frac{dt}{dx} \right)_1 \\ \operatorname{tg} \varphi_2 &= q_{2,y} : q_{2,x} = \left( \frac{dt}{dy} \right)_2 : \left( \frac{dt}{dx} \right)_2. \end{aligned}$$

(18,b) и (18,f) дают теперь

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2} = \frac{k_2}{k_1} = \operatorname{Const.} \dots \dots \dots (18, g)$$

Этот формулою определяется закон преломления изотерм.

Выведем то общее условие, которому должна в переменном тепловом состоянии удовлетворять температура *t*, как функция четырех величин *x*, *y*, *z* и  $\tau$ , см. (3) стр. 293. Пусть точка *A* (рис. 87) имеет координаты *x*, *y*, *z* и температуру *t*; проведем параллельно координатным осям бесконечно малые отрезки прямых  $AH = \Delta x$ ,  $AD = \Delta y$ ,  $AB = \Delta z$ , и построим на них параллелепипед *ABCDEFGH*. Определим избыток *w* теплоты, втекающей в него во время  $\Delta \tau$ , над теплотой, вытекающей из него в то же время. Через *ABCD* втекает количество тепла

$$q_x = -k \Delta \tau \left( \frac{dt}{dx} \right)_x \Delta y \Delta z.$$

Значек *x*, поставленный снизу, указывает, что  $q$  и  $\frac{dt}{dx}$  относятся к элементу поверхности, координата *x* которого равна координате *x* точки *A*; вместо  $\sigma$  мы написали  $ABCD = \Delta y \Delta z$ . Через противоположную сторону *FENG* вытекает количество тепла

$$q_{x+\Delta x} = k \Delta \tau \left( \frac{dt}{dx} \right)_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z.$$

Здесь  $\frac{dt}{dx}$  уже другое; оно получается из предыдущего заменю  $x$  величиной  $x + \Delta x$ . По теореме Тейлора имеем, если отбросить бесконечно малые величины высших порядков,

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+\Delta x} = \left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x.$$

Таким образом

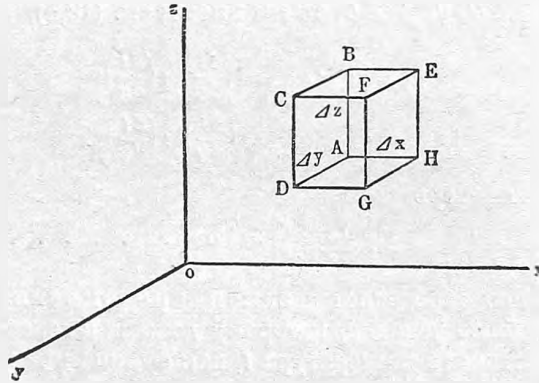
$$q_{x+\Delta x} = k \Delta \tau \left[ \left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x \right] \Delta y \Delta z.$$

Вычитая отсюда  $q_x$ , получаем часть искомого количества теплоты  $w$ , остающегося в параллелепипеде,

$$q_x - q_{x+\Delta x} = k \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau.$$

Аналогично определим еще две части того же искомого количества тепла  $w$ , рассматривая количества  $qy$  и  $qz$  тепла, втекающие через  $ABEH$

Рис. 87.



и  $AHGD$ , и количества  $qy + \Delta y$  и  $qz + \Delta z$ , вытекающие через  $CFGD$  и  $CFED$ . Получаем:

$$q_x - q_{y+\Delta y} = k \frac{d^2t}{dy^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau, \quad q_x - q_{z+\Delta z} = k \frac{d^2t}{dz^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau.$$

Для  $w$  находим, сложив эти три величины,

$$w = k \left( \frac{d^2t}{dx^2} + \frac{d^2t}{dy^2} + \frac{d^2t}{dz^2} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau.$$

Масса  $\mu$  параллелепипеда равна  $\mu = \rho \Delta x \Delta y \Delta z$ ; оставшееся в нем количество тепла  $w$  вызывает повышение температуры  $\Delta t$ , при чем  $w = c \mu \Delta t$ , где  $c$  теплоемкость вещества. Вставив  $\mu$  и сравнив это выражение  $w$  с предыдущим, получаем:

$$k \left( \frac{d^2t}{dx^2} + \frac{d^2t}{dy^2} + \frac{d^2t}{dz^2} \right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau = c \rho \Delta x \Delta y \Delta z \Delta t.$$

Сокращая на  $cd\Delta x\Delta y\Delta z\Delta\tau$ , и переходя к пределу, считая  $\Delta\tau$  бесконечно малым (пропорциональность  $\Delta q$  времени  $\Delta\tau$  тем точнее, чем меньше  $\Delta\tau$ ), находим:

$$\left. \begin{aligned} a^2 \left( \frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{d^2 t}{dy^2} + \frac{d^2 t}{dz^2} \right) &= \frac{dt}{d\tau} \\ a^2 &= \frac{k}{\rho c} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

Для случая стационарного теплового состояния, когда  $t$  от  $\tau$  не зависит, имеем знаменитое уравнение

$$\frac{d^2 t}{dx^2} + \frac{d^2 t}{dy^2} + \frac{d^2 t}{dz^2} = 0 \dots \dots \dots (20)$$

**§ 3. Решение некоторых простых задач, относящихся к теплопроводности.** Fourier и Poisson указали пути решения задач на переменное или стационарное тепловое состояние тел. Мы можем здесь заняться решением лишь немногих простейших задач.

I. Задача о стационарном тепловом состоянии стены. Дана стена или пластинка, ограниченная двумя параллельными плоскостями  $AB$  и  $CD$  (рис. 88), края которых находятся столь далеко от рассматриваемого места, что плоскости можно принять бесконечно большими; толщина стены  $d$ . Стороны  $AB$  и  $CD$  удерживаются, в продолжение долгого времени, при температурах  $t_1$  и  $t_2$ , при чем пусть  $t_1 > t_2$ . Требуется определить стационарное тепловое состояние стены, т. е. температуру  $t$ , как функцию координат точек стены.

Примем начало  $O$  координат в плоскости  $AB$  и проведем ось  $x$  перпендикулярно к плоскостям  $AB$  и  $CD$ . Так как все части стены ничем друг от друга не отличаются, то ясно, что точки, лежащие на плоскости, параллельной  $AB$ , напр., на  $GH$ , имеют одинаковую температуру, или что изотермические поверхности (стр. 292) суть плоскости, параллельные сторонам стенки. Отсюда следует, что  $t$  от  $y$  и  $z$  не зависит, т. е., что  $t = f(x)$ . Уравнение (20) дает в этом случае  $\frac{d^2 t}{dx^2} = 0$ ,  $\frac{dt}{dx} = B$ , т. е.)

$$t = A + Bx \dots \dots \dots (21)$$

где  $A$  и  $B$  две постоянные величины, которые можно найти на основании условий, что  $t = t_1$  при  $x = 0$ , и  $t = t_2$  при  $x = d$ . Итак  $t_1 = A$ ,  $t_2 = A + Bd = t_1 + Bd$ . Отсюда  $A = t_1$  и  $B = \frac{t_2 - t_1}{d} = -\frac{t_1 - t_2}{d}$ . Окончательно имеем

$$t = t_1 - \frac{t_1 - t_2}{d} x \dots \dots \dots (22)$$

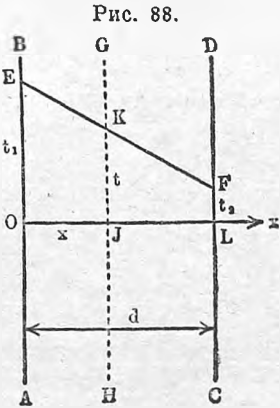


Рис. 88.

Для падения температуры по направлению  $x$  находим

$$-\frac{dt}{dx} = B = \frac{t_1 - t_2}{d} \dots \dots \dots (22, a)$$

Температура есть линейная функция от  $x$ , падение везде одинаковое. Заметим, что полученное нами решение, строго говоря, является лишь перефразировкой основного нашего допущения о пропорциональности между количеством  $q$  протекающего тепла и падением температуры. Так как теплота везде течет от  $AB$  к  $CD$  по направлению  $Ox$ , не меняясь количественно, то ясно, что мы получаем одно и то же  $q$ , где бы мы ни поместили элемент  $\sigma$  плоскости, перпендикулярной к  $Ox$ . Но если  $q = \text{Const.}$ , то и падение должно быть постоянно, т. е. мы можем прямо написать  $\frac{dt}{dx} = B$ . Если отложить  $OE = t_1$  и  $LF = t_2$ , то прямая  $EF$  изобразит закон изменения температуры в стене; температура точек плоскости  $GH$  равна  $t = KJ$ . Формула (20) относится к случаю, когда  $k$  от  $t$  не зависит. Для случая стены легко разобрать и случай, когда  $k = \varphi(t)$ . Мы должны во всяком случае иметь  $q = \text{Const.}$ , т. е., что  $q$  не зависит от  $x$ . Но тогда (10) дает  $k \frac{dt}{dx} = B$ , или  $\varphi(t) \frac{dt}{dx} = B$ , где  $B$  постоянное число. Положим, напр.,

$$k = k_0(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (23)$$

где  $k_0$  значение величины  $k$  при  $t = 0$ . Тогда мы имеем  $k_0(1 + \alpha t) \frac{dt}{dx} = B$ ,  $k_0(1 + \alpha t) dt = B dx$ ,

$$k_0 \int (1 + \alpha t) dt = B \int dx + A,$$

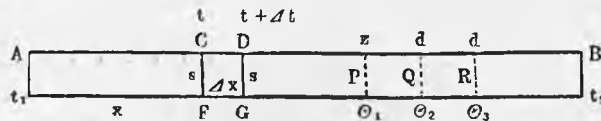
где  $A$  постоянное число. Наконец имеем отсюда

$$k_0 \left( t + \frac{1}{2} \alpha t^2 \right) = A + Bx \dots \dots \dots (24)$$

Величины  $A$  и  $B$  определяются, как прежде. Полученная формула показывает, что для случая, когда имеет место (23), прямая  $EF$  (рис. 88) заменяется дугою параболы, проходящей через точки  $E$  и  $F$ .

II. Задача о стационарном тепловом состоянии стержня. Однородный стержень  $AB$  (рис. 89) имеет площадь поперечного сечения

Рис. 89.



$s$ , периметр поперечного сечения  $p$ , длину  $l$ , коэффициенты внутренней и внешней теплопроводности  $k$  и  $h$ . Концы  $A$  и  $B$  удерживаются при температурах  $t_1$  и  $t_2$ , считаемых от температуры окружающей среды. Требуется найти стационарное распределение температур в стержне, полагая сече-

ние  $s$  столь малым, что для всех его точек можно принять одну и ту же температуру  $t$ , т. е. допуская, что  $t = F(x)$ , где  $x$  расстояние сечения  $s$  от начала  $A$ .

Проведем бесконечно близкие сечения  $CF$  и  $DG$ , и напомним, что количество тепла  $q_1$ , входящее в отрезок  $CDFG$  стержня через  $CF$ , равно количеству  $q_2$ , выходящему из него через  $DG$ , сложенному с количеством  $q_3$ , которое теряется через боковую поверхность  $\sigma$  того же отрезка. Итак, мы имеем  $q_1 = q_2 + q_3$ . Через  $CF$  втекает количество тепла  $q_1 = -k s \tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_x$ ; значек  $x$  внизу обозначает опять, что падение  $-\frac{dt}{dx}$  взято для сечения, расстояние которого от  $A$  равно  $x$ . Через сечение  $DG$  вытекает

$$q_2 = -k s \tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+\Delta x} = -k s \tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_x - k s \tau \frac{d^2 t}{dx^2} \Delta x;$$

членами высших порядков мы пренебрегаем. Через боковую поверхность уходит количество тепла  $q_3 = h s t \tau$ ; но  $\sigma = p \Delta x$ , след.,  $q_3 = h p t \tau \Delta x$ . Вставляя найденные  $q_1$ ,  $q_2$  и  $q_3$  в равенство  $q_1 = q_2 + q_3$ , получаем, после сокращения одинаковых членов и деления на  $k s \tau \Delta x$ ,

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = \frac{h p}{k s} t \dots \dots \dots (25)$$

Этому уравнению должна удовлетворять искомая температура  $t$ , как функция от  $x$ . Введем обозначение

$$a^2 = \frac{h p}{k s} \dots \dots \dots (26)$$

Для круглого стержня, радиус сечения которого  $R$ , имеем  $s = \pi R^2$ ,  $p = 2\pi R$  и, след.,

$$a^2 = \frac{2 h}{k R} \dots \dots \dots (27)$$

Размер величины  $\frac{h}{k}$  равен  $L^{-1}$ , периметр  $p$  размера  $L$ , площадь  $s$  размера  $L^2$ , след., размер величины  $a^2$

$$[a^2] = \frac{1}{L^2} \dots \dots \dots (28)$$

Уравнение (25) напомним в виде

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = a^2 t \dots \dots \dots (29)$$

Такому линейному уравнению с постоянными коэффициентами и без последнего члена, т. е. без члена, содержащего только  $x$ , удовлетворяет функция вида  $t = e^{ax}$ . Вставляя ее в (29) и сокращая на  $e^{ax}$ , получаем  $a^2 = a^2$ . Отсюда два значения для  $a$ :

$$\alpha_1 = -a = -\sqrt{\frac{h p}{k s}}; \quad \alpha_2 = +a = +\sqrt{\frac{h p}{k s}}.$$

Полное решение уравнения (29) будет

$$t = A e^{-ax} + B e^{ax} \dots \dots \dots (30)$$



или

$$t = A e^{-\sqrt{\frac{hp}{ks}} x} + B e^{\sqrt{\frac{hp}{ks}} x} \dots \dots \dots (31)$$

где  $A$  и  $B$  постоянные, значение которых определяется из условия, что  $t = t_1$  при  $x = 0$ , и  $t = t_2$  при  $x = l$ . Эти условия суть

$$\left. \begin{aligned} t_1 &= A + B \\ t_2 &= A e^{-al} + B e^{al} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (31, a)$$

Определив отсюда  $A$  и  $B$  и вставив их в (30), получаем полное решение нашей задачи. Формула (28) показывает, что величина  $ax$  нулевого размера, как и следует, ибо эта величина является показателем степени, т. е. отвлеченным числом.

Для весьма длинного стержня, один конец которого находится при температуре  $t_0$ , а другой столь удален, что его температура остается равною температуре нуль окружающей среды, формула упрощается. Теоретически мы должны положить, что  $t = 0$  при  $x = \infty$ . Но  $e^{ax}$  беспрестанно возрастает, когда  $x$  растет, а потому последнее условие дает  $B = 0$ . Далее,  $t = t_0$  при  $x = 0$ ; это дает  $A = t_0$ , так что окончательно

$$t = t_0 e^{-\sqrt{\frac{hp}{ks}} x} \dots \dots \dots (32)$$

Покажем, как определить  $A$  и  $B$  в (30), когда конец  $x = 0$  удерживается при температуре  $t_0$ , а конец  $x = l$  остается свободным в окружающей среде, принимая сам собою некоторую неизвестную температуру  $t$ . Первое условие дает

$$A + B = t_0 \dots \dots \dots (33)$$

Количество  $q$  тепла, притекающего к тому основанию стержня, для которого  $x = l$ , равно  $-ks \left(\frac{dt}{dx}\right)_l \tau$ ; оно должно равняться тому количеству, которое теряется основанием  $s$ ; отсюда  $-ks \left(\frac{dt}{dx}\right)_l \tau = hst_l$ , или

$$-k \left(\frac{dt}{dx}\right)_l = ht_l \dots \dots \dots (34)$$

Формула (30) дает

$$t_l = A e^{-al} + B e^{al}, \quad \left(\frac{dt}{dx}\right)_l = -a A e^{-al} + a B e^{al}.$$

Вставляя эти два выражения в (34), находим

$$A(ah - h)e^{-al} - B(ak + h)e^{al} = 0 \dots \dots \dots (35)$$

(33) и (35) определяют искомыми  $A$  и  $B$ .

Докажем важную теорему о температурах трех равноотстоящих друг от друга сечений. Пусть  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , и  $\theta_3$  температуры трех сечений

$P$ ,  $Q$  и  $R$  (рис. 89), расстояния которых от конца  $A$  равны  $z$ ,  $z + d$  и  $z + 2d$ . По формуле (30), имеем

$$\theta_1 = Ae^{-az} + Be^{az}, \quad \theta_2 = Ae^{-a(z+d)} + Be^{a(z+d)},$$

$$\theta_3 = Ae^{-a(z+2d)} + Be^{a(z+2d)}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{\theta_1 + \theta_3}{\theta_2} &= \frac{Ae^{-az} + Be^{az} + Ae^{-a(z+2d)} + Be^{a(z+2d)}}{Ae^{-a(z+d)} + Be^{a(z+d)}} = \\ &= \frac{Ae^{-a(z+d)}(e^{ad} + e^{-ad}) + Be^{a(z+d)}(e^{-ad} + e^{ad})}{Ae^{-a(z+d)} + Be^{a(z+d)}} = e^{ad} + e^{-ad}. \end{aligned}$$

Величина  $z$  сократилась, равно как коэффициенты  $A$  и  $B$ .

Отсюда следует, что дробь  $(\theta_1 + \theta_3) : \theta_2$  для данного стержня зависит только от его физических свойств ( $k$  и  $h$ ), от геометрических свойств его сечения ( $s$  и  $p$ ) и от расстояния  $d$ , на котором находятся друг от друга три сечения; эта дробь не зависит ни от длины  $l$  стержня, ни от температур  $t_1$  и  $t_2$  его концов, ни от того места на стержне, где выбраны три сечения. Если, след., взять другие три сечения на тех же друг от друга расстояниях, и если их температуры  $\theta_4$ ,  $\theta_5$ ,  $\theta_6$  или  $\theta_7$ ,  $\theta_8$ ,  $\theta_9$  и т. д., то

$$\frac{\theta_1 + \theta_3}{\theta_2} = \frac{\theta_4 + \theta_6}{\theta_5} = \frac{\theta_7 + \theta_9}{\theta_8} = \dots = e^{ad} + e^{-ad} = 2n \quad (36)$$

где  $n$  постоянное число. Равенство

$$2n = e^{ad} + e^{-ad} \quad (37)$$

дает  $e^{2ad} - 2ne^{ad} + 1 = 0$ ,  $e^{ad} = n \pm \sqrt{n^2 - 1}$ .

Оба корня суть величины друг другу обратные, ибо  $(n - \sqrt{n^2 - 1})^{-1} = n + \sqrt{n^2 - 1}$ ; отсюда следует, что один корень равен  $e^{ad}$ , другой равен  $e^{-ad}$ , и, действительно, равенство (37) показывает, что  $e^{ad}$  и  $e^{-ad}$  удовлетворяют одному и тому же уравнению. Величина  $e^{ad} > 1$ ; отсюда ясно, что

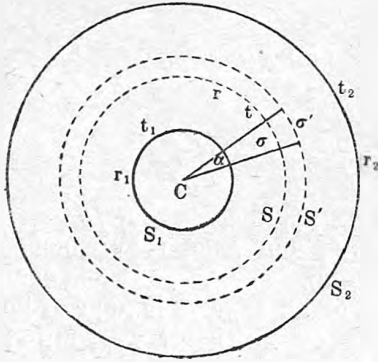
$$e^{ad} = n + \sqrt{n^2 - 1} \quad (38)$$

Кривая, выражающая зависимость  $t = f(x)$ , выпукла к оси  $x$ -ов; отсюда следует, что  $\theta_2 < \frac{1}{2}(\theta_1 + \theta_3)$  или что  $(\theta_1 + \theta_3) : \theta_2$  больше 2. Поэтому  $n > 1$ , и корень мнимым быть не может.

III. Задача о стационарном тепловом состоянии шарового слоя. Шаровой слой, ограниченный поверхностями  $S_1$  и  $S_2$  (рис. 90), радиусы которых  $r_1$  и  $r_2$ , обладает коэффициентом теплопроводности  $k$ . Поверхности  $S_1$  и  $S_2$  удерживаются при постоянных температурах  $t_1$  и  $t_2$ ; требуется найти стационарное состояние шарового слоя, т. е. температуру  $t$  в любой его точке. Введем полярные координаты  $r$ ,  $\varphi$ ,  $\psi$  с началом в центре. По причине симметрии, ясно, что  $t$  есть функция одного  $r$ , т. е., что изотермические поверхности суть концентрические шаровые поверхности с общим центром в  $C$ . Итак, мы имеем  $t = f(r)$ ; найдем условие,

которому должна удовлетворять эта функция. Проведем две бесконечно близкие шаровые поверхности  $S$  и  $S'$ , и пусть  $S$  имеет радиус  $r$  и температуру  $t$ . На поверхности  $S$  возьмем элемент  $\sigma$ , который в полярных координатах равен  $\sigma = r^2 \sin \varphi d\varphi d\psi$ , и пусть  $\sigma'$  элемент поверхности  $S'$ , вырезанный из нее тем же телесным углом  $\alpha$  при  $C$ , как и  $\sigma$ ; ясно, что  $\sigma' = (r + \Delta r)^2 \sin \varphi d\varphi d\psi = (r^2 + 2r\Delta r) \sin \varphi d\varphi d\psi$ , если пренебrecь квадратом величины  $\Delta r$ . Телесный угол  $\alpha$  вырезает из шарового слоя, лежащего между  $S$  и  $S'$ , элемент объема, через боковую поверхность которого теплота вовсе не протекает, ибо падение температуры по направлениям, перпендикулярным к радиусам  $r$ , равно нулю; теплота течет только

Рис. 90.



по направлениям радиусов. Отсюда ясно, что количество  $q_r$  теплоты, протекающей через  $\sigma$ , равно количеству  $q_{r+\Delta r}$ , протекающему через  $\sigma'$ . Мы имеем

$$q_r = -k \sigma \tau \left(\frac{dt}{dr}\right)_r = -k \tau r^2 \sin \varphi d\varphi d\psi \left(\frac{dt}{dr}\right)_r.$$

Точно так же

$$q_{r+\Delta r} = -k \sigma' \tau \left(\frac{dt}{dr}\right)_{r+\Delta r}.$$

Вставляя  $\sigma' = (r^2 + 2r\Delta r) \sin \varphi d\varphi d\psi$  и  $\left(\frac{dt}{dr}\right)_{r+\Delta r} = \left(\frac{dt}{dr}\right)_r + \frac{d^2t}{dr^2} \Delta r$ , получаем:

$$q_{r+\Delta r} = -(r^2 + 2r\Delta r) \sin \varphi d\varphi d\psi \left[ \left(\frac{dt}{dr}\right)_r + \frac{d^2t}{dr^2} \Delta r \right] k\tau.$$

Перемножая почленно и отбрасывая малые высшего порядка, получаем

$$q_{r+\Delta r} = -k\tau \sin \varphi d\varphi d\psi \left[ r^2 \left(\frac{dt}{dr}\right)_r + 2r \left(\frac{dt}{dr}\right)_r \Delta r + r^2 \frac{d^2t}{dr^2} \Delta r \right].$$

Приравниваем  $q_r$  и  $q_{r+\Delta r}$ , сокращаем одинаковые члены и делим все на  $-k\tau r^2 \sin \varphi d\varphi d\psi \Delta r$ ; тогда остается

$$\frac{d^2t}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dt}{dr} = 0 \dots \dots \dots (39)$$

Вот условие, которому должна удовлетворять функция  $t = f(r)$ . Заметим, что (39) можно получить из (20) простым преобразованием, полагая  $t = f(r)$ , где  $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ . Чтобы решить уравнение (39), полагаем  $\frac{dz}{dr} = z$ ; тогда (39) дает  $\frac{dz}{dr} + \frac{2z}{r} = 0$ , или  $\frac{dz}{z} + 2 \frac{dr}{r} = 0$ . Отсюда

$$\int \frac{dz}{z} + 2 \int \frac{dr}{r} = C,$$

где  $C$  постоянное. Далее, имеем отсюда  $\lg z + 2 \lg r = C$ , или  $\lg zr^2 = C$ . Если логарифм постоянен, то и самая величина постоянная. Обозначим ее через  $-B$ ; итак  $zr^2 = -B$ . Отсюда

$$z = \frac{dt}{dr} = -\frac{B}{r^2} \dots \dots \dots (40)$$

Это дает

$$t = -B \int \frac{dr}{r^2} + A,$$

где  $A$  постоянное; отсюда

$$t = A + \frac{B}{r^2} \dots \dots \dots (41)$$

Таким образом, закон зависимости  $t$  от  $r$  найден. Постоянные  $A$  и  $B$  определяются из условий, что  $t = t_1$  при  $r = r_1$ , и  $t = t_2$  при  $r = r_2$ . Это дает  $t = A + \frac{B}{r_1}$ ,  $t_2 = A + \frac{B}{r_2}$ . Отсюда найдем  $A$  и  $B$ , и вставим эти величины в (41). Тогда получаем окончательно

$$t = \frac{r_2 t_2 - r_1 t_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} \cdot \frac{1}{r} \dots \dots \dots (42)$$

Определим полное количество теплоты  $Q$ , протекающее в единицу времени через поверхность  $S$ . Очевидно,

$$Q = -k S \frac{dt}{dr} = -4\pi k r^2 \frac{dt}{dr}.$$

Но падение температуры  $-\frac{dt}{dr} = \frac{r_1 r_2 (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} \cdot \frac{1}{r^2}$ ; след.,

$$Q = 4\pi k (t_1 - t_2) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \dots \dots \dots (43)$$

Это количество, как и следует, не зависит от радиуса  $r$  поверхности  $S$ . Заметим, что задачу можно решить еще проще, исходя из очевидного факта, что  $Q$  не должно зависеть от  $r$ , т. е., что одно и то же количество тепла должно последовательно пройти через все шаровые поверхности различных радиусов  $r$ . В этом случае ясно, что количество  $q$  тепла, проходящее во время  $\tau$  через определенную часть  $\sigma$  шаровых поверхностей, должно быть обратно пропорционально  $r^2$ . Но  $q$  пропорционально произведению  $k$  на падение температуры; след., это произведение должно быть обратно пропорционально  $r^2$ , т. е. мы должны иметь

$$-k \frac{dt}{dr} = \frac{C}{r^2} \dots \dots \dots (44)$$

т. е. уравнение (40), где  $C : k = B$ . Мы даже сразу получили более общее уравнение, ибо (44) дает возможность разобрать случай, когда  $k$  зависит от температуры, напр., когда  $k = k_0 (1 + at)$ . Тогда имеем  $-k_0 (1 + at) \frac{dt}{dr} = \frac{C}{r^2}$  — уравнение, разобрать которое не трудно.

IV. Задача о стационарном тепловом состоянии цилиндрического слоя. Бесконечно длинный цилиндрический слой ограничен

цилиндрическими поверхностями, радиусы круговых сечений которых  $r_1$  и  $r_2$ , и ось которых общая. Внутренняя ( $r_1$ ) и внешняя ( $r_2$ ) поверхности поддерживаются при температурах  $t_1$  и  $t_2$ ; требуется определить стационарное тепловое состояние слоя. Если  $r$  расстояния точки слоя от его оси, то ясно, что  $t = f(r)$ , т. е., что изотермические поверхности суть поверхности цилиндров, общая ось которых совпадает с осью цилиндрического слоя. И эту задачу можно, как предыдущую, решить тремя способами. Рассматривая течение теплоты через элемент объема слоя, ограниченный бесконечно близкими 1) двумя цилиндрическими поверхностями радиусов  $r$  и  $r + \Delta r$ , 2) двумя плоскостями, перпендикулярными к оси и 3) двумя плоскостями, проходящими через ось, можно вывести уравнение

$$\frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dt}{dr} = 0 \dots \dots \dots (45)$$

Это же уравнение можно вывести из (20), расположив ось  $z$ -ов вдоль оси слоя, и полагая  $t = f(r)$ , где  $r^2 = x^2 + y^2$ . Но проще всего мы найдем  $t$ , исходя из очевидного факта, что количество  $Q$  теплоты, проходящей в единицу времени через любую цилиндрическую поверхность  $S$ , радиус которой  $r$  и длина  $l$ , и ось которой совпадает с осью слоя, не зависит от  $r$ . Величина поверхности  $S$  прямо пропорциональна  $r$ , след., количество  $q$ , протекающее во время  $\tau$  через заданную по величине часть  $\sigma$  поверхностей  $S$ , обратно пропорционально  $r$ . Отсюда следует, что

$$-k \frac{dt}{dr} = \frac{C}{r} \dots \dots \dots (46)$$

где  $C$  постоянное число. Легко разобрать это уравнение, полагая  $k = k_0(1 + at)$ . Если  $k$  постоянное, то (45) получается непосредственно из (46). Положим для этого случая  $C : k = B$ ; тогда имеем  $\frac{dt}{dr} = -\frac{B}{r}$ , или  $t = -B \lg r + A$ , или

$$t = A - B \lg r \dots \dots \dots (47)$$

Постоянные  $A$  и  $B$  определяются из равенств:

$$t_1 = A - B \lg r_1, \quad t_2 = A - B \lg r_2.$$

Определив отсюда  $A$  и  $B$ , получаем окончательно:

$$t = \frac{t_1 \lg r_2 - t_2 \lg r_1}{\lg r_2 - \lg r_1} - \frac{t_1 - t_2}{\lg r_2 - \lg r_1} \lg r \dots \dots \dots (48)$$

Количество  $Q$  тепла, протекающего в единицу времени через поверхность  $S$  (радиус  $r$ , длина  $l$ ), равно

$$Q = -kS \frac{dt}{dr} = -k 2 \pi r l \frac{dt}{dr} = 2 \pi k r l \cdot \frac{t_1 - t_2}{\lg r_2 - \lg r_1} \cdot \frac{1}{r},$$

или

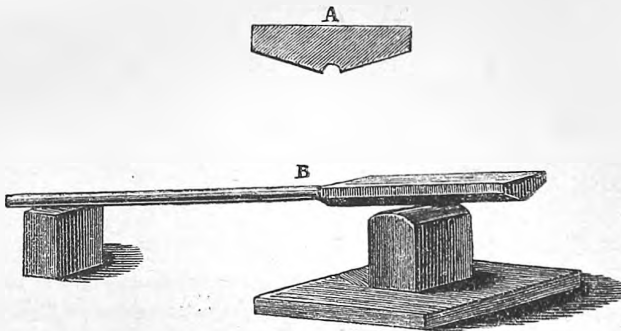
$$Q = \frac{2 \pi k l}{\lg \frac{r_2}{r_1}} (t_1 - t_2) \dots \dots \dots (49)$$

Величина  $r$ , как и должно быть, сократилась.

Ограничиваемся разбором этих четырех задач, относящихся к стационарному тепловому состоянию. Задач на переменное состояние, представляющих весьма большой интерес, мы решать не будем; они представляют более значительные математические трудности.

§ 4. Опытное исследование относительной теплопроводности твердых тел. Мы укажем на некоторые опыты, основанные на теплопроводности тел, и затем перейдем к способам определения коэффициентов  $k$  теплопроводности различных тел. В элементарных учебниках физики приводятся различные опыты, основанные на большей или меньшей теплопроводности тел. Сюда относится влияние металлических сеток на распространение горения газов и основанная на этом влиянии предохранительная лампа Davy; далее, опыт кипячения воды и даже плавления свинца в бумажном мешечке и т. д. Теплопроводность играет главную роль и в опыте Trevelian'a; этот опыт заключается в следующем. Берут латунную трехгранную призму, снабженную деревянной ручкой (рис. 91)

Рис. 91.



и имеющую жолоб вдоль одного из ребер, и сильно нагревают ее. Потом ее кладут, как показано на рисунке, на горизонтальный свинцовый цилиндр так, что она опирается на него в двух точках. Затем дают призме легкий боковой толчек, так что она, колеблясь, начинает попеременно опираться то на одну, то на другую точку. Холодная призма после многих колебаний останавливается в прежнем положении. Горячая же призма продолжает столь быстро колебаться, что она издает довольно высокий звук. Притом амплитуда колебаний так мала, что на глаз нельзя заметить движения призмы. Объясняется это явление следующим образом. Каждый раз, когда призма, несколько повернувшись в сторону, касается свинцового цилиндра одною точкою, она передает последнему некоторое количество тепла. Вследствие этого происходит нагревание поверхности свинца, и так как последний не принадлежит к самым лучшим проводникам тепла, то происходит расширение свинца, т. е. под точку опоры призмы внезапно образуется выпуклость. Легко понять, что образование этой выпуклости должно влиять на призму как толчек снизу вверх, как некоторое подбрасывание. Когда призма затем качнется в другую сторо-

ну, опираясь другой точкой, то произойдет то же самое, т. е. она вновь получит толчек снизу вверх. Эти быстро следующие друг за другом толчки поддерживают колебательное движение призмы, настолько быстрое, что призма издает звук. Опыт не удастся, если вместо свинца взять лучший проводник тепла, напр., медь. Теплота, переданная меди, быстро в ней распространяется, вызывая слишком слабое местное нагревание, а след., и слабое расширение. Зато свинец можно заменить каменной солью, горным хрусталем и некоторыми другими минералами. Призма, напротив, должна состоять из материала, хорошо проводящего теплоту.

А. С. Попов придумал любопытное видоизменение этого опыта. На горизонтальную металлическую пластинку кладется тонкий слюдяной лист с несколько приподнятыми краями. Если положить на него нагретый металлический цилиндр, то цилиндр начинает катиться взад и вперед от одного края к другому. Выпуклости, поддерживающие движение цилиндра, образуются здесь на слюдяной пластинке. Усеченный конус при тех же условиях катится вокруг своей геометрической вершины. Согнутая в дугу плоская металлическая пластинка качается в ту и другую сторону. Первоначальный легкий толчек вызывает во всех случаях движение, которое затем продолжается, пока разность температур превосходит  $60^{\circ}$ — $70^{\circ}$ . Металлическая пластинка под слюдяным листом необходима для охлаждения последнего. Если ее заменить стеклом, то вследствие сильного нагревания слюды движение быстро прекращается.

Прежде чем перейти к экспериментальным исследованиям теплопроводности, укажем на метод, служащий для того, чтобы на плоском теле сделать видимым расположение хотя бы одной изотермы. *Séparant* покрывал пластинку тонким слоем воска, который частью расплавлялся, при чем граница плавления его давала изотерму.

Переходим к способам сравнения коэффициентов  $k$  для различных веществ и начнем с опытов, произведенных со стержнями, нагреваемыми с одного или с двух концов до достижения ими стационарного теплового состояния. Закон распределения температур и некоторые его свойства выведены на стр. 302—305. Сюда относится, прежде всего, опыт *Ingenhous's* (или *Ingen-Hausz's*): ряд одинаковых по толщине стержней, приготовленных из различного материала, вставлен в горизонтальном положении рядом в боковую стенку сосуда, содержащего горячую, или, лучше, кипящую воду. Поверхность стержней покрыта тонким слоем воска, который тает, начиная с концов, ближайших к сосуду с водою. Через достаточный промежуток времени плавление воска останавливается, при чем длина  $x$  части стержней, на которой воск растаял, тем больше, чем лучше стержень проводит теплоту. Этот опыт может даже служить для приблизительного определения отношения коэффициентов  $k_1 : k_2$  двух стержней. Пусть  $x_1$  и  $x_2$  длины частей этих стержней, на которых воск растаял,  $t_0$  температура воды и  $t$  температура таяния воска. Формула (32) дает  $t = t_0 e^{-a_1 x_1}$ ,  $t = t_0 e^{-a_2 x_2}$ , где

$$a_1 = \sqrt{\frac{h p}{k_1 s}} \quad a_2 = \sqrt{\frac{h p}{k_2 s}};$$

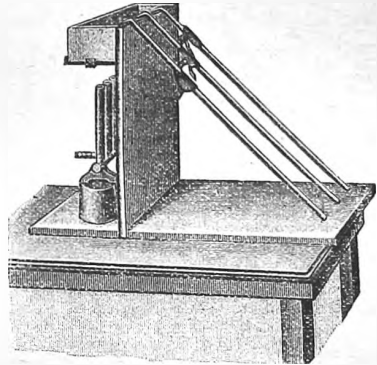
$k$  (охлаждение у поверхности воска), периметр  $p$  и площадь  $s$  сечения у всех стержней одинаковы. Два выражения для  $t$  дают  $a_1 x_1 = a_2 x_2$  или  $\frac{h p}{k_1 s} x_1^2 = \frac{h p}{k_2 s} x_2^2$ , откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1^2}{x_2^2}$$

Коэффициенты теплопроводности прямо пропорциональны квадратам расстояний, на которых произошло плавление воска.

Весьма удобное для лекций видоизменение прибора Ingenhous'a было предложено Н. А. Гезехузом. Стержни устанавливаются наклонно (рис. 92) и загнутыми концами погружаются в кипящую воду. Поверхность стержней покрывается слоем парафина, а на верхние их части насаживаются небольшие парафиновые подушки, покрытые согнутыми медными пластинками, как показано на рисунке. Во время опыта эти подушки опускаются вниз до того места, температура которого сделалась равной температуре плавления парафина.

Рис. 92.



Для демонстративных целей весьма удобный прибор был построен Ф. Ф. Петрушевским. Этот прибор изображен на рис. 93. Медный изогнутый прут, верхний конец которого подогревается пламенем газовой горелки. Нижний конец вставлен в медную трубку  $A$ , служащую резервуаром термоскопа, снабженного трубкой  $C$ , которая содержит жидкость; трубочка  $d$  служит для предварительного всасывания жидкости из сосудика  $P$ . Другая система  $F'A'd'C'P'$  отличается от  $MA dCP$  только тем, что прут  $F$  сделан из железа. Чем лучше прут проводит теплоту, тем больше опускается жидкость в соответствующей трубке.

Другой прибор, могущий служить для сравнения коэффициентов  $k$  и  $h$  различных стержней, был устроен мною. Он изображен на рис. 94. Четыре металлических стержня  $bb$  вставлены концами в четыре кипятильника  $A$ , снабженные холодильниками  $C$ . В  $A$  кипит вода; через  $c$  протекает вода, проведенная из резервуара  $B$  по трубкам, не изображенным на рисунке. Посреди каждого из стержней сделано углубление, в которое наливается ртуть и вставляется резервуар маленького термометра  $t$ . Когда достигнуто стационарное состояние, определяют температуру, указываемую этими термометрами. Пусть  $T$  и  $t$  избытки температуры в  $A$  и в одной из точек  $t$  над температурой окружающего воздуха. Условия (31,а), стр. 304 принимают вид

$$A + B = T$$

$$A e^{-at} + B e^{at} = T.$$



Отсюда

$$A = \frac{T e^{al}}{1 + e^{al}}, \quad B = \frac{T}{1 + e^{al}}.$$

Температуру  $t$  в средней точке мы найдем, если вставим  $A$  и  $B$ , и, кроме того,  $x = \frac{l}{2}$  в (30). Таким образом, получаем:

$$t = 2T \frac{e^{\frac{al}{2}}}{1 + e^{al}}.$$

Отсюда

$$e^{\frac{al}{2}} = \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \quad \text{и} \quad a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{2}{l} \lg \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t}.$$

Наконец, имеем

$$\frac{h}{k} = C \left[ Lg \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \right]^2 \dots \dots \dots (50)$$

где  $C$  величина одинаковая для всех стержней и  $Lg$  знак обыкновенного логарифма.  $T$  также одинаково для всех стержней, но  $t$  зависит от ма-

Рис. 93.

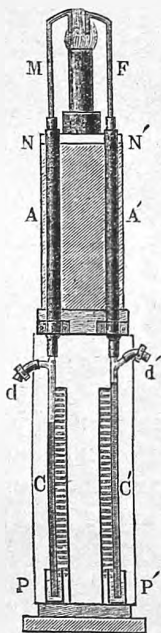
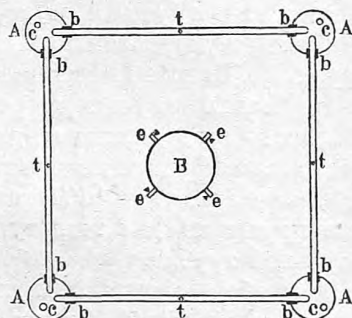


Рис. 94.



териала ( $k$ ) стержня и от вещества, покрывающего его поверхность ( $h$ ). Наблюдая  $t$ , можно при помощи последней формулы найти отношение величин  $k$  для стержней из различного материала, но одинакового поверхностного слоя, или отношение величин  $h$  для различных поверхностных слоев, покрывающих стержни из одинакового материала.

Обращаемся к способу сравнения коэффициентов  $k$ , который был предложен Biot. Этот способ основан на формуле (36), стр. 305, относящейся к температурам  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  трех равноотстоящих друг от друга сечений стержня, нагреваемого хотя бы с одного конца и достигшего стационарного теплового состояния. Взяв на таком стержне несколько раз по три точки, разделяя каждый раз сумму температур крайних точек на температуру средней точки, мы получим несколько значений величины  $2n$ , которые действительно оказываются довольно близкими друг к другу. Берем их среднее значение  $2n$ . Из формулы (38), стр. 305, в которой  $d$  расстояние избранных точек, а величина  $a$  дана в (26), получаем:

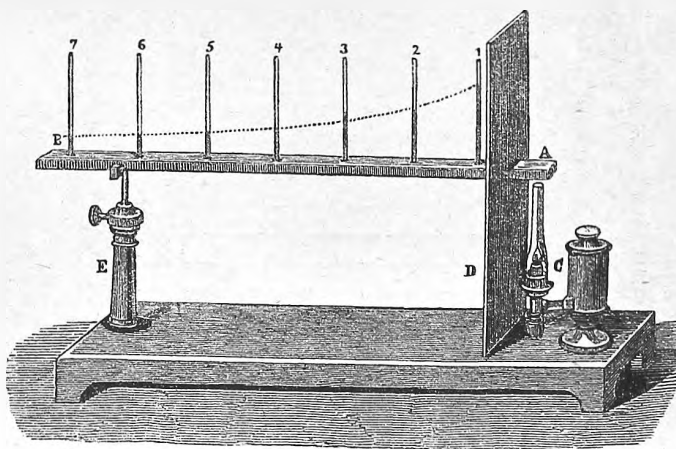
$$a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{1}{d} \lg \left[ n + \sqrt{n^2 - 1} \right].$$

Для другого стержня мы получим таким же способом

$$a_1 = \sqrt{\frac{h_1 p_1}{k_1 s_1}} = \frac{1}{d_1} \lg \left[ n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1} \right].$$

Если стержни одинаковых размеров и покрыты одинаковым веществом, напр., вычернены, и если расстояние точек взято одно и то же, то

Рис. 95.



$p = p_1, s = s_1, h = h_1$  и  $d = d_1$ . Возвысив последние два равенства в квадрат и разделив их друг на друга, получаем формулу

$$\frac{k_1}{k} = \left[ \frac{\lg(n + \sqrt{n^2 - 1})}{\lg(n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1})} \right]^2 \dots \dots \dots (51)$$

которая дает возможность вычислить отношение коэффициентов теплопроводности двух веществ.

Опыты производил по этому способу прежде всего Despretz. Прибор, которым он пользовался, изображен на рис. 95. Конец А горн-

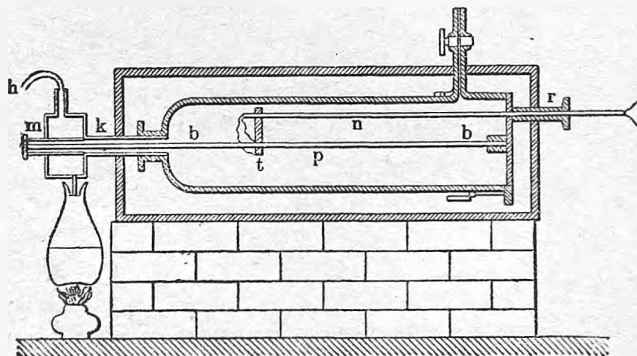
горизонтально расположенного стержня  $AB$  нагревается лампой  $C$ . На разных расстояниях друг от друга сделаны в стержне углубления, в которые налита ртуть и опущены резервуары термометров. Линия, проведенная пунктиром, показывает распределение температур при стационарном состоянии стержня.

Существенное улучшение ввел Langberg, заменивший термометры, вставленные в углубления, термоэлектрическим элементом, который прикладывался к различным местам стержня. Кроме того, он заменил толстые стержни, которые исследовал Despretz, проволоками и, наконец, он воспользовался формулой Poisson'a для стационарного состояния бесконечно длинного стержня, один конец которого находится при температуре  $t_0$ , в случае, если  $k$  и  $h$  величины не постоянные, но функции температуры вида  $k = k_0(1 + \alpha t)$ ,  $h = h_0(1 + \beta t)$ . Тогда, вместо (32)  $t = t_0 e^{-ax}$ , получается следующая формула:

$$t = \left[ 1 - \frac{1}{2} t_0 (\beta - 2\alpha) \right] t_0 e^{-ax} + \frac{1}{3} (\beta - 2\alpha) t_0^2 e^{-2ax}.$$

Весьма тщательно исследовали теплопроводность по этому же способу Wiedemann и Franz. Испытуемая проволока  $bb$  (рис. 96) помещалась

Рис. 96.



внутри стеклянного колокола, снабженного металлическим дном и горлышком, через которое проходила трубка  $k$ , в которой и помещался нагреваемый конец проволоки. Нагревание производилось парами кипящей воды, проходившими через металлическую коробку  $m$ ; трубка  $h$  служила для отвода паров. Температура  $t$  различных точек проволоки измерялась термоэлементом, проволоки которого были проведены через стеклянную трубку  $n$ . Эта трубка проходила через трубку  $r$ , в которой она могла двигаться, не пропуская воздуха. Особое устройство термоэлемента давало возможность всегда одинаковым образом прикладывать его к проволоке  $bb$ . Боковая трубка с краном давала возможность выкачать воздух из стеклянного колокола и производить наблюдения в пустоте. Весь прибор помещался в большом металлическом ящике, наполненном водою, температура которой не менялась во время опыта.

Термоэлемент состоял из железа и нейзильбера. Все испытываемые проволоки были покрыты слоем серебра, чтобы придать им одинаковый коэффициент внешней теплопроводности  $h$ .

В нижеследующей табличке приведены результаты опытов Wiedemann'a и Franz'a. Во втором столбце помещены величины  $2n$ , в третьем относительные значения коэффициентов  $k$ , при чем для серебра принято  $k = 100$ . Последний столбец содержит относительные значения коэффициентов  $\lambda$  электропроводности для тех же металлов. Для серебра было положено  $\lambda = 100$ . Приводим эти интересные числа, хотя и относящиеся к другому отделу физики, в виду важности результата, к которому приводит сравнение последних двух столбцов: теплопроводность металлов приблизительно пропорциональна их электропроводности.

	$2n$	$k$	$\lambda$		$2n$	$k$	$\lambda$
Серебро . . .	2,0556	100	100	Железо . . .	2,393	11,9	13,0
Медь . . . .	2,026	73,6	73,3	Свинец . . .	2,443	8,5	10,7
Золото . . .	2,086	53,2	58,5	Платина . .	2,597	8,4	10,3
Латунь . . .	2,200	23,1	21,5	Нейзильбер .	2,772	6,3	—
Цинк . . . .	—	19,0	24,0	Сплав Розе .	3,434	2,8	—
Олово . . . .	2,264	14,5	13,6	Висмут . . .	4,565	1,8	1,9

Позже (1895) Wiedemann вновь произвел подобные же исследования над различными сплавами и металлами, при чем он сам определял и электропроводность для тех же веществ. Приводим некоторые из чисел:

	$k$	$\lambda$		$k$	$\lambda$
8 част. <i>Cu</i> + 1 часть <i>Zn</i>	27,3	25,5	3 част. <i>Sn</i> + 1 часть <i>Bi</i>	10,1	9,0
6,5 " " + 1 " "	29,9	30,9	1 " " + 1 " "	5,6	4,3
4,7 " " + 1 " "	31,1	29,2	1 " " + 3 " "	2,7	2,0
2,1 " " + 1 " "	25,8	25,4			

Е. Kohlrausch нашел для закаленной ( $k$ ) и мягкой ( $k_1$ ) стали отношение  $k : k_1 = 0,56$ . Для их электропроводностей оказалось отношение  $\lambda : \lambda_1 = 0,60$ . Дальнейшие результаты сравнения величин  $k$  и  $\lambda$  будут приведены ниже. Интересный метод определения отношения  $k_1 : k_2$  теплопроводностей двух тел дал W. Voigt (1898). Этот метод основан на формуле

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2} \dots \dots \dots (51, a)$$

(см. (18, g), стр. 299), где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  углы, образуемые произвольной изотермой на линии раздела обеих частей пластинки с нормалью к последней. Упомянутый метод состоит в следующем: из сравниваемых материалов вырезают две одинаковые пластинки в форме прямоугольных треугольников и склеивают их по диагонали, так что образуется прямоугольная пластинка. Поверхность ее покрывают элеадиновой кислотой (с примесью воска и терпентина) и затем пластинку прикладывают одной из узких сторон к

медному бруску, нагретому до  $70^{\circ}$ — $90^{\circ}$ . Линия плавления, соответствующая  $44^{\circ}$ — $45^{\circ}$ , очень ясно видна и совпадает с соответственной изотермой. На границе (диагональ пластинки) линия плавления имеет перелом, при чем углы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  можно очень точно измерить. Формула (51,а) дает тогда искомое отношение  $k_1:k_2$ . По этому способу F. A. Schulze (1902) сравнивал теплопроводность различных сплавов  $Bi + Pb$ ,  $Bi + Sn$  и  $Sn + Zn$  с теплопроводностью чистых  $Pb$ ,  $Bi$ ,  $Sn$  и  $Zn$ . Оказалось, что  $k$  для сплава  $Zn + Sn$  можно вычислить по правилу смешения (объема) из  $k$  для  $Zn$  и  $Sn$ . Наоборот, малейшая примесь  $Pb$  или  $Sn$  к  $Bi$  вызывает уменьшение  $k$ , хотя чистые  $Pb$  и  $Sn$  гораздо лучше проводят, чем  $Bi$ . Совершенно аналогичную зависимость обнаруживают и электропроводности тех же сплавов. По способу Voigt'a Focke (1899) сравнивал теплопроводность различных стекол.

В дальнейшем мы встретимся еще с различными способами измерения величины  $k$ .

§ 5. Абсолютная теплопроводность твердых тел. Дурные проводники. Некоторые результаты измерений. Определение  $k$  в абсолютных единицах сводится к нахождению количества тепла, протекающего через поперечное сечение тела в данное время и при данном падении температуры. Мы будем выражать  $k$  в *C. G. S.* единицах, т. е. измерять эту величину числом малых калорий, протекающих в 1 сек. через кв. см. поверхности, когда падение перпендикулярно к этой поверхности равно  $1^{\circ}$  на 1 см. длины. Определение абсолютного значения  $k$  представляет большие затруднения. Существует, однако, целый ряд более точных способов определения  $k$  в абсолютной мере, основанных на наблюдении стационарного или переменного теплового состояния тела различной формы. Теория большинства из этих методов основана на формулах, которые нами выведены не были, а потому и самые методы не могут быть разобраны детально. Ограничиваемся указанием на важнейшие из этих методов.

I. Метод Forbes'a. Один конец длинного стержня нагревается до температуры  $t^{\circ}$ . При стационарном состоянии температура  $t$  на расстоянии  $x$  от этого конца определяется формулою (32) стр. 304,  $t = t_0 e^{-ax}$ , где  $a = \sqrt{\frac{kp}{ks}}$ . Измеряя температуру  $t$  в различных точках, можно вычислить величины  $t_0$  и  $a$ , которые, таким образом, будем считать известными. Количество  $q$  теплоты, протекающее в единицу времени через то поперечное сечение  $s$  стержня, которому соответствует данное  $x$ , равно

$$q = -ks \frac{dt}{dx} = akst_0 e^{-ax} \dots \dots \dots (52)$$

Это количество теплоты равно тому, которое теряется в единицу времени поверхностью той части стержня, которая находится за рассматриваемым сечением, т. е. от  $x = x$  до  $x = l$ . Рассмотрим бесконечно малый отрезок этой части; пусть длина его  $dx$ ; тогда его объем  $sdx$ , его теплоемкость  $\rho csdx$ , где  $\rho$  плотность,  $c$  теплоемкость материала, из которого сделан стержень. Его температуру обозначим через  $t$ . Forbes

полагал, что количество теплоты, теряемое этим отрезком в бесконечно малый промежуток времени  $d\tau$  через его боковую поверхность, равно тому количеству  $\delta q$  теплоты, которое этот же отрезок потеряет во время  $d\tau$ , свободно охлаждаемая в воздухе и обладая в течение времени  $d\tau$  тою же температурою  $t$ . Forbes нагревал более короткий стержень из того же материала, такого же сечения  $s$  и с таким же поверхностным слоем, и наблюдал его охлаждение в воздухе. При этом получалась переменная температура  $t$ , как некоторая функция времени  $\tau$ :

$$t = \varphi(\tau).$$

Очевидно,  $\delta q$  равно произведению теплоемкости  $\rho c s dx$  отрезка на понижение температуры  $-dt$ , происходящее во время  $d\tau$ , т. е.  $\delta q = -\rho c s dx dt = -\rho c s \varphi'(\tau) dx d\tau$ . Величина  $-\varphi'(\tau) = -\frac{dt}{d\tau}$  есть скорость  $v$  охлаждения при данной температуре  $t$ , см. (9), стр. 284. Опыт дает нам величину  $v$  для различных  $t$ , а потому мы можем положить  $v = f(t)$ . Теперь имеем  $\delta q = \rho c s v dx d\tau$ . Это количество тепла теряет рассматриваемый отрезок во время  $d\tau$  и при стационарном состоянии; след., он в единицу времени теряет количество  $\rho c s v dx$  тепла. Вся часть стержня от  $x = x$  до  $x = l$  теряет в единицу времени

$$q = \rho c s \int_x^l v dx.$$

Величина  $v$  есть функция температуры; но так как  $t$  известно для каждого  $x$ , то можно  $v$  представить, как функцию от  $x$ , и вычислить интеграл, хотя бы при помощи графического способа. Обозначим его численное значение через  $P$ . Тогда  $q = \rho c s P$  и (52) дает  $akst_0 e^{-ax} = \rho c s P$ , откуда

$$k = \frac{\rho c P}{at_0 e^{-ax}} = \frac{\rho c P}{at} \dots \dots \dots (53)$$

По этой формуле и найдется  $k$ . Forbes исследовал по этому способу чугуны. Меняя  $x$ , он мог вычислить  $k$  для различных сечений, а след., и для различных температур. Он нашел следующие числа для  $k$  в C. G. S. системе (размер величины указан в (8), стр. 296):

0°	50°	100°	150°	200°	275°	
$k = 0,207$	0,177	0,157	0,145	0,136	0,124	$\frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}$

Forbes принимал  $\rho$  и  $c$  независимыми от температуры, в чем заключался важный источник погрешностей. В действительности  $k$  вряд ли убывает так быстро с температурою. Tait и в особенности Mitchell произвели много определений по несколько видоизмененному способу Forbes'a, весьма тщательно избегая источников возможных погрешностей. Они нашли, что  $k$  для Fe, Cu, Pb и нейзильбера растет с температурой.

II. Метод Berget. Berget измерял температуру различных точек внутри цилиндра; основания этого цилиндра находились в соприкосно-

вении со льдом и с парами кипящей воды. Он окружил цилиндр вплотную другим, весьма широким цилиндром из того же вещества, так что он измерял падение температуры как бы в центральной части весьма большой пластинки. Потеря тепла боковой поверхностью этой пластинки не могла влиять на измеряемое падение температуры. Заметим, что метод Berget по характеру напоминает метод т. наз. охранного кольца в абсолютном электрометре, который будет рассмотрен в т. IV. Berget пользовался этим методом непосредственно только для определения  $k$  для ртути, и мы опишем его прибор ниже. Чтобы определить  $k$  для других металлов, Berget поступал следующим образом. Цилиндр из испытуемого металла, окруженный охранным цилиндром, находился нижним основанием в соприкосновении со льдом. Над его верхним основанием помещался, непосредственно его касаясь, ртутный цилиндр, также окруженный охранным цилиндром из ртути. Верхнее основание ртутного цилиндра нагревалось парами кипящей воды. Изолированные проволоки входили сбоку во внутрь нижнего и верхнего (ртутного) цилиндров, образуя с веществом цилиндров термоэлектрические элементы. Каждая пара проволок, соединенная с гальванометром, давала возможность определить разность температур двух точек, а след., и падение  $\beta$  температур. Если обозначить через  $k$ ,  $t$  и  $x$  коэффициент теплопроводности, температуру точки и ее вертикальную координату для ртути, то  $-k \frac{dt}{dx} = -k\beta$  равно количеству  $q$  теплоты, протекающей в единицу времени через единицу горизонтального сечения ртути. Для нижнего цилиндра имеем соответственные величины  $k_1$ ,  $t_1$  и  $x_1$  и падение  $\beta_1$ . В виду отсутствия боковой потери тепла, мы должны иметь  $k\beta = k_1\beta_1$ , особенно, если  $\beta$  и  $\beta_1$  определять вблизи общего основания двух цилиндров. Зная  $k$  и определив  $\beta$  и  $\beta_1$ , мы найдем  $k_1$ . Для ртути (см. ниже) Berget нашел  $k = 0,0201$ . Он определил для тех же цилиндров и коэффициенты  $\lambda$  электропроводности, также в С. G. S. единицах (см. т. IV). Результаты его измерений приведены в следующей табличке:

	$k$	$10^5 \lambda$	$\frac{k}{10^3 \lambda}$		$k$	$10^5 \lambda$	$\frac{k}{10^3 \lambda}$
Медь . . . . .	1,0405	65,13	1,6	Олово . . . . .	0,1510	8,33	1,8
Цинк . . . . .	0,303	18,00	1,7	Свинец . . . . .	0,0810	5,06	1,6
Латунь . . . . .	0,2625	16,47	1,7	Сурьма . . . . .	0,0420	2,47	1,7
Железо . . . . .	0,1587	9,41	1,7	Ртуть . . . . .	0,0201	1,06	1,8

Пропорциональность между  $k$  и  $\lambda$  вполне подтверждается этими числами.

III. Метод F. Neumann'a. Стержень из испытуемого материала нагревается с одного конца до достижения стационарного состояния. Затем удаляется источник тепла и наблюдаются через каждые 8 секунд температуры двух точек, лежащих вблизи концов стержня. Теория показывает, что сумма и разность этих двух температур дают возможность отдельно вычислить коэффициенты  $h$  и  $k$ . Можно заменить стержень коль-

цом, одно место которого сперва нагревается; при охлаждении кольца наблюдают температуры двух точек, диаметрально противоположных и находящихся на различных расстояниях от того места, которое сперва непосредственно нагревалось. Размеры сечения кольца должны быть малы, сравнительно с его диаметром. Пусть  $\sigma$  длина оси кольца,  $t_1$  и  $t_2$  температуры одной  $t_1'$  и  $t_2'$  температуры другой точки в моменты  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Тогда  $h$  и  $k$  получаются из формул

$$\frac{hp}{s} = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \lg \frac{t_1 + t_1'}{t_2 + t_2'}$$

$$-\left(\frac{hp}{s} + \frac{4\pi^2}{\sigma} k\right) = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \lg \frac{t_1 - t_1'}{t_2 - t_2'}$$

Могут быть взяты также и шары, при чем наблюдаются температуры в центре и у поверхности. Дурные проводники исследовались в форме шаров. F. Neumann определял величину  $a^2 = \frac{k}{\rho c}$ , см. (9), стр. 296, где  $\rho$  плотность,  $c$  теплоемкость вещества.

	Каменный уголь	Сера	Лед	Песчаник	Гранит	
$\frac{k}{\rho c} =$	0,00116	0,00126	0,01145	0,01357	0,01094	$\frac{(\text{см.})^2}{\text{сек.}}$
$k =$	0,00030	—	0,00573	—	—	$\frac{\text{гр.}}{\text{см. сек.}}$

Н. F. Weber производил измерения по способу F. Neumann'a, пользуясь кольцами. Дурным проводникам он придавал форму круглых толстых пластинок, охлаждение которых и наблюдалось. Necht (1903) применил этот метод к плохим проводникам. Чрезвычайно тщательное теоретическое исследование этого метода и его экспериментальной применимости к хорошим проводникам опубликовал Glage (1905). Он находит, что этот метод может давать результаты, точные до 0,5 процента.

IV. Метод Angstroem'a. Один конец длинного стержня или середина такого стержня попеременно нагревается струей пара и затем охлаждается холодной водою. Через некоторое время, когда нагревания и охлаждения были периодически повторены достаточное число раз, оказывается, что и в других точках стержня температура правильно колеблется между двумя определенными, но для различных точек различными пределами. Теория показывает, что, наблюдая периодически изменяющиеся температуры в двух точках стержня, можно вычислить величину  $k$ . Подробный критический разбор способа Angstroem'a был сделан Dumas. Между прочим, Angstroem принимает плотность  $\rho$  и теплоемкость  $c$  вещества за величины, не зависящие от температуры. Angstroem находит для

$$a^2 = \frac{k}{\rho c}:$$

медь  $a^2 = 1,163 (1 - 0,001519 t) \frac{(\text{см.}^2)}{\text{сек.}}$

железо  $a^2 = 0,2409 (1 - 0,002874 t) \quad ,,$



Если для  $\rho$  и  $s$  вставить их значения из опытов Bede'a, см. стр. 232, то получается:

медь  $k = 0,9394 (1 - 0,001065 t)$ , железо  $k = 0,1842 (1 - 0,001562 t)$ .

H. Weber произвел ряд исследований по способу Angstroem'a, видоизмененному F. Neumann'ом: оба конца стержня попеременно нагреваются и охлаждаются, при чем нагревание одного конца производится одновременно с охлаждением другого. Наблюдая температуру середины и еще двух точек стержня, можно вычислить  $h$  и  $k$ .

V. Метод F. Kohlrausch'a (1899). Этот ученый дал весьма интересный метод для определения отношения  $k : \lambda$  теплопроводности к электропроводности тел. Так как величину  $\lambda$  можно весьма точно измерить (т. IV), то здесь получается способ определения величины  $k$  в абсолютных единицах. В простейшем виде этот способ состоит в следующем: стержневидное тело, боковая поверхность которого не отдает теплоты, подвергается действию электрического тока, которым и нагревается. После того, как наступит равновесие, измеряют в трех местах стержня три температуры  $u_1, u_2$  и  $u_3$  и три потенциала  $v_1, v_2$  и  $v_3$  (т. IV), или, вернее, разности этих величин. В таком случае оказывается, что

$$\frac{\lambda}{k} = 2 \frac{u_1(v_2 - v_3) + u_2(v_3 - v_1) + u_3(v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)(v_2 - v_3)(v_3 - v_1)}.$$

Если упомянутые три точки взять на одинаковых друг от друга расстояниях, а именно так, чтобы  $u_1 = u_3$ , и если положить  $u_2 - u_1 = u_2 - u_3 = U$ ,  $v_1 - v_3 = 2(v_1 - v_2) = (2v_2 - v_3) = V$ , то получается

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{1}{8} \frac{V^2}{U},$$

при чем  $\frac{k}{\lambda}$ , будучи зависимо от температуры, представляет среднее значение из всех  $\frac{k}{\lambda}$  между температурами  $u_2$  и  $u_1 = u_3$ .

Jaeger и Diesselhorst развили теорию этого метода и определили для 23 металлических стержней значение  $\lambda : k$  при температурах  $18^\circ$  и  $100^\circ$ . Измерив электропроводность  $\lambda$ , можно было найти теплопроводность  $k$  для этих температур, а также температурный коэффициент теплопроводности. Последний оказался положительным для *Al, Au, Pt, Pd*, константана и марганца; он отрицательный для *Cu, Ag, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Fe, Bi* и для стали. Для чистых металлов он вообще очень мал. Значения для  $k : \lambda$ , найденные для чистых металлов при одинаковой температуре, весьма мало между собой разнились, хотя значения  $\lambda$  и  $k$  менялись в весьма широких пределах (от единицы до десяти). Значительно бóльшие величины для  $k : \lambda$  были найдены для *Fe, Bi*, константана и марганца. Температурный коэффициент для  $k : \lambda$  оказался положительным и для чистых металлов приблизительно равным 0,004; эта величина соответствует температурному коэффициенту электрического сопротивления ( $1 : \lambda$ ). F. A. Schulze (1911) исследовал по несколько измененному способу Kohlrausch'a сплавы *Pd* с *Ag, Pt* и *Au* и сплавы

$Pt$  с  $Ag$  и  $Au$  при  $25^\circ C$ . Закон Wiedemann'a и Franz'a оказался лишь приблизительно удовлетворенным; чем меньше электропроводность, тем больше отступления от этого закона.

King (915) пользовался любопытным способом: один конец стержня подвергается электрическим током периодическому нагреванию, при чем температура  $t$ , как функция времени,  $\tau$  меняется по закону  $t = a + b \cos p\tau$ , при чем период равнялся примерно  $\tau_1 = 130$  сек. или  $\tau_2 = 290$  сек. Вдоль стержня распространяются тепловые волны, и пусть  $v_1$  и  $v_2$  их скорости при периодах  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . В этом случае, см. (9), стр. 296,

$$a^2 = \frac{k}{\rho c} = \frac{1}{4\pi} \left( \frac{\tau_1^2 \tau_2^2 v_1^2 v_2^2 (v_1^2 - v_2^2)^{\frac{1}{2}}}{\tau_2^2 v_2^2 - \tau_1^2 v_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (53, a)$$

Этим способом King исследовал  $Cu$  и  $Sn$ . Mendenhall (1911) предложил следующий интересный способ. Если длинный стержень нагревать, пропуская через него электрический ток, то около его середины будет находиться небольшой отрезок, в котором температура не меняется по направлению, параллельному оси стержня; здесь теплота течет радиально. Если взять трубку, внешний и внутренний радиусы которой  $r_1$  и  $r_2$ , температуры на внешней и внутренней поверхностях  $t_1$  и  $t_2$ , то

$$k = \frac{EJ}{2(t_2 - t_1)} \left\{ \frac{r_1^2 - r_2^2}{2} - r_2^2 \lg \frac{r_2}{r_1} \right\} \dots \dots \dots (53, b)$$

где  $E$  падение потенциала на 1 см. длины стержня,  $J$  плотность тока.

VI. Другие методы. Kirchhoff и Hansemann исследовали переменное тепловое состояние в металлических кубах, ребра которых имели длину, равную 140 мм. На одну из вертикальных сторон куба направлялась струя воды, температура которой была на несколько градусов выше или ниже первоначальной температуры куба. Три канала, доходившие до оси куба, перпендикулярной к этой стороне, давали возможность следить за изменением температуры в трех внутренних точках куба. Температуры измерялись термоэлектрическим способом. Весьма сложная теория дает возможность найти на основании этих наблюдений величины  $k$ . Kirchhoff и Hansemann нашли, что для железа, свинца и олова величина  $a^2 = \frac{k}{\rho c}$  с повышением температуры уменьшается, для меди увеличивается, для цинка от температуры не зависит.

Многие ученые пользовались подобными же методами, напр., F. A. Schulze. Как Kirchhoff и Hansemann, так и F. A. Schulze допускали, что омываемая водой часть поверхности тела в точности принимает температуру воды. Grüneisen (1900) первый показал, что это допущение неправильно по следующей причине: у омываемой поверхности образуется тонкая неподвижная водяная пленка, которая вызывает заметную разницу между температурами воды и поверхности тела. Grüneisen видоизменил способ F. A. Schulze так, что в вышеупомянутом допущении уже не было надобности. Он определял также отношение  $k : \lambda$  (теплопроводности к электропроводности) и под-

твердил, что для сплавов (*Cu — Ni*) и не чистых металлов это отношение имеет большие значения, чем для металлов чистых.

Schaufelberger (1902) измерял температурные скачки между поверхностью стержня и водой, помещая один конец стержня в воду при 6°, 1, другой в пар при 98°, 55, пока не наступало равновесие. Оказалось, что концы стержня имели температуры 12°, 75 и 94°, 07. Температурные скачки составляли, таким образом, 6°, 65 и 4°, 48.

Grüneisen заменил обливание водой нагреванием посредством лучеиспускания накаливаемой платиновой пластинки; этим методом пользовался Giebe (см. ниже). Позже, Grüneisen (1905) развил теорию обоих методов и дал графический метод для вычислений.

Schaufelberger измерял *k* для меди также и по способу F. Kohlrausch'a и нашел в среднем  $k = 0,943 \text{ C. G. S}$  единиц.

L. Lorenz (в Копенгагене) измерял теплопроводность по двум способам. Первый из них подобен способу Forbes'a (стр. 316), стою, однако, разницею, что Lorenz принял для скорости охлаждения стержня свою формулу, которая приведена на стр. 288, см. (23). Второй способ заключается в следующем: весь стержень помещается в пространство, температура которого может быть изменена и доведена до 100°. В этом пространстве происходит затем дальнейшее нагревание стержня с одного конца, при чем измеряются при помощи термоэлементов температуры *n* равноотстоящих друг от друга точек. Пусть температуры эти  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ ; они получаются, как некоторые функции времени  $\tau$ . Удалив источник нагревания, Lorenz наблюдал температуры  $t'_1, t'_2, t'_3, \dots, t'_n$  тех же точек во время охлаждения стержня. Теория дает следующее: пусть  $t_2 + t_3 + \dots + t_{n-1} = S, t'_2 + t'_3 + \dots + t'_{n-1} = S', t_1 - t_2 + t_n - t_{n-1} = A, t'_1 - t'_2 + t'_4 - t'_{n-1} = A'$ ; тогда

$$a^2 = \frac{k}{\rho c} = \frac{l^2}{A - A'} \left( \frac{dS}{dt} - \frac{dS'}{dt} \right),$$

где *l* расстояние точек друг от друга, которое в опытах Lorenz'a равнялось 2 см. Изменение температуры пространства, в котором находился стержень, давало возможность найти *k* при различных температурах.

Приводим некоторые из чисел, найденных Lorenz'ом и Kirchhoff'ом и Hansemann'ом; все величины в *C. G. S.* единицах.

	Lorenz		Kirchhoff и Hansemann
	0°	100°	15°
Медь . . . . .	0,7198	0,7226	0,4152
Магний . . . . .	0,3760	0,3760	Разные сорта Zn. I... 0,1418 II... 0,0964 III... 0,1375
Алюминий . . . . .	0,3445	0,3619	
Цинк . . . . .	—	—	
Железо . . . . .	0,1665	0,1627	0,1446
Олово . . . . .	0,1528	0,1432	0,0793
Свинец . . . . .	0,0836	0,0764	
Нейзильбер . . . . .	0,0700	0,0887	
Сурьма . . . . .	0,0442	0,0396	
Висмут . . . . .	0,0177	0,0174	

По Lorenz'у  $k$  для некоторых металлов растет, для других убывает, для  $Mg$  не меняется при повышении температуры.

Рассматривая результаты, найденные различными учеными, легко видеть, что относительно зависимости теплоемкости от температуры, т. е. относительно величины  $\alpha$  в формуле  $k = k_0(1 + \alpha t)$  еще существует большая неуверенность.

Выше уже было упомянуто, что для чистых металлов Jaeger и Diesselhorst нашли для  $\alpha$  очень малые значения, частью положительные, частью отрицательные. Straneo (1898) также нашел, что для  $Cu$  и  $Fe$ ,  $\alpha$  должно быть очень мало. Только для трех сплавов и для висмута Jaeger и Diesselhorst нашли большие значения для  $\alpha$ . Для висмута  $\alpha = -0,002$ . Giebe (1903) исследовал теплопроводность висмута при низких температурах и нашел следующие значения (в *C. G. S.* единицах):

$$\begin{array}{ccc} + 18^\circ & - 79^\circ & - 186^\circ \\ k = 0,0192 & 0,0252 & 0,0558 \end{array}$$

Первые две числа дают  $\alpha = -0,003$ . Giebe пользовался методом Grüneisen'a, при чем, однако, по мысли этого же ученого, нагревание одной из поверхностей производилось не потоком воды, но лучеиспусканием раскаленного платинового листа. Glage (1905) определил температурные коэффициенты для величины  $a^2 = \frac{k}{\rho c}$  и нашел для  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ,  $Zn$ , стали и нейзильбера небольшие отрицательные значения.

Angell (1911) пользовался вышеописанным способом Mendenhall'a. Он нашел для  $Ni$  при  $300^\circ$   $k = 0,126$ ; до  $700^\circ$   $k$  довольно равномерно уменьшается до  $0,069$ , затем медленнее уменьшается до  $0,058$  при  $1225^\circ$ . Для  $Al$  при  $100^\circ$   $k = 0,492$ ; при  $600^\circ$   $k = 1,0$ , т. е. быстро растет при повышении температуры. Закон Wiedemann'a и Franz'a удовлетворительно подтверждается.

Что касается отношения  $k : \lambda$  теплопроводности к электропроводности, то мы выше уже привели результаты некоторых относящихся сюда исследований. Укажем еще, что Rietzsch нашел, что для меди, содержащей фосфор или мышьяк (до 5%), значение  $k : \lambda$  меньше, чем для чистых металлов, тогда как мы видели, что для сплавов были найдены большие значения. Последнее подтвердили также van Aubel и Paillot (1895) для константана, алюминиевой бронзы и сплава  $Fe + Ni$ . Cellier нашел, что для различных сортов угля  $k : \lambda$  имеет весьма различные значения. С возрастанием температуры  $k : \lambda$  растет; для чистых металлов, главным образом, потому что  $\lambda$  убывает. Для висмута Jaeger и Diesselhorst нашли относительно малый температурный коэффициент  $0,0015$ . Giebe напротив, нашел, что между  $+ 18^\circ$  и  $- 186^\circ$   $k : \lambda$  для висмута не меняется и, след.,  $k$  и  $\lambda$  обладают одинаковыми температурными коэффициентами. Lorenz полагал, что  $k : \lambda$  пропорционально абсолютной температуре, но это приблизительно верно только для некоторой группы чистых металлов ( $Cu$ ,  $Au$ ,  $Ag$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Pb$ ,  $Sn$ ).

Переходим к рассмотрению методов измерения  $k$  для дурных проводников тепла. Ограничиваемся, главным образом, указанием литературы, которая помещена ниже. Теплопроводность пластинок исследовали Herschell (минералы), Tyndall (дерево), Lang (камни, кирпич), Andrews (лед), Hopkins (минералы, воск), Lees (минералы, дерево), Christiansen (стекло и мрамор), Oddone (стекло), Георгиевский (строительные материалы) и другие.

Lodge предложил такой метод; стержень разрезан на две части; один конец одной части нагревается, и исследуется распределение температур в другой части, сперва, когда она непосредственно касается перовой, а потом, когда между обеими частями помещен слой из испытуемого вещества. Видоизменением этого способа пользовались Lees и Chrolton. Helmersen и Littrow пользовались методом Biot-Despretz (стр. 313), Smith и Knott — методом Angstroem'a (резина и гутаперча). Ряд ученых исследовали различные тела в форме шаров, кубов или цилиндров. Lord Kelvin и Murray помещали параллелепипеды из различных минералов нижним основанием в расплавленное олово; верхнее основание охлаждалось водою. При помощи термоэлементов, введенных в боковые каналы, измерялась температура внутри параллелепипеда.

Christiansen (1881) дал следующий метод для определения отношения величин  $k$  для дурных проводников. Из трех параллельных медных пластинок  $A, B, C$ , две крайние  $A$  и  $C$  удерживаются при температурах  $t_1$  и  $t_3$ . Пластины из сравниваемых веществ заполняют оба промежутка. Когда наступает равновесие, измеряют температуру  $t_2$  медной пластинки  $B$ . Если  $d_1$  и  $d_2$  расстояния медных пластинок, и, след., толщины испытуемых пластинок, то искомое отношение  $k_1 : k_2$  выражается формулой

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d_1 t_2 - t_3}{d_2 t_1 - t_2}.$$

Raalthorn сравнил по этому способу теплопроводности стекла и воздуха.

Voigt омывал одну сторону испытуемой пластинки струей холодной воды, а другую сторону приводил в соприкосновение с определенным количеством теплой воды. Наблюдая скорость охлаждения этой воды, можно вычислить  $k$  для пластинки. Venske (1891) и Focke (1899) определяли этим способом  $k$  для стекла.

Niven (1905) нагревал цилиндрическое тело, пропуская электрический ток по проволоке, натянутой вдоль оси цилиндра. Затем он измерял термоэлементом разность температур  $\theta$  между двумя точками, расположенными на расстояниях  $a$  и  $b$  от оси. Если  $q$  есть развившееся на сантиметр длины проволоки за секунду количество теплоты, то

$$k = \frac{q}{2\pi\theta} \lg \frac{b}{a}.$$

Подобным методом пользовался Lees для определения  $k$  при весьма низких температурах. Приводим несколько его чисел ( $T$  — абсолютная температура,  $k$  выражено в *C. G. S.* единицах).

$T$	120°	180°	240°
Лед . . . . .	0,0062	0,0058	0,0052
Нафталин . . . . .	0,0013	0,0011	0,0009
Анилин . . . . .	0,0011	0,00086	0,0007
Глицерин . . . . .	0,00078	0,00082	0,00076

Рассмотрим вкратце еще ряд работ, произведенных в последнее время.

Nusselt (1908) произвел весьма обширное исследование 19-ти различных дурных проводников, в том числе пробковой муки, шерсти, хлопка, шелка, древесной муки, кизельгура, асбеста и т. д. Эти вещества помещались между двумя концентрическими полыми шарами или между шаром и (снаружи) кубом, поддерживаемыми при постоянных температурах. Во внутреннем шаре производилось нагревание электрическим током. Определялось распределение температур в слое при стационарном состоянии. Пусть  $Q$  количество теплоты, возникающей в единицу времени во внутреннем шаре,  $t_1$  и  $t_2$  температуры двух точек на расстояниях  $r_1$  и  $r_2$  от центра; тогда (43), стр. 307, дает

$$k = \frac{Q}{4\pi(t_2 - t_1)r_1r_2}.$$

Для случая куба получается более сложная формула, которую мы не приводим. Величина  $k$  выражалась в особых единицах, при которых основными единицами являлись большая калория, метр и час; отсюда следует, что числа  $k$  в 3600 раз больше выраженных в *C. G. S.* единицах; плотность  $\delta$  автор выражает в килогр. на куб. метр. Приводим некоторые результаты.

	0°	50°	100°	200°	300°	400°	500°	600°	$\sigma$ $\frac{\text{КГР.}}{\text{К. М.}}$
Пробков. мука	0,031	0,041	0,048	0,055	—	—	—	—	161
Шерсть . . . . .	0,033	0,042	0,050	—	—	—	—	—	136
Шелк . . . . .	0,038	0,045	0,051	—	—	—	—	—	101
Хлопок . . . . .	0,047	0,060	0,066	0,074	—	—	—	—	81
Асбест . . . . .	0,130	0,153	0,167	0,180	0,186	0,192	0,198	0,204	576

Между 0° и 100° температурный коэффициент величины  $k$  близок к 1 : 273. В начале своего сочинения автор рассматривает различные способы измерения  $k$  для дурных проводников и разбирает ряд новейших исследований.

Smoluchowski (1910) исследовал порошки, а именно: кварцевый песок (средняя величина зерна 0,26 мм.), цинковая пыль (0,028 и 0,0062 мм.), рисовая мука (0,003 мм.), кизельгур, ламповую сажу, пробковый порошок, ликоподий, окись меди, наждак и др. В порошках происходит передача тепла путями: 1. через соприкосновение зерен, 2. лучеиспусканием между зернами и 3. теплопроводностью через газ, находящийся между зернами. Если порошок находится в пустоте, то его  $k$ , примерно, в сто раз меньше нормального значения, когда в нем находится воздух при атмосферном давлении. В пустоте для цинковой пыли  $k = 11 \cdot 10^{-6}$ , для ликоподия  $k = 1,0 \cdot 10^{-6}$  (числа исправленные 1911). Smoluchowski по-

лагают, что уменьшение  $k$  при разрежении газа ( $k$  для газов не зависит от степени разрежения, см. ниже) объясняется возникновением температурных скачков (см. § 9) между поверхностью зерен и газом. Теория дает для порошков формулу

$$k = A k_0 \lg \left( 1 + \frac{a p}{\gamma_0 p_0} \right),$$

где  $a$  радиус зерна,  $p$  давление газа,  $p_0$  нормальное давление и  $\gamma_0$  соответствующее ему значение коэффициента температурного скачка (см. § 9); далее,  $k_0$  теплопроводность газа и  $A$  постоянное, зависящее от расположения зерен. Формула неприменима к случаю высокой степени разрежения. Весьма замечательно, что  $k$  для сажи меньше, чем для воздуха. В некоторых случаях введение порошка в пустоту (сосуд Dewar'a) еще увеличивает ее изолирующую способность.

Pfleiderer (1910) исследовал серебряный порошок и нашел, что  $k : \lambda$  мало меняется, даже когда, вследствие уменьшения зерен,  $k$  уменьшилось в 633 раза. Ulkan (1910) нашел, что метод Angstroem'a применим и к дурным проводникам, если пользоваться длинными стержнями. Koenigsberger и Weiss (1911) исследовали графит, кремний и окись железа; оказалось, что для них  $k : \lambda$  несравненно больше, чем для металлов. Если  $k$  выражать в единицах эрг: см. сек., а  $\lambda$  в *C. G. S.* эл.-магн. единицах, то  $\frac{k}{\lambda} 10^{-10}$  колеблется для *Al, Mg, Cu, Au, Pb, Pt* и *Pd* между 6,36 и 7,54; для графита эта величина равна 1180, для кремния 68800 и для окиси железа 73000. Löwy (1911) определил  $k$  для 62 минералов. Майзель (1913) предложил новый способ измерения  $k$  для непроводников, основанный на наблюдении нестационарного теплового состояния в плоскопараллельной пластинке. Он развил теорию этого метода и построил прибор, давший для асбеста  $k = 0,158$  и для пробки 0,032 в единицах Nusselt'a (см. выше) и в хорошем согласии с его результатами.

Sieg (1915) нашел, что освещение не влияет на  $k$  селена (оно увеличивает  $\lambda$ , см. т. IV).

Значительный интерес, также и для геофизики, представляет вопрос о теплопроводности снега. Определением ее занимались F. Neumann (1862), Andrews (1886), Hjelstroem (1889), Абельс (1892) и Jansson (1901). Hjelstroem нашел  $k = 0,000508$  *C. G. S.* при плотности  $\delta = 0,183$ . Но это число, повидимому, слишком велико. На большое влияние, которое должна иметь плотность снега, указал Воейков. Абельс нашел  $k = 0,0068 \delta^2$  *C. G. S.* Jansson пользовался методом Christiansen'a; для сравнения служила пластинка стекла. Снег заменялся водою, для которой принималось число Lees'a (1898)  $k = 0,00147$  *C. G. S.* при  $11^\circ$ , так что окончательно снег сравнивался с водою.

Okada (1905) определял  $k$  и  $\delta$  на различных глубинах снегового слоя. Полученные им величины согласуются с формулой Абельса.

Многие ученые определяли  $k$  для смеси  $p_1$  и  $p_2$  частей двух веществ, теплопроводности которых  $k_1$  и  $k_2$ . Lees (1900) находит, что  $k$  не полу-

чается по правилу смешения, но по формуле

$$k = (p_1 k_1^n + p_2 k_2^n) : (p_1 + p_2),$$

где  $n$  постоянная.

Махвелл дал выражение для удельного электрического сопротивления  $k$  неоднородной среды, состоящей из вещества с удельным сопротивлением  $k_2$ , в котором расположено весьма большое число весьма малых шаров, имеющих удельное сопротивление  $k_1$ , а именно:

$$k = \frac{2k_1 + k_2 + p(k_1 - k_2)}{2k_1 + k_2 - 2p(k_1 - k_2)} k_2$$

(см. Traite d'électricité et de magnetisme. Paris 1885, I p. 496, где множитель  $k_2$  пропущен). Здесь  $p$  означает отношение объема шаров к общему объему. Совершенно аналогичная формула должна существовать также и для теплопроводности, если вместо  $k$ ,  $k_1$  и  $k_2$  подставить обратные теплопроводностям величины. Lise Meitner (1906) проверила формулу Махвелл'а для ртутной мази (Ung. Hydrargyri), определив теплопроводность чистого жира и мази ( $p = 1 : 40$ ) по методу Christiansen'a. Согласно с форм. Махвелл'а получилось полное.

Упомянем о новых измерениях  $k$  при низких температурах; о более старой работе Giebe (1902) над *Bi* уже было сказано на стр. 323.

Lees (1908) исследовал по методу Kohlrausch'a 14 металлов и сплавов между  $+18^\circ$  и  $-170^\circ$ . Оказалось, что  $k$  растет с понижением температуры, для некоторых металлов на 20%. Отношение  $k : \lambda$  не остается постоянным. Meissner (1914) измерил  $k$  для меди при  $90^\circ \text{K}$  ( $-183^\circ \text{C}$ ) и  $20^\circ \text{K}$  ( $-253^\circ \text{C}$ ). Он не дает чисел для  $k$  и  $\lambda$ , но лишь чертит кривые для  $\frac{1}{k}$  (термическое сопротивление),  $\frac{1}{\lambda}$ ,  $\frac{k}{\lambda}$  и для  $\frac{k}{\lambda T}$ ; последняя величина должна, по Lorenz'у, не зависеть от  $T$ . Для всех величин принято значение 1 при  $T = 273^\circ$  ( $0^\circ \text{C}$ ). При  $20^\circ \text{K}$  величина  $\frac{1}{k} = 0,26$ , т. е.  $k$  увеличилось примерно в 4 раза. Величина  $k : \lambda T$  при  $20^\circ \text{K}$  в семь раз меньше, чем при  $0^\circ \text{C}$ . Повидимому,  $1 : k$  исчезает при  $0^\circ \text{K}$ , как это известно для электрического сопротивления  $1 : \lambda$  (т. IV).

Kamerlingh-Onnes дошел до температуры жидкого гелия, т. е. до  $3^\circ,7 \text{K}$  ( $-269^\circ,3 \text{C}$ ), определяя  $k$  для ртути, для которой при  $0^\circ$  имеем  $k = 0,02 \text{ C. G. S.}$  Оказалось, что при  $4^\circ,5$  до  $5^\circ,1 \text{K}$  для ртути  $k = 0,27$ , а при  $3^\circ,7$  до  $3^\circ,9 \text{K}$  получается  $k = 0,40$ , т. е. в 20 раз больше, чем при  $0^\circ \text{C}$ .

Schott (1916) исследовал *Cu* (из кристалла), *Pb* (продажный и чистый) и *Cd* (чистый) до температуры жидкого водорода. Он выражает  $k$  в единицах (джуль, см. сек.). Для меди он получил

$T = 273^\circ$	$73^\circ$	$20^\circ,6 \text{K}$
$k = 4,1$	$4,1 \times 1,99$	$4,1 \times 30,4$
$\lambda = 62$	—	$62,1 \times 834$
$\frac{k}{\lambda T} = 2,42$	—	$1,205.$



<i>Al.</i> $T = 273^{\circ}$	$20^{\circ},7$ К	<i>Pb</i> $T = 273^{\circ}$	$22^{\circ},4$ К
$k = 1,93$	$1,55$	(прод.) $k = 0,372 \times 1,00$	$0,372 \times 1,25$
<i>Pb</i> $T = 273^{\circ}$	$20^{\circ},6$ К	<i>Cd.</i> $T = 273^{\circ}$	$21^{\circ},1$ К
(чист.) $k = 0,372$	$0,372 \times 1,55$	$k = 0,975$	$0,975 \times 1,90.$

Для *Cu* имеем при  $20^{\circ},6$  К огромное увеличение  $k$ , для *Pb* и *Cd* небольшое увеличение, для *Al* — уменьшение.

О работе Еускен'а (1941) мы скажем в следующем параграфе.

**§ 6. Теплопроводность анизотропных тел.** Теплопроводность анизотропных тел, напр., кристаллов всех систем, кроме правильной, в различных направлениях неодинакова. Математическая теория распространения тепла в кристаллах была дана Duhamel'ем, Stokes'ом и Lamé. Мы ограничиваемся указанием на главнейший результат. Если внутри изотропного тела какая-либо точка *C* могла бы сделаться источником теплоты, распространяющейся от нее во все стороны, то изотермические поверхности представили бы поверхности концентрических сфер с общим центром в *C*. В кристаллах, при тех же условиях, изотермические поверхности представили бы подобные эллипсоиды с общими осями и общим центром в *C*. Для кристаллов одноосных, т. е. квадратной и гексагональной систем, получаются эллипсоиды вращения, для кристаллов двуосных — эллипсоиды трехосные. В общем случае следует отличать три главных коэффициента теплопроводности  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ , соответствующие направлениям осей эллипсоида. Направления тепловых потоков вообще не совпадают с нормальными к изотермическим поверхностям.

Первые опыты, доказавшие, что теплопроводность тел в различных направлениях может быть неодинаковою, принадлежат De la Rive'у и De Candolle'ю; но они относились к дереву, и о них мы скажем ниже. Подробное опытное исследование теплопроводности кристаллов было сделано Sénarmont'ом по следующему способу. Из кристалла он вырезал пластинку, в середине которой просверливал отверстие; через отверстие он вводил тонкую серебряную трубочку, изогнутую на некотором расстоянии от пластинки под прямым углом. Горизонтально расположенная пластинка покрывалась тонким слоем воска, смешанного со скипидаром; затем нагревалась горизонтальная часть трубки и воздух продувался через трубку. Таким образом середина пластинки нагревалась горячим воздухом; теплота от этого места распространялась во все стороны, и воск плавился. Та часть поверхности, на которой воск расплавился, была ясно видна и после охлаждения пластинки; оказалось, что она ограничена эллипсом. Измеряя длину полуосей этого эллипса, и повторяя опыт с пластинками, вырезанными из кристалла в различных направлениях, можно было построить изотермический эллипсоид и найти направления и относительные величины его осей.

Нагревание можно производить и другими способами, напр., касаясь середины пластинки сильно нагретым металлическим острием; можно также ввести проволоку через отверстие, сделанное посреди пластинки, и затем через проволоку пропустить сильный электрический ток.

Исследования показали, что в кристаллах правильной системы изотермическая поверхность есть шар; в одноосных кристаллах она действительно является эллипсоидом вращения, при чем ось вращения всегда совпадает с оптической осью кристалла (т. II). Этот эллипсоид может быть продолговатым или сплюснутым совершенно, как волновая поверхность для необыкновенного луча. В большинстве случаев, но не всегда, характер эллипсоидов термического и оптического одинаковый, т. е. оба продолговаты или оба сплюснуты. Но бывают исключения; так, напр., известковый шпат и берилл имеют продолговатые эллипсоиды термические и сплюснутые оптические; для корунда имеет место обратное. Это значит, что направлению наибольшей скорости распространения тепла соответствует направление наименьшей скорости необыкновенного луча и наоборот.

Способ Sénarmont'a дает возможность определить отношение скоростей распространения тепла в различных направлениях внутри кристалла. Определения абсолютного значения величины  $k$  для кристаллов производили, напр., Tuschmidt и Lees. Tuschmidt пользовался способом Н. F. Weber'a (см. ниже теплопроводность жидкостей). Он нашел следующие числа (C. G. S.):

	Кварц $k$	Известковый шпат $k$
оси	0,02627	0,00960
Под угл. в $45^\circ$ с осью	0,02120	0,00863
⊥ к оси	0,01597	0,00787

Для каменной соли  $k = 0,01$  по всем направлениям. Lees пользовался способом Lodge'a, упомянутым на стр. 324. Он нашел для каменной соли  $k = 0,0133$ ; далее:

	Кварц	Известковый шпат
оси	0,0299	0,0100
⊥ оси	0,0158	0,0084

Приводим для некоторых одноосных кристаллов отношение  $k_1 : k_2$ , где  $k_1$  относится к направлению вдоль оси,  $k_2$  — перпендикулярно к оси:

	$\frac{k_1}{k_2}$		$\frac{k_1}{k_2}$
Графит . . . . .	около 4	Доломит . . . . .	1,10
Сурьма . . . . .	2,56	Турмалин . . . . .	1,35
Теллур . . . . .	0,66	Кварц . . . . .	0,58
Киноварь . . . . .	0,72	Смарагд . . . . .	0,81

Для кристаллического висмута нашли одновременно (1903) Lownds  $k_1 : k_2 = 0,704$  и Perrot  $k_1 : k_2 = 0,745$ ; Jaeger (1906) нашел значительно меньшее число 0,671.

Eucken (1911) произвел замечательное исследование теплопроводности кристаллов, кристаллических и некоторых аморфных веществ при

низких температурах. Медная пластинка, нагреваемая током, находилась между двумя пластинками из испытуемого вещества; их наружные поверхности поддерживались при постоянной температуре. Наблюдения производились при стационарном состоянии и  $k$  определялось по формуле (6) стр. 295, где  $q$  количество тепла, полученное средней медной пластинкой. Для менее дурных проводников употреблялся несколько измененный способ. Величина  $k$  определялась при  $+100^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-78^\circ$  и  $-190^\circ$ , т. е.  $T = 373^\circ$ ,  $273$ ,  $195^\circ$  и  $83^\circ$  К. Результаты следующие.

1. Кристаллы. Исследовались  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaF_2$ ,  $SiO_2$  ( $\parallel$  и  $\perp$  оси),  $CaCO_3$  ( $\perp$  оси),  $NaClO_3$  и  $C_{12}(H_2O)_{11}$  (тростниковый сахар). Обнаружилась такая закономерность: теплопроводность  $k$  кристаллов обратно пропорциональна абсолютной температуре  $T$ , или их термическое сопротивление ( $1:k$ ) пропорционально  $T$ . Приводим числа для  $1:k$  при  $0^\circ$  С (С. G. S.):

	$NaCl$	$KCl$	$CaF_2$	$SiO_2 \parallel$	$SiO_2 \perp$	$CaCO_3 \perp$	$NaClO_3$	$C_{12}(H_2O)_{11}$
$\frac{1}{k} =$	60	60	40,5	30,7	57,8	97,5	374	720

Если принять  $1:k = 1$ , при  $T = 273^\circ$ , то, при других  $T$ , получается:

$T$	$NaCl$	$KCl$	$CaF_2$	$SiO_2 \parallel$	$SiO_2 \perp$	$CaCO_3 \perp$	$NaClO_3$	$C_{12}(H_2O)_{11}$
$373^\circ$	1,44	1,41	1,29	1,51	1,30	1,21	—	—
$195^\circ$	0,669	0,670	0,686	0,694	0,719	0,745	0,708	0,740
$83^\circ$	0,262	0,333	0,265	0,278	0,295	0,272	—	—

Величина  $k$  тем больше, чем меньше число атомов в молекуле и чем выше точка плавления. Дву- и трехатомные кристаллы имеют при точке плавления приблизительно одинаковое  $k$ .

2. Кристаллические вещества: мрамор, нафталин, щавелевая кислота, сера, бетон. Величина  $k$  и степень их зависимости от  $T$  меньше, чем для кристаллов. При  $0^\circ$  получились для  $1:k$  такие числа:

	Мрамор	нафталин	щавел. кисл.	сера	бетон
$\frac{1}{k} =$	140	1110	460	1430	2075

3. Аморфные вещества. Исследовались кварцевое стекло, большое число стекол, эбонит и парафин. Оказалось, что теплопроводность  $k$  аморфных веществ увеличивается при повышении температуры. Повидимому, ее изменение подобно изменению теплоемкости. Величина  $k$  для аморфных веществ значительно меньше, чем для кристаллов. Так, кварцевое стекло проводит при  $0^\circ$  в 7,5 раза, а при  $-190^\circ$  в 55 раза хуже, чем кварц кристаллизованный. Для парафина и эбонита  $k$  мало зависит от температуры.

Во второй работе Еускен (1911) дошел до температуры жидкого водорода ( $20^\circ$  К), при которой исследовал сильвин, кварц  $\perp$  оси, алмаз, и оконное стекло. Для сильвина и кварца  $1:k$  пропорционально  $T$ . Алмаз обладает весьма большою теплопроводностью; для

него  $k = 0,3$  (для серебра по Eucken'у  $k = 0,6$ ) и, повидимому, не зависит от  $T$  до самых низких температур. Для оконного стекла  $k = 0,0029$  и также от  $T$  не зависит.

Опыты многих ученых, произведенные частью по способу Sénarmont'a, частью по способу Biot-Despretz (стр. 313), показали, что  $k$  наибольшее по направлению волокон дерева, наименьшее перпендикулярно к волокнам, при чем следует отличать направления по радиусу поперечного сечения ствола дерева и перпендикулярно к радиусу. Так, напр., Lees находит, полагая для мрамора  $k = 100$  (приблизительно  $k = 0,0018$  C. G. S. по Forbes'у):

	Клен	Дуб
волокнам . . . . .	19,2	16,1
⊥ "    радиусу .	8,6	7,5
⊥ " ⊥ " .	8,5	8,6

Forbes нашел для сосны || волокнам  $k = 0,00030$  C. G. S., ⊥ к волокнам  $k = 0,000088$  C. G. S.

Badior (1908) измерял  $k$  для тел, в которых вызвана искусственная анизотропия (т. II). Он подвергал стекло и аспидный сланец одностороннему сжатию и резину растяжению. Во всех трех случаях нельзя было заметить разницы величин  $k$  в различных направлениях. Для тела, состоящего из перемежающихся слоев двух веществ, Badior дает формулы для  $k$  || параллельно и  $k$  ⊥ перпендикулярно к слоям:

$$k \parallel = k_1 k_2 \frac{d_1 + d_2}{k_1 d_2 + k_2 d_1},$$

$$k \perp = \frac{k_1 d_2 + k_2 d_1}{d_1 + d_2},$$

где  $k_1$  и  $k_2$  относятся к веществам двух слоев, а  $d_1$  и  $d_2$  толщины слоев.

Покончив с опытной частью вопроса о теплопроводности твердых тел, укажем на способ демонстрировать изотермы. Двойная соль  $Cu_2J_2$ ,  $HgJ_2$ , красная при обыкновенной температуре, делается при  $70^\circ$  почти внезапно черною, а соль  $2AgJ \cdot 2HgJ_2$  переходит при  $45^\circ$  из светло-желтой в оранжевую окраску. A. Meyer (1872), P. Hess (1975), Robensdorff (1896), Richarz (1902) и O. Hess (1906) воспользовались этими солями, которыми они покрывали пластинки из различных веществ, чтобы обнаружить, напр., по способу Sénarmont'a, и демонстрировать изотермические линии. Особенно обширны и разнообразны применения этого способа, описанные в работе O. Hess'a.

Нам остается упомянуть о попытках построить новую теорию теплопроводности на тех началах, с которыми мы познакомились в главе V. Einstein (1911) приложил свою теорию (стр. 202) к явлению теплопроводности. Пусть  $\epsilon$  средняя энергия колеблющейся частицы; во время одного полук колебания частица передает 26-ти соседним частицам энергию  $\alpha\epsilon$ , где  $\alpha < 1$ , и в этой передаче Einstein видит сущность передачи тепловой энергии. Развивая эту мысль, он получает формулу:

$$k = \alpha \cdot 4 N^{-\frac{1}{3}} \nu V^{-\frac{1}{3}},$$

в которой  $N$  число частиц,  $\nu$  объем,  $\nu$  частота собственных колебаний. Однако, эта формула дает, напр., для  $KCl$  величину  $k = \alpha \cdot 0,0007$ , между тем, как опыт дает  $k = 0,016$ . Опираясь на закон Еискен'а (стр. 330), Einstein выводит другую формулу:

$$k = C \frac{N^{-\frac{1}{3}}}{4,2 \cdot 10^7} \cdot \frac{M V^{-\frac{1}{3}} \nu^3}{T},$$

в которой  $M$  молекулярный вес,  $C$  постоянная „порядка единицы“. Она дает для  $KCl$  величину  $k = 0,007$ , так что  $C = 2,3$ , т. е. действительно „порядка единицы“. Остается открытым вопрос о независимости  $C$  от рода вещества.

Пашский (1915) развил в обширной работе своеобразную теорию тепловых явлений вообще и теплопроводности в частности. Не входя в подробности, укажем, что основные положения у автора те же, как у Деbye'я. Энергия  $E$  атома складывается из энергий  $E\nu$  всех колебаний  $\nu$ , которые через него проходят. На расстоянии  $r$  от данного атома энергия  $E\nu$  превращается, для отдельного атома, в

$$E\nu^{(r)} = E\nu e^{-\mu r},$$

где  $\mu$  аналогично коэффициенту поглощения. Для  $k$  автор получает формулу:

$$k = \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} (U_l + 2U_t) \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta T} \frac{a^2 e^{-\mu a}}{(1 - e^{-\mu a})^2},$$

где  $U_l$  и  $U_t$  скорости распространения продольных и поперечных колебаний,  $a$  среднее расстояние двух молекул, так что  $a^3 = V : N$ ; далее,  $\overline{\Delta E} : \Delta T$  (с чертой) среднее значение этого отношения. Вводя максимальное ( $3N$ -тое) число колебаний  $\nu_m$ , автор получает выражение:

$$K = \frac{3\nu_m}{V} F(T),$$

где

$$F(T) = 4N \frac{\overline{\Delta E}}{\Delta T} \frac{a^2 e^{-\mu a}}{(1 - e^{-\mu a})^2}.$$

Частное значение  $F(T_0)$  автор принимает постоянным числом  $C$ , так что

$$k = 3C \frac{\nu_m}{V}.$$

Сравнение этой формулы с результатами опытов дает удовлетворительное согласие. В жидкостях нет поперечных колебаний и для них получается

$$k = C \frac{\nu_m}{V}.$$

Здесь

$$r_m = \frac{U}{2,384 \left( \frac{V}{nN} \right)^{\frac{1}{3}}},$$

где  $U$  скорость распространения продольных колебаний и  $n$  число атомов в молекуле. И в этом случае автор находит удовлетворительное согласие с данными опыта.

Compton (1916) также развил теорию теплопроводности, основанную на его учении об аггломерации, упомянутом на стр. 219.

§ 7. Теплопроводность жидкостей. Исследование теплопроводности жидкостей представляет особые затруднения вследствие их удобоподвижности, вызывающей конвекцию тепла более теплыми частями жидкости, поднимающимися наверх. Она, во всяком случае, весьма мала, что доказывается, напр., следующим опытом. В пробирный стаканчик наливают холодную воду и кладут в нее кусочек льда, обернутый проволокой, чтобы он оставался на дне стаканчика. Нагревая воду в верхней части стаканчика, можно ее довести до кипения без того, чтобы лед растаял. Рассмотрим различные способы определения  $k$ .

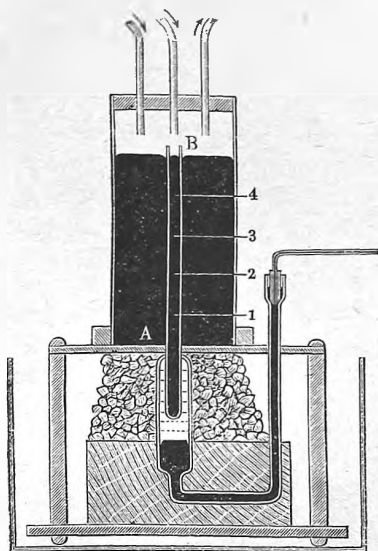
1. Метод жидкого столба. Первые опыты были произведены по методу жидкого столба. Rumford вывел из своих наблюдений, что вода вовсе не обладает теплопроводностью. Первые более точные опыты произвел Despretz, стараясь применять к жидкостям свой метод, рассмотренный выше (стр. 313). В деревянный цилиндрический сосуд наливалась вода и в него вставлялся медный сосуд, дно которого касалось поверхности воды. В этот сосуд наливалась горячая вода, которая возобновлялась через каждые 5 минут. Шесть горизонтальных термометров были вставлены в боковую стенку цилиндра, так что их резервуары лежали на оси цилиндра. Стационарное состояние устанавливалось через 36 часов. Оказалось, что температура может быть выражена формулой  $t = Ae^{-ax}$ , где  $x$  вертикальная координата слоя. Paalzow воспользовался тем же методом, но он определял величину  $2n = (\theta_1 + \theta_3) : \theta_2$ , см. (36), ограничиваясь распределением жидкостей в ряд по убывающим теплопроводностям. Недостаток метода Despretz и его последователей заключается, между прочим, в том, что деревянная стенка цилиндра также проводит теплоту к ниже лежащим слоям жидкого столба, так что наблюдаемое нагревание не вызывается одною теплопроводностью жидкости.

Angstroem определял  $k$  для ртути, пользуясь своим способом периодического нагревания и охлаждения, который был описан на стр. 319; ртуть наполняла стеклянную вертикальную трубку, диаметром в 37,6 мм. Angstroem находит при  $50^\circ$  для ртути  $k = 0,0177$  C. G. S. Lundquist, пользуясь тем же методом, впервые (1869) дал надежные числовые значения величины  $k$  для различных жидкостей; он также помещал жидкости в вертикальные стеклянные трубки.

Теплопроводность ртути определял Berget по способу „охранного цилиндра“. Его прибор изображен на рис. 97. Он представляет собою

ледяной калориметр Bunsen'a (стр. 151). резервуар которого удлиннен в виде трубки  $AB$ ; длина трубки считая от  $A$  равняется 20 см., диаметр 1,3 см. Трубка проходит через горизонтальную железную пластинку,

Рис. 97.



под которой находится лед, окружающий и самый сосуд калориметра. Стекло́нная трубка  $AB$ , окружена более широкой (диаметр 6 см.) и несколько более высокой трубкой, содержащей, как и  $AB$ , ртуть. Эта трубка покрыта крышкой, через которую проходят три трубки; через две из них вступают, а через третью выводятся наружу пары кипящей воды. Четыре горизонтальные железные проволоки 1, 2, 3, 4 проникают до середины трубки  $AB$ ; они изолированы, и только их концы (в  $AB$ ) оставлены непокрытыми. Каждая пара проволок дает, вместе со ртутью, термоэлектрический элемент, электродвижущая сила которого служит для измерения разности температур двух точек. Предварительными опытами Berget убедился, что все точки горизонтального слоя в трубке  $AB$  имеют одну и ту же температуру.

Когда было достигнуто стационарное тепловое состояние, он измерял количество  $Q$  теплоты, которое передавалось калориметру в единицу времени. По формуле

$$Q = \frac{k s (t_1 - t_2)}{d},$$

где  $s$  площадь поперечного сечения трубки  $AB$ ,  $t_1 - t_2$  разность температур двух ее точек, находящихся на расстоянии  $d$  друг от друга, вычислялась величина  $k$ . Для средней температуры  $50^\circ$  всего столба, Berget получил  $k = 0,02015$ . Измеряя  $t_1 - t_2$  в различных отрезках этой трубки, Berget мог найти зависимость  $k$  от температуры. Оказалось, что в формуле  $k = k_0 (1 + \alpha t)$  температурный коэффициент  $\alpha = -0,001267$ . Между  $0^\circ$  и  $300^\circ$  он нашел  $\alpha = -0,00045$ . Таким образом оказывается, что теплопроводность ртути уменьшается с повышением температуры.

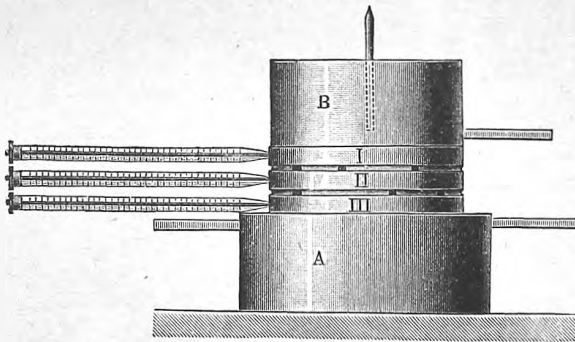
II. Метод жидкой пленки. Guthrie первый воспользовался этим способом, поместив слой жидкости между обращенными друг к другу горизонтальными основаниями двух полых конусов. Через верхний конус пропускалась струя пара, между тем как нижний, обращенный вершиною вниз и снабженный водяным манометром, служил воздушным термометром. Guthrie сравнивал нагревание воздуха в случае, когда основания конусов касались друг друга, и когда между ними находился слой жидкости. Весьма точное определение величины  $k$  и ее температурного коэффициента было произведено Lees'ом (1898) для нескольких

жидкостей. Он нашел такие числа:

	$k$ (C. G. S.)	$\alpha$ Между 25° и 45°
Вода (11°) . . . . .	0,00147	— 0,0055
Метиловый алкоголь (11°) . . . . .	0,00052	— 0,0034
Этиловый алкоголь (11°) . . . . .	0,00046	— 0,0058
Глицерин (20°) . . . . .	0,00070	— 0,0044
Уксусная кислота (11°) . . . . .	0,00043	

Метод жидкой пленки был развит Н. Ф. Weber'ом. Две медные круглые пластинки помещены горизонтально одна над другой, в расстоянии нескольких миллиметров друг от друга. Промежуток наполнялся испытуемой жидкостью, которая держалась в нем капиллярными силами. Вся система опускалась на горизонтальную поверхность большого куска льда; постепенное изменение температуры верхней пластинки измерялось термоэлектрическим столбиком. Эти измерения дают возможность вычислить  $k$  для промежуточной жидкой пленки. Между прочим, Weber приходит к результату, что теплопроводность жидкостей не должна

Рис. 98.



зависеть от их внутреннего трения. Этот результат был подтвержден Wachsmuth'ом, который для чистой воды при 4°,1 находит  $k = 0,00129$ , а для воды, содержащей 1% желатины, достаточной для ее застывания, в двух опытах  $k = 0,00131$  и  $k = 0,00128$ , т. е. такое же число, как и для чистой воды. Для 5% раствора получается уже  $k = 0,00116$ .

De Heen несколько изменил способ Weber'a: он взял более толстые медные пластинки и измерял при помощи трех термоэлементов падение температуры в нижней пластинке и температуру верхней. Дальнейшее видоизменение представляет метод Christiansen'a, употреблявшего, вместо двух, три медные пластинки (радиус 13,14 см., толщина 9 мм.), отделенные друг от друга маленькими кусочками стекла. Вся система ставится на медный сосуд A (рис. 98), через который протекает холодная вода, а на верхнюю пластинку ставится такой же сосуд B с протекающей через него теплой водой. Три ртутных термометра, вставленных сбоку в медные пластинки, служат для определения их температур  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$ .



В промежутках между пластинками помещаются слои тех двух веществ, теплопроводности  $k_1$  и  $k_2$  которых желают сравнить. Если  $d_1$  и  $d_2$  толщины этих слоев, то, очевидно,

$$k_1 \frac{t_1 - t_2}{d_1} = k_2 \frac{t_2 - t_3}{d_2},$$

откуда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d_1 (t_2 - t_3)}{d_2 (t_1 - t_2)}.$$

Б. В. Станкевич исследовал теплопроводность большого числа органических жидкостей по способу Christiansen'a. Henneberg сравнивал по тому же способу теплопроводности  $k$  смесей воды и алкоголя и нашел для них  $k$  меньше, чем для воды, и больше, чем для алкоголя.

Существует множество видоизменений способа жидкой пленки. Так, Wachsmuth (1901) помещает жидкость между двумя параллельными медными пластинками, из которых верхняя нагревается потоком воды, а нижняя находится на куске льда. Количество теплоты  $Q$ , прошедшее в единицу времени через жидкость, измеряется количеством растаявшего льда и  $k$  вычисляется из формулы

$$k = \frac{Q}{t_1 - t_2} \frac{d}{s},$$

где  $d$  толщина жидкой пленки,  $s$  ее поверхность,  $t_1$  и  $t_2$  температуры обеих медных пластинок. Wachsmuth показал, что применением его метода можно одновременно определять, вместе с  $k$ , также и удельную электрическую проводимость  $\lambda$ . По этому методу Fritz Kohlrausch (1904) определил величины  $k$  и  $\lambda$  для воды и растворов  $KCl$ ,  $H_3BO_3$  и трихлоруксусной кислоты ( $CCl_3COOH$ ). Он нашел, что  $k$  и  $\lambda$  уменьшаются с уменьшением концентрации, и что для различных растворов большему  $\lambda$  соответствует также большее  $k$ .

Интересным способом пользовались Milner и Chatlock, меняя толщину пленки, так что, по вышеупомянутой формуле, можно было вычислить  $k$  из двух наблюдений, если известна была разность  $d_1 - d_2$ .

III. Способы Winkelmann'a и Graetz'a. Winkelmann поместил жидкость в промежуток между двумя концентрическими медными цилиндрами. Наружный цилиндр окружался смесью льда и воды, при чем кольцеобразная мешалка, снабженная щетками, непрерывно обтирала поверхность цилиндра. Внутренний цилиндр наполнен воздухом; от его крышки идет трубка, два раза изогнутая под прямым углом (вверх, горизонтально, вниз) и погруженная нижним концом в ртуть, поднимающуюся вверх при постепенном охлаждении воздуха. Наблюдения скорости этого охлаждения дают возможность вычислить  $k$  для взятой жидкости. Winkelmann пользовался тремя аппаратами, в которых толщина  $d$  жидкого слоя равнялась 0,205 мм., 0,259 мм. и 0,495 мм. Оказалось, что значения для  $k$  зависят от  $d$ ; для воды были получены числа  $k = 0,001040$ ,  $k = 0,001161$  и  $k = 0,001416$ . Очевидно, что при этом способе течения внутри жидкости не были вполне устранены.

Оригинальным способом пользовался Graetz. Жидкость, начальная температура которой  $t_1$ , протекает через длинную, тонкую металлическую трубку, погруженную в воду, температура которой  $t_0$  меньше  $t_1$ . Измеряется температура  $t_2$ , до которой жидкость охладилась, пройдя через трубку. Формула

$$a^2 = \frac{k}{\delta c} = \frac{2W}{\pi l \mu^2} \lg \left( p \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0} \right)$$

дает искомое  $k$ . В этой формуле  $\delta$  плотность,  $c$  теплоемкость жидкости,  $W$  объем жидкости, протекающей в секунду,  $l$  длина трубки в см.,  $\mu$  и  $p$  две постоянные, равные  $\mu = 2,7043$   $p = 0,81747$ .

Ф. Ф. Петрушевский дал способ сравнения величин  $k$  для жидких и твердых тел, основанный на наблюдении увеличения длины стержня или объема жидкости, налитой в стеклянный цилиндр, если стержень или жидкий столб нагреваются с одного конца.

IV. Дальнейшие способы и новые работы. Masche и Tagger (1907) разработали такой метод: жидкость находится в тонкостенном металлическом шарике, снабженном стеклянной тонкой трубкой, на подобие термометра. Прибор опускается в воду, температура которой несколько выше температуры жидкости. Вследствие расширения оболочки жидкость в трубке сперва опускается, а затем опять поднимается. Наблюдая время определенного под'ема и зная коэффициенты расширения оболочки и жидкости, можно вычислить искомое  $k$ . Метод дал хорошие результаты.

Nettleton (1910, 1913) измерял  $k$  для Hg по следующему способу. Ртуть течет медленно снизу вверх по вертикальной трубке, длина которой 60 см., диаметр 45 мм.; скорость течения от 101,5 см. до 619,545 м. в час. Нижний конец охлаждается до  $0^\circ$ , верхний конец нагревается до  $100^\circ$ . Термозлементом Fe-константан определяется распределение температур вдоль ртутного столба и отыскивается такая точка  $A$ , температура которой равна температуре  $t$  окружающей среды. Пусть  $t_1$  и  $t_2$  температуры двух точек, лежащих на равных расстояниях  $L$  от  $A$ , при чем  $t_1 > t$  и  $t_2 < t$ . Тогда  $k$  получается по формуле

$$k \lg \frac{t_1 - t}{t - t_2} = \frac{1}{2} v \delta c L,$$

где  $v$  скорость течения ртути,  $\delta$  ее плотность и  $c$  ее теплоемкость. При 15,5 получилось для ртути  $k = 0,0201$  C. G. S.

Goldschmidt (1911) пользовался видоизмененным способом Schleiermacher'a для газов (§ 8). Жидкость находится в серебрянной тонкой трубке, помещенной внутри латунного цилиндра. Вдоль оси трубки протянута платиновая проволока, через которую пропускаются электрические токи; она же служит для измерения температуры. Из комбинации наблюдений при различных силах тока может быть найдено относительное значение  $k$ . Для этилового спирта (99,8%), пентана, диэтилового эфира и толуола Goldschmidt нашел отрицательные температурные коэффициенты. Опыты производились для пентана до  $88^\circ$  K., для эфира и толуола до  $194^\circ$  K.

Streit (1910) определил  $k$  для вязких жидкостей. Они помещались в медном цилиндре, вдоль оси которого проведена проволока, нагреваемая током. Цилиндр окружен льдом. Наблюдая изменение сопротивления проволоки, можно вычислить  $k_0$  при  $0^\circ$  и температурный коэффициент  $a$  в формуле  $k = k_0(1 + at)$ . Получены такие числа (C. G. S.):

	$k_0$	$a$		$k_0$	$a$
Глицерин	0,000654	0,00280	Маков. масло	0,000400	0,00336
Оливк. масло	0,000418	0,00302	Кастор. масло	0,000430	0,00184

Теплопроводность вязких жидкостей растет с температурой.

В заключение этой статьи упомянем, что Jaeger пытался дать кинетическую теорию теплопроводности жидкостей, аналогичную кинетической теории теплопроводности газов, созданной Clausius'ом и упомянутой ниже. Приведем один из результатов теории Jaeger'a. Живую силу молекулы  $\frac{1}{2} m v^2$ , где  $m$  масса,  $v$  скорость, можно написать, как функцию температуры в виде

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v^2 (1 + \gamma t).$$

Пусть  $\eta$  коэффициент внутреннего трения (т. I); теория Jaeger'a приводит к формуле

$$\frac{k}{\eta} = \frac{1}{2} \gamma v_0^2.$$

Правая сторона может иметь весьма различные значения для различных жидкостей, чем и объясняется отсутствие простой связи между  $k$  и  $\eta$ . Величина  $\frac{1}{2} \gamma v_0^2$ , равная увеличению кинетической энергии единицы массы при нагревании на  $1^\circ$ , очевидно меньше теплоемкости  $c$ . Поэтому мы должны иметь для всех жидкостей

$$\frac{k}{\eta} < c.$$

Это соотношение подтверждается, как видно из следующей таблички:

	$k$	$\eta$	$\frac{k}{\eta}$	$c$
Вода . . . . .	0,000124	0,0130	0,095	1,000
Алкоголь . . . . .	0,000487	0,0153	0,032	0,566
Эфир . . . . .	0,000405	0,0026	0,156	0,520
Хлороформ . . . . .	0,000367	0,0065	0,056	0,233

§ 8. Теплопроводность газов. Вопрос о теплопроводности газов был подвергнут не только экспериментальному, но и весьма глубокому теоретическому исследованию. Переход теплоты от более теплого газового слоя к соседнему с ним, более холодному, является результатом перехода молекул, движущихся в этих двух слоях с неодинаковою среднюю живую силою, из одного слоя в другой, вследствие чего средняя живая

сила, а след., и температура более холодного слоя должна возрастать, а более теплого — убывать. При установившемся стационарном тепловом состоянии убыль покрывается притоком энергии из предыдущего, еще более теплого слоя, а притекающая энергия передается следующему слою, еще более холодному. Теоретически разбирали вопрос Cl. Maxwell, Clausius, Boltzmann, Stefan, Von Lang, O. E. Meyer, Jeans, Smoluchowsky, Knudsen, Kleemann, Тимирязев, Baule, Chapman и др.

Все теории приводят к тому замечательному результату, что теплопроводность газов не зависит от их упругости, что, след.,  $k$  не меняется при разрежении газов. На этот закон нам уже приходилось указывать. Само собой разумеется, что при некоторой, очень высокой степени разрежения этот закон должен перестать быть верным, как и аналогичные законы о независимости внутреннего трения и скорости звука в газах от их упругости (т. I и т. II). Теоретические выводы основаны на допущении, что число газовых частиц в данном объеме весьма велико; это допущение дает возможность пользоваться интегральным исчислением. Вместе с этим допущением перестают быть верными и основанные на нем выводы.

Независимость теплопроводности  $k$  газов от их упругости выясняется тем, что при уменьшенной в  $n$  раз упругости число частиц, переходящих из одного слоя в соседний, уменьшается в  $n$  раз; но в то же время средняя длина их пути (т. I) увеличивается в  $n$  раз, частицы проникают в  $n$  раз глубже из одного слоя в соседний, а потому полное количество переместившейся энергии остается таким же, каким оно было до уменьшения упругости. Любопытные опыты Crookes'a подтверждают этот результат теории. Шарик термометра, окруженный стеклянной оболочкой, из которой можно было выкачать воздух, имел температуру  $25^{\circ}$ . Он опускался в воду, нагретую до  $65^{\circ}$ ; затем определялось при различных упругостях  $p$  воздуха, остававшегося в оболочке, то время  $t$ , в течение которого термометр поднимался до  $60^{\circ}$ . Crookes нашел следующие числа ( $M =$  одной миллионной доле атмосферы):

$p$	$t$	$p$	$t$
760 мм.	121 сек.	23 M.	227 сек.
1 "	150 "	12 "	252 "
620 M.	161 "	5 "	322 "
117 "	183 "	2 "	412 "
59 "	203 "		

При больших  $p$  играла роль конвекция. Подобные опыты производили Bottomley (asymtotic experiments) и, еще раньше, Kundt и Warburg, которые прямо указывают на наблюдение скорости охлаждения термометра, как на весьма чувствительный способ определения степени разрежения газа. Теория указывает далее на замечательную связь между коэффициентами  $k$  теплопроводности и  $\eta$  внутреннего трения газов. Эта

связь выражается формулою

$$k = \varepsilon \eta c_v \dots \dots \dots (54)$$

где  $c_v$  теплоемкость газа при постоянном объеме,  $\varepsilon$  численный коэффициент, для которого вышеназванные авторы выводят различные значения. Clausius находит

$$\varepsilon = 1,25 \dots \dots \dots (55)$$

Maxwell находит в первой работе по этому предмету  $\varepsilon = 1,5$ . Позже Maxwell создал другую теорию, допуская, что молекулы газа отталкиваются с силою, обратно пропорционально пятой степени их взаимного расстояния; Boltzmann показал, что эта теория приводит к числу

$$\varepsilon = 2,5 \dots \dots \dots (55, a)$$

Теория Charman'a приводит к результату, что для одноатомных газов  $\varepsilon = 2,5$ .

О. Е. Meyer дал для  $\varepsilon$  очень сложное выражение, которое вычислили Congau и Neugebauer; они нашли

$$\varepsilon = 1,6027 \dots \dots \dots (55, b)$$

Ниже мы увидим, к какому значению для  $\varepsilon$  привели опытные исследования. В т. I была приведена формула

$$\eta = \frac{1}{3} n m L \Omega.$$

Здесь  $n$  число молекул в единице объема,  $m$  масса одной молекулы,  $L$  средняя длина пути и  $\Omega$  средняя скорость движения. Если это выражение вставить в (54), то получается

$$k = \frac{1}{3} \varepsilon n m L \Omega c_v.$$

Если бы  $k$  и  $\varepsilon$  были точно известны, то отсюда можно было бы вычислить среднюю длину пути  $L$ .

Зависимость теплопроводности  $k$  газов от температуры  $t$  также определяется формулою (54). Для тех газов, для которых  $c_v = \text{Const.}$ , т. е.  $c_v$  от  $t$  не зависит, мы должны иметь одинаковую для  $k$  и  $\eta$  зависимость от  $t$ . Теория Clausius'a показывает, что  $\eta$  должно расти пропорционально корню из абсолютной температуры или корню из двучлена  $1 + \alpha t$ , где  $\alpha = 0,00366$ . Итак, для случая  $c_v = \text{Const.}$  мы должны иметь

$$k = k_0 \sqrt{1 + \alpha t} \dots \dots \dots (56)$$

или, если положить

$$k = k_0 (1 + \beta t) \dots \dots \dots (57)$$

то

$$\beta = 0,00183 \dots \dots \dots (58)$$

Теория Maxwell'я приводит к совсем другому результату:

$$\left. \begin{aligned} k &= k_0 (1 + \alpha t) = \frac{k_0}{273} T \\ \alpha &= 0,00365 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (58, a)$$

Отсюда следует, что для газов  $k$  должно быть пропорционально абсолютной температуре. Во всяком случае, теплопроводность газов должна расти с повышением температуры и притом быстрее для газов, для которых  $c_v$  увеличивается с температурой, чем для газов, для которых  $c_v$  от температуры не зависит. Мы увидим ниже, насколько результаты опытных исследований согласны с предсказаниями теории.

Переходим к этим исследованиям, вообще показавшим, что газы принадлежат к весьма дурным проводникам теплоты. Об этом дает ясное представление следующая сравнительная табличка коэффициентов  $k$  для некоторых тел (в *C. G. S.* единицах):

	$k$		$k$		$k$
Серебро . . . . .	1,00000	Вода . . . . .	0,00130	Водород . . . . .	0,00040
Ртуть . . . . .	0,02000	Глицерин . . . . .	0,00066	Воздух . . . . .	0,00005
Стекло . . . . .	0,00170	Алкоголь . . . . .	0,00049	Пары <i>Hg</i> } (203°)	0,000018
Фланель . . . . .	0,00004	Эфир . . . . .	0,00040		

Итак, воздух проводит в 20000 раз хуже серебра, в 400 раз хуже ртути и в 26 раз хуже воды. Этим объясняется дурная проводимость слоистых веществ, каковы меха, материя, идущая на изготовление одежды, перья и т. под. Опыт, доказывающий неодинаковую теплопроводность различных газов, был сделан Andrews'ом, показавшим, что платиновая проволока сильнее накаливается от действия электрического тока, когда она находится в кислороде, азоте и углекислом газе, чем когда она находится в водороде. Grove видоизменил этот опыт следующим образом. Ток одной и той же батареи последовательно проходит через две одинаковые платиновые проволоки, находящиеся в за-

Рис. 99.

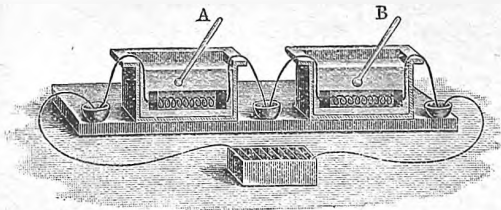
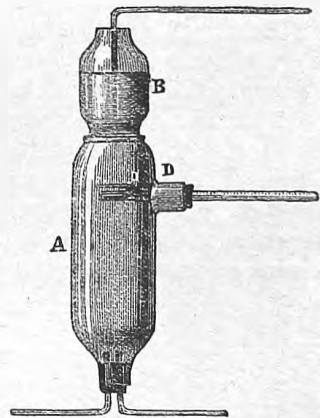


Рис. 100.



крытых стеклянных цилиндрах, погруженных в воду, налитую в сосуды *A* и *B* (рис. 99). Термометры указывают изменение температуры воды. В одной из трубок находится водород, в другой углекислота, кислород или азот. Оказывается, что если обозначить через 1 нагревание воды, в которой находится трубка с водородом, то нагревание воды, содержащей трубку с одним из названных трех газов, равняется соответственно 1,90—2,10 и 2,26. При этом проволока в азоте ярко накаливалась, а проволока в водороде оставалась темною. Это явление объясняется тем, что водород,

обладая большою теплопроводностью, быстро охлаждает проволоку, не давая ей накалиться. Вследствие этого ее сопротивление не настолько возрастает, как сопротивление другой проволоки, а потому в ней (см. т. IV) не столько выделяется тепла, как в последней.

Magnus сравнивал по двум способам теплопроводность газов.

Один из них будет понятен из рассмотрения рис. 100, представляющего главную часть его прибора. В стеклянный сосуд *A* входят снизу две трубки, служащие для наполнения его различными газами. Сбоку вставлен термометр, над резервуаром которого помещен щит из пробки или из двух медных пластинок, находящихся на расстоянии 1 мм. друг от друга. Сосуд *B* наполнен кипящей водой, в которую впускается непрерывная струя пара для поддержания кипения. Весь прибор помещен внутри большого стеклянного сосуда, окруженного водою при 15°. Оказалось, что через некоторое время термометр достигает стационарного теплового состояния, при чем наибольшее нагревание наблюдается в водороде.

Nusselt, см. стр. 325, исследовал также изоляционное влияние слоев воздуха, пользуясь выводами современной теории лучеиспускания (т. II). Он дает формулы для вычисления этого влияния и путем опытов с двумя различными приборами, определяет роль температуры, толщины слоя и материала стенок, ограничивающих слой.

Рассмотрим теперь употребляемые ныне точные методы определения  $k$  для газов, а именно: Stefan'a или Kundt-Warburg'a, Christiansen'a и Schleiermacher'a. Первый был разработан особенно Winkelmann'ом.

Метод Christiansen'a трех медных пластинок уже был нами рассмотрен выше при изучении теплопроводности твердых и жидких тел. Метод Stefan'a состоит в следующем: промежуток между двумя цилиндрами наполнялся испытуемым газом; внешний цилиндр погружался в воду при 0°; внутренний служил воздушным термометром. Ширина  $\delta$  промежутка между двумя цилиндрами равнялась 2,346 мм. Предполагалось, что температура, указываемая воздушным термометром, в каждый данный момент равна температуре  $t$  внутреннего цилиндра. Если  $P$  вес,  $c$  теплоемкость материала внутреннего цилиндра,  $\tau$  время и  $s$  среднее из поверхностей двух цилиндров, то, очевидно,  $ks \frac{t}{\delta} d\tau = -Pcdt$ , ибо внешний цилиндр находится при 0°. Отсюда

$$t = t_0 e^{-\alpha\tau}, \quad \alpha = \frac{sk}{Pc\delta}.$$

Определяя  $t$  для различных  $\tau$ , можно было определить численное значение  $\alpha$ , а затем и абсолютное значение коэффициента  $k$ . Опыты с воздухом при 760 мм. и при 428 мм. дали одинаковое значение для  $k$ . Среднее из всех наблюдений дает для воздуха  $k = 0,0000558$  C. G. S.

Stefan приписывал весь переход тепла от одного цилиндра к другому теплопроводности газа, между тем как часть теплоты несомненно переходила в форме лучистой энергии. Planck определил по тому же

способу  $k$  для некоторых газов; он нашел следующие числа (для воздуха  $k = 1$ ):

	$NO$	$N$	$NH_3$	Светильн. газ
$k = 0,95$		0,993	0,917	2,67

Почти одновременно со Stefan'ом производили свои исследования Kundt и Warburg. Их прибор состоял из стеклянного полого шара (радиус 2,972 см.), в центре которого помещался резервуар термометра. Шар можно было наполнить желаемым газом, а также выкачать газ до весьма высокой степени разрежения, нагревая его до  $200^\circ$  и действуя в то же время ртутным насосом. Предварительно нагретый прибор помещался в смесь воды и льда, и наблюдалось охлаждение термометра, происходившее вследствие теплопроводности, конвекции и лучеиспускания. Чтобы отделить эти три части друг от друга, Kundt и Warburg поступали так. Конвекция зависит от упругости  $p$  газа, уменьшаясь вместе с  $p$ , между тем как теплопроводность и лучеиспускание от  $p$  не зависят. При больших  $p$  замечается, что скорость  $v$  охлаждения уменьшается с уменьшением  $p$ ; но затем оказывается, что  $v$  перестает зависеть от  $p$  между некоторыми пределами  $p_1$  и  $p_2$ . Очевидно, что в этих пределах конвекция уже никакой роли не играет, так что действуют только теплопроводность и лучеиспускание. Пределы  $p_1$  и  $p_2$  зависят от рода газа и от размеров прибора. Чтобы отделить лучеиспускание, они довели газ до весьма высокой степени разрежения, при которой влияние теплопроводности исчезало, и скорость охлаждения делалась независимой от газа, который находился вшаре, и, что главное, от размеров последнего. Для раз'яснения приводим некоторые числа. Число  $\tau$  секунд, потребных для охлаждения термометра от  $59^\circ,3$  до  $19^\circ,6$ , имело следующие значения:

А. Водород	Давление	Прибор I	Прибор II
	760 мм.	60 сек.	25 сек.
	154 "	66 "	25 "
	8,8 "	68 "	30 "
В. Воздух	760 мм.	171 сек.	114 сек.
	148 "	234 "	114 "
	9,5 "	270 "	116 "
	0,5 "	280 "	154 "

С. Крайнее достижимое разрежение.

Газ	Прибор I	Прибор II
Водород . . . . .	586 сек.	578 сек.
Воздух . . . . .	576 "	576 "
Углекисл. газ . . . . .	588 "	578 "

В оба прибора, различавшиеся размерами, вставлялся один и тот же термометр. Таким образом, можно было узнать, какая часть охлаждения вызывается лучеиспусканием и определить скорость охлаждения, вызванную одною теплопроводностью. Зная эту скорость и теплоемкость



охлаждающегося тела, можно определить количество тепла  $q$ , теряемое этим телом, а затем и коэффициент  $k$ , который Kundt и Warburg приняли за функцию температуры вида  $k = k_0(1 + \beta t)$ . Graetz вывел из опытов Kundt'a и Warburg'a следующие числа:

Воздух  $k = 0,0000492$  C. G. S. Водород  $k = 0,0003198$  C. G. S.

Углекисл. газ  $k = 0,0000290$  C. G. S.

Winkelmann произвел весьма большое число исследований, изложенных в длинном ряде мемуаров. Совершенствуя свои способы, он получал отличавшиеся одно от другого числовые значения для  $k$  и также для  $\beta$ . Заметим, что последние из его работ дали:

(1893 г.) $k = 0,00005684$	} Воздух	(1891 г.) $k = 0,0003829$	} Водород
(1891 г.) $\beta = 0,00190$		,, $\beta = 0,00175$	
(1891 г.) $k = 0,0000322$		} Углекисл. газ	
$\beta = 0,00401$			

Не вдаваясь в подробное описание опытов Winkelmann'a ограничиваемся кратким их обзором. Первые наблюдения он производил по способу Stefan'a, стараясь, однако, исключить влияние лучеиспускания. Он достиг этого, меняя толщину  $\delta$  газового слоя, заключенного между двумя цилиндрами; ясно, что лучеиспускание от  $\delta$  не зависит. Эти опыты дали для воздуха  $k = 0,0000525$  и  $\beta = 0,00277$ . Для других газов и паров он нашел весьма большие  $\beta$ , как видно из следующей таблички:

Газы:	$\beta$	Пары:	$\beta$
$C_2H_4$	0,005751	$H_2O$	0,004388
$N_2O$	0,004149	Алкоголь	0,006147
$NH_3$	0,005128	Эфир	0,007012
$CO_2$	0,004970	$CS_2$	0,005717.

Позднейшие определения по способу Kundt'a и Warburg'a, а также по способу Christiansen'a (см. выше) дали для воздуха  $\beta = 0,00208$  и  $\beta = 0,00206$ . Чтобы определить  $\beta$ , Winkelmann наблюдал сперва охлаждение прибора от  $18^\circ$  до  $8^\circ$ , погружая его в смесь воды и льда, а затем охлаждение от  $117^\circ$  до  $107^\circ$ , погружая прибор, нагретый до  $125^\circ$ , в кипящую воду. В дальнейших работах он многократно менял форму и материал прибора. В последней своей работе (1893) он пользовался металлическими шаровидными сосудами, производя определения по несколько измененному методу Stefan'a.

Christiansen нашел по своему способу для воздуха  $\beta = 0,00153$ .

Метод Schleiermacher'a заключается в следующем: платиновая проволока, которая в позднейших опытах была заменена проволокою из никкеля, длиною в 320 мм. и толщиной в 0,4 мм., натянута вдоль оси стеклянной трубки; эту трубку можно было наполнить испытуемым газом и выкачать из нее газ до весьма высокой степени разрежения. Трубка погружена в воду, температура которой известна. Через проволоку про-

пускается электрический ток известной силы  $i$ . Сопротивление  $\omega$  проволоки измерялось, и когда оно переставало меняться, то это указывало на достижение стационарного состояния; когда  $\omega$  известно, то известна и температура  $t$  проволоки и количество  $q$  тепла, которое она отдает в единицу времени. Если  $i$  выражено в амперах,  $\omega$  в омах, то  $q = 0,24 i^2 \omega$  мал. калорий. Конвекция была устранена, как в способе Kundt'a и Warburg'a, достижением необходимого разрежения. Влияние лучеиспускания определялось также по способу Kundt'a и Warburg'a наблюдениями при крайней степени разрежения газа в трубке; при этом определялась сила тока  $i_0$ , при которой  $\omega$ , а след., и  $t$  имеют прежнее значение. Тогда  $q_0 = 0,24 i_0^2 \omega$  мал. кал. передаются лучеиспусканием, а след.,

$$Q = q - q_0 = 0,24 (i^2 - i_0^2) \omega \text{ мал. кал.}$$

переходят в одну секунду от проволоки к стенкам трубки вследствие теплопроводности газа. Формула (49), стр. 308, в которой  $l$  длина,  $r_1$  радиус сечения проволоки,  $r_2$  радиус сечения трубки,  $t - t_2 = t$ , дает для искомого  $k$ :

$$k = \frac{Q}{2\pi l t} \lg \frac{r_2}{r_1} \dots \dots \dots (59)$$

Schleiermacher нашел при 0°:

Воздух	$H_2$	$CO_2$
$k_0 = 0,0000556$	0,000407	0,0000325 C. G. S.
$\beta = 0,00281$	0,00275	0,00548

Для паров ртути при 203°:

$$k = 0,0000185 \text{ C. G. S.} \qquad \beta = 0,0074.$$

Чтобы определить  $\beta$  для воздуха,  $H_2$  и  $CO_2$ , Schleiermacher погружал трубку сперва в смесь воды и льда, а потом в кипящую воду;  $t$  в (59) обозначает во втором случае избыток температуры проволоки над температурой трубки. Из числа исследований, не относящихся к последнему времени, упомянем следующие: Graetz пользовался способом Kundt'a и Warburg'a, наблюдая охлаждение прибора выше 0° и выше 100°. Он находит:

Воздух	$H_2$	$CO_2$
$k_0 = 0,0000484$	0,000319	0,0000309
$\beta = 0,00183$	0,0016	0,0022.

Eichhorn находит по способу Winkelmann'a, полагая, что для воздуха и для водорода  $\beta$  одинаковое:

Воздух и водород	$CO_2$	$C_2H_4$
$\beta = 0,00199$	0,00367	0,00445.

Noefker определил  $k$  для паров различных органических соединений, принимая для воздуха  $k = 1$ . Egon Müller (1896) подверг методы

Kundt'a и Warburg'a и Winkelmann'a экспериментальному и критическому исследованию и указал на некоторые их недостатки.

Todd (1909) поместил испытуемый газ между двумя горизонтальными металлическими пластинками, соединенными бумажным кольцом. Верхняя поддерживалась при  $100^\circ$ , нижняя составляла стенку калориметра, через который непрерывно протекала вода; определялась ее температура при втекании и при вытекании из калориметра. Меняя расстояние пластинок, можно было исключить влияние лучеиспускания. При средней температуре  $55^\circ$  получены следующие числа:

	Воздух	$CO_2$	$O_2$	$N_2$	$NO$	$NO_2$
$k \cdot 10^4 =$	0,571	0,411	0,593	0,569	0,539	0,888.

Рассмотрим ряд работ, главную цель которых составляла проверка двух законов, выраженных формулами (54) и (56) — (58). Первая из этих формул такова:

$$k = \epsilon \eta c_v \dots \dots \dots (60)$$

Как мы видели, теоретические исследования привели к следующим значениям для  $\epsilon$ :

Clausius . . . . .	$\epsilon = 1,25$
Maxwell-Boltzmann . . . . .	$\epsilon = 2,5$
О. Е. Meyer . . . . .	$\epsilon = 1,6027$

Egon Müller (1901), Mehliis (1902) и Schwarze (1902—3) определяли величину  $\epsilon$  для воздуха, аргона и гелия. Egon Müller исследовал теплопроводность воздуха по способу Kundt-Warburg'a при  $0^\circ$  и при  $100^\circ$  (см. ниже). Он получил для  $\epsilon$  следующие значения:

$0^\circ$ . . . . .	$\epsilon = 1,94$
$100^\circ$ . . . . .	$\epsilon = 1,82$

след., ближе всего к теоретическому значению, найденному О. Е. Meyer'ом. Разница между теоретическим значением и наблюдаемым не может быть объяснена ошибками наблюдения. Mehliis (1902) исследовал аргон по способу Winkelmann'a и нашел при  $0^\circ$  значение  $k = 0,000038$ . Schultze (1901) нашел для аргона  $\eta = 0,0002104$ , а Dittenberger (1897)  $c_p = 0,1233$ . Так как для аргона  $c_p : c_v = 1,667$ , то получается

$$\epsilon = 2,442.$$

Одновременно с Mehliis'ом Schwarze исследовал воздух, аргон и гелий по способу Schleiermacher'a. Он нашел для воздуха  $k = 0,0000569$ . Для аргона  $k = 0,00003894$ , а отсюда, как выше,

$$\epsilon = 2,501.$$

В высшей степени замечательно такое согласие результатов, полученных для аргона по двум совершенно различным способам

Mehlis'ом и Schwarze. Но еще замечательнее, что для гелия Schwarze нашел при 0°

$$k = 0,0003386$$

$$\varepsilon = 2,49.$$

Для аргона и гелия получаются, таким образом, одинаковые значения и притом такие, которые вполне согласуются с теориями Maxwell-Boltzmann'a и Charman'a.

Любопытно, что теплопроводность гелия, как и водорода, примерно в 10 раз больше теплопроводности других газов.

Vannawitz (1915) исследовал неон и нашел  $k = 0,0001091$ . Формула  $c_v (\gamma - 1) = R : m$ , где  $\gamma = c_p : c_v = 1,67$ ,  $R$  газовая постоянная,  $m$  молекулярный вес, дает  $c_v = 0,1474$ . Отсюда получается  $\varepsilon = 2,501$ .

Итак, очевидно, что для одноатомных газов согласно теории Charman'a  $\varepsilon = 2,5$ .

К совершенно иным результатам приводят новые работы над многоатомными газами. Ziegler (1904) исследовал метан ( $CH_4$ ) и этан ( $C_2H_6$ ) по методу Schleiermacher'a; он получил следующие числа:

	$k$	$\varepsilon$
метан . . . . .	0,0000746	1,593
этан . . . . .	0,0000496	1,946

Значения  $\varepsilon$  неодинаковы и число, получившееся для метана, лишь случайно близко к числу О. Е. Meyer'a. В 1906 году появилась работа Р. Günther'a, который исследовал кислород, азот и водород также по методу Schleiermacher'a. Он получил следующие результаты:

	$O_2$	$N_2$	$H_2$
$k (0^\circ)$	0,0000578	0,0000569	0,000387
$\varepsilon$	1,921	1,959	1,907.

Eucken (1911, 1913) воспользовался несколько измененным способом Schleiermacher'a, исследуя  $He$ ,  $Ar$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  и воздух при низких температурах, а именно, между  $+100^\circ$  и  $-190^\circ$ . При  $0^\circ$  Eucken находит:

	$He$	$Ar$	$H_2$	$N_2$	$O_2$	воздух	$CO_2$
$k \cdot 10^7$	3340	388	3960	568	570	566	332
$\varepsilon =$	2,365	2,460	1,909	1,918	1,915	1,905	1,583.

Числа Eucken'a и Günther'a показывают, что для двуатомных газов  $\varepsilon$ , повидимому, близко к 1,9. Теория Knudsen'a приводит к результату, что в передаче теплоты участвуют, кроме энергии поступательного движения, также 0,75 энергии внутренней; но Eucken находит, что надо взять 0,4, чтобы получить число  $\varepsilon = 1,9$  для двуатомных газов. В основной формуле (54) следует вместо  $c_v$  подставить

$$c_v' = \left\{ \frac{3}{2} R + 0,4 \left( C_v - \frac{3}{2} R \right) \right\} \frac{c_v}{C_v}.$$

Для одноатомных газов получается  $\varepsilon = 2,5$ , для двуатомных  $\varepsilon = 1,9$ , для  $CO_2$  ( $C_v = 6,6$  при  $0^\circ$ )  $\varepsilon = 1,68$ , вместо наблюдаемого 1,58. Далее, Еускен определяет зависимость величин  $k$  и  $\varepsilon c_v$  от температуры. Приводим результаты; для  $T = 273^\circ$  принято  $k = 1$  и  $\varepsilon c_v = 1$ .

$T$	Гелий		Аргон		Водород		Азот	
	$k$	$\varepsilon c_v$	$k$	$\varepsilon c_v$	$k$	$\varepsilon c_v$	$k$	$\varepsilon c_v$
$373^\circ$	1,193	0,961	1,311	1,008	1,262	1,013	1,264	0,996
$194^\circ,6$	0,788	0,983	0,790	1,007	0,774	0,976	0,758	1,003
$90^\circ,6$	0,436	0,915	0,366	1,040	0,342	0,746	0,322	1,031
	( $30^\circ,3$ )				( $82^\circ,5$ )		( $81^\circ,6$ )	
			Кислород		$CO_2$			
	$T$		$k$	$\varepsilon c_v$	$k$	$\varepsilon c_v$		
	$373^\circ$		1,303	1,006	1,495	1,109		
	$194^\circ,6$		0,754	—	0,659	—		
	$81^\circ,6$		0,302	—				

С понижением температуры,  $k$  уменьшается. Величина  $\varepsilon c_v$  мало зависит от температуры. Исключение для водорода Еускен объясняет предположением, что  $c_v$  с понижением температуры уменьшается; он сам дал впоследствии блестящее подтверждение этой мысли (стр. 250). Повидимому,  $\varepsilon$  от температуры не зависит.

Во второй работе (1913) Еускен дает результаты исследования  $He$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_6$ ; в этой работе участвовали Н. Vogel и Е. Moser. Для  $He$  и  $H_2$  Еускен дошел до  $20^\circ K$ ; для  $k$  получены такие числа:

Гелий		Водород	
$T$	$k \cdot 10^7$	$T$	$k \cdot 10^7$
$273^\circ$	3365	$273^\circ$	3980
$81^\circ,4$	1484	$81^\circ,6$	1324
$20^\circ,9$	518	$20^\circ,7$	318.

Теплопроводность гелия уменьшилась в 6,5, водорода — в 12,5 раз. Для  $CO$  и  $NO$  получается при  $0^\circ$ , как следовало ожидать,  $\varepsilon = 1,90$ ; для  $Cl_2$   $\varepsilon = 1,84$ . Для других газов и паров  $\varepsilon$  колеблется примерно между 1,5 и 1,7; для  $NH_3$   $\varepsilon = 1,429$ , для  $CH_4$   $\varepsilon = 1,715$ . Еускен дает числа для  $\varepsilon$  при низких температурах; приводим числа для  $He$  и  $H_2$ :

Гелий		Водород	
$T$	$\varepsilon$	$T$	$\varepsilon$
$273^\circ$	2,4	$273^\circ$	1,93
$81^\circ,5$	2,23	$194^\circ,6$	2,09
$21^\circ$	2,02	$81^\circ,5$	2,25
		$21^\circ$	2,37

Повидимому,  $\varepsilon$  для  $H_2$  приближается к числу 2,5, относящемуся к одноатомным газам. Присаждение  $\varepsilon c_v$  уменьшается с понижением температуры у всех веществ, кроме аргона. Мы видели, что запас энергии газа может состоять из трех частей, соответствующих поступательному и вра-

щательному движениям молекул и колебаниям атомов. Еускен подробно разбирает вопрос о роли этих трех частей энергии в явлении передачи тепла и в образовании величины  $\epsilon$ , состоящей, соответственно, из трех частей  $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$ . Он полагает, что  $\epsilon_1 = 2,5$ ,  $\epsilon_2 = 1$ ,  $\epsilon_3$  в среднем 1,5. Вычисленные в различных случаях значения  $\epsilon$ , в общем, согласуются с наблюдаемыми.

Pollock (1916) указывает на связь между  $\epsilon$  и  $\gamma = c_p : c_v$  и выводит из чисел Еускен'а, что

$$\epsilon = \frac{7,32(\gamma - 1)}{\gamma^{1,3}}$$

Большой интерес представляет вопрос о величине  $k$  для крайне разреженных газов, когда закон независимости  $k$  от давления  $p$  должен перестать действовать. По теории, которую развил Smoluchowski,  $k$  должно, при очень малом  $p$ , меняться пропорционально  $p$ . Этот результат подтвердили Soddy и Berry (1910) для ряда газов при  $p < 0,08$  мм. При  $p > 1,5$  мм. (для  $H_2$  и  $He$  20 мм.)  $k$  делается независимым от  $p$ . Ту же пропорциональность величины  $k$  давлению  $p$  нашел Trowbridge (1913).

Заметим, что вышеприведенные три теоретические значения для  $\epsilon$  (Clausius'а, Maxwell-Boltzmann'а и О. Е. Meyer'а) были выведены в предположении, что как энергия распространяющегося движения, так и интрамолекулярная энергия распространяются с одинаковой скоростью. Иная теория, развитая также Maxwell'ом и Boltzmann'ом, предполагает, что интрамолекулярная энергия не принимает участия в теплопроводности; эта теория приводит к формуле

$$\epsilon = \frac{15}{4} \left( \frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \dots \dots \dots (60, a)$$

Она дает для различных газов различные значения  $\epsilon$ . Для одноатомных газов  $\frac{c_p}{c_v} = 1,666$  и  $\epsilon = 2,5$ ; для двуатомных газов, для которых приблизительно  $c_p : c_v = 1,4$ , получается  $\epsilon = 1,5$ . Последнее число, однако, не совпадает с величинами  $\epsilon$ , найденными для  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$ .

Второй из упомянутых законов относится к зависимости теплопроводности от температуры. По теории Clausius'а,

$$k = k_0 \sqrt{1 + \alpha t} = \frac{k_0}{273} T^{1/2} = k_0 (1 + \beta t) \dots \dots \dots (61)$$

$$\beta = 0,00183 \dots \dots \dots (62)$$

тогда как теория Maxwell'а дает

$$k = k_0 (1 + \alpha t) = \frac{k_0}{273} T \dots \dots \dots (63)$$

$$\beta = \alpha = 0,00365 \dots \dots \dots (64)$$

Выше мы привели значения для  $\beta$ , данные различными учеными. Для воздуха

Winkelmann (1891) нашел . . . . .	0,00190
Christiansen . . . . .	0,00153
Schleiermacher . . . . .	0,00281
Graetz . . . . .	0,00183
Eichhorn . . . . .	0,00199

Почти все эти числа приближаются к теоретическому  $\beta = 0,00183$ . То же самое относится к  $\beta$  для паров ртути (Schleiermacher) и для водорода (Graetz, Winkelmann и Eichhorn). Для других газов для  $\beta$  были найдены большие значения, которые скорее говорили в пользу теории Maxwell'a. Новейшие исследования привели к важным результатам также и в отношении второго закона. Eckerlein (1900) определял по способу Winkelmann'a  $k$  и  $\beta$  для низких температурах (между  $0^\circ$  и  $-150^\circ$ ). Результаты его наблюдений видны из следующей таблицы.

	$k$					$\beta$
	$0^\circ$	$-50^\circ$	$-59^\circ$	$-73^\circ$	$-150^\circ$	
Воздух . . .	0,00004677	—	0,00003678	—	0,00002146	0,00362
Водород . .	0,0003186	—	0,00002393	—	0,0001175	0,00422
Углекисл. .	0,00003434	0,00002824	—	0,00002546	—	0,00352

Итак, при этих низких температурах три рассматриваемых газа следуют закону Maxwell'a, а не Clausius'a. При более высоких температурах, повидимому, оба закона неприменимы. Comran нашел для воздуха  $\beta = 0,00130$ . Egon Müller (1901) дает число  $\beta = 0,00196$ . Он находит, что для воздуха  $k$  растет пропорционально 0,57-ой степени абсолютной температуры. Bannawitz нашел для неона  $\beta = 0,00259$ .

По формуле (60)  $k$  и  $\eta$  должны зависеть в одинаковой степени от  $t$ , если  $c_p$  можно считать постоянным. Зависимость  $\eta$  от  $t$  была рассмотрена в томе I. Все там изложенное может служить к выяснению только что приведенных результатов. По Egon Müller'у,  $k$  возрастает с температурой несколько медленнее, чем  $\eta$ .

Наша показал, что лучи Roentgen'a не влияют на теплопроводность воздуха.

Г-жа Васильева исследовала теоретически и экспериментально теплопроводность газовых смесей. Она показала теоретически, что  $k$  не может быть вычислено по правилу смешения, если известны  $k_1$  и  $k_2$  для составных частей. Пусть  $p_1$  и  $p_2$  парциальные давления этих частей, тогда

$$k = \frac{p_1 k_1}{p_1 + A p_2} + \frac{p_2 k_2}{p_2 + B p_1} \dots \dots \dots (64, a)$$

Здесь  $A$  и  $B$  две постоянные, зависящие только от рода двух газов, но независимые от процентного их содержания в смеси. Теория дает вы-

ражения:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sigma}{s_1} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \\ B &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\sigma}{s_2} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (64, b)$$

Здесь  $m_1$  и  $m_2$  массы одной молекулы газов;  $s_1$  и  $s_2$  средние диаметры молекул;  $\sigma = \frac{1}{2} (s_1 + s_2)$ . Для смеси кислорода ( $m_2$ ) и водорода ( $m_1 = \frac{1}{16} m_2$ ), г-жа Васильева вычисляет, пользуясь числами для коэффициентов внутреннего трения этих газов, величины  $A = 0,999$  и  $B = 2,211$ . Отсюда следует, что  $k$  меньше числа, вычисляемого по правилу смешения ( $A = B = 1$ ). Этот результат был подтвержден измерениями (по способу Winkelmann'a), произведенными над 11 смесями кислорода и водорода. Однако, опыты дали числа, которые оказались еще меньше вычисленных по формулам (64,а) и (64,б). Чтобы согласовать формулу (64,а) с результатами опытов, пришлось бы принять  $A = 1,379$  и  $B = 3,064$ , т. е. помножить числа, полученные на основании формул (64,б), на 1,38. Г-жа Васильева показала, каким образом это отступление может быть объяснено теоретически.

Опытное исследование  $k$  для смесей ( $Ar, He$ ) произвел Wachsmuth (1908).

Весьма интересен вопрос о теплопроводности газов, находящихся в состоянии диссоциации. Nernst (1904) теоретически вывел следующую формулу, относящуюся, например, к случаю диссоциации  $N_2O_4 = 2 NO_2$ ,

$$k = k_0 + \frac{DP}{T} \left( 1 + \frac{Q}{RT} \right)^2 \frac{\alpha - \alpha^2}{1 + \alpha} \dots \dots \dots (64, c)$$

Здесь  $k$  относится к газу, в котором имеет место диссоциация,  $k_0$  — к случаю полного отсутствия диссоциации,  $D$  есть коэффициент диффузии  $N_2O_4$  относительно  $NO_2$ ,  $P$  — давление,  $T$  — абсолютная температура,  $Q$  — теплота диссоциации,  $R$  — газовая константа,  $\alpha$  — степень диссоциации при  $P = 1$  атмосфере. Nernst проверил свою формулу, пользуясь наблюдениями Magnanini, который для теплопроводности диссоциированной  $N_2O_4$  нашел необыкновенно высокую величину; совпадение оказалось достаточно хорошим. Позже исследования Feliciani относительно теплопроводности  $N_2O_4$  (1904) и  $PCl_4$  (1905) привели к весьма запутанным результатам, не объяснимым теорией Nernst'a.

§ 9. Температурный скачок на границе двух тел. Весьма интересным и важным является вопрос о том, представляет ли собой температура непрерывную функцию на границе двух тел по направлению нормали к поверхности, или же на границе происходит внезапный скачок температуры. Poisson допускает возможность разрыва и дополняет формулу (18,а) стр. 298, представляя ее в виде:

$$k_1 \frac{dt_1}{dx} = k_2 \frac{dt_2}{dx} = q (\bar{t}_1 - \bar{t}_2) \dots \dots \dots (65)$$



где  $\bar{t}_1$  и  $\bar{t}_2$  значения  $t_1$  и  $t_2$  у поверхности,  $q$  — постоянная. Если положить

$$\frac{k_1}{q} = \gamma \quad \dots \dots \dots (66)$$

то  $\gamma$ , как сейчас будет видно, величина линейная (размера  $L$ ); ее можно бы назвать коэффициентом температурного скачка. Если скачка нет, т. е.  $t_1 = t_2$ , то  $q = \infty$  и  $\gamma = 0$ . Во всяком случае скачек может иметь место только тогда, когда существует перпендикулярный к поверхности тепловой поток, так как отсутствием такого потока, во всяком случае, исключается возможность скачка.

Было сделано много попыток доказать существование температурного скачка между твердыми или жидкими телами. Despretz (1871) исследовал при помощи ряда горизонтальных термометров теплопроводность подогреваемого сверху столба, состоявшего из воды и нитроглицерина. Он нашел на пограничной поверхности температурный скачек в  $2^\circ - 3^\circ$ ; на границе меди и цинка скачек в  $1^\circ,47$ . G. Wiedemann исследовал ряд металлов и нашел, что на поверхности соприкосновения двух металлов не происходит скачка, если соприкосновение металлов полное. К тому же результату пришел Angstrom (1861).

На стр. 321 мы видели, что между температурами поверхности твердого тела и жидкой струи, омывающей эту поверхность, может существовать значительная разница; эта разница вполне объясняется существованием неподвижной жидкой пленки, которая образуется у поверхности твердого тела. Роговский (1903) заключил из своих опытов о существовании действительного температурного скачка. Он натянул вдоль оси трубки проволоку, нагреваемую электрическим током; по трубке протекала струя воды. Он нашел, что разница между температурой проволоки и воды могла доходить до  $24^\circ$ . Эту разницу, по его мнению, нельзя объяснить существованием около проволоки водяной пленки.

Коловрат-Червинский (1908) изучал вопрос о температурном скачке на границе двух жидкостей. Его прибор, построенный по моим указаниям, состоял из стеклянного цилиндра, в который наливались испытуемые жидкости, одна поверх другой. Этот цилиндр окружен вторым, более широким, содержащим те же жидкости, налитые до тех же уровней, и образующие охранное кольцо. Дно цилиндров образовала круглая латунная коробка, через которую протекала вода; крышкой служила подобная же коробка, наполненная маслом и нагреваемая электрическим током. Температуры в двух точках, недалеко от поверхности раздела, одна выше, другая ниже ее, измерялись термоэлементами, которые могли быть перемещаемы в вертикальном направлении, при чем их расстояния от поверхности раздела измерялись окулярным микрометром зрительной трубы катетометра. Через 4—5 часов после начала пропускания струи воды и электрического тока устанавливалось стационарное тепловое состояние. Оказалось, что на границе раздела между ртутью и водою не существует температурного скачка, превышающего погрешности опыта, т. е.  $0,05^\circ$ . В системе вода-вазелиновое масло

оказался слой масла, толщиной в 1 мм., прилегающий к воде, в котором падение температуры было больше, чем в масле; и в этом случае никакого скачка не замечалось. Промежуточный слой, вероятно, состоял из некоторого рода эмульсии воды в масле.

Действительный температурный скачек имеет место у поверхности твердого тела, окруженного сильно разреженным газом, когда между телом и газом происходит обмен теплоты. Происхождение этого скачка следующее: если, напр., тело теплее, чем газ, то молекулы, отскакивающие от поверхности тела, имеют температуру, не превышающую температуры тела, тогда как молекулы, притекающие к телу из газа, обладают более низкой температурой. Отсюда следует, что температура пограничного газового слоя ниже температуры поверхности тела. Пусть  $k$  и  $l$  относятся к твердому телу; пусть  $n$  направление нормали к поверхности,  $\theta$  скачек температуры; (65) и (66) дают

$$\gamma \frac{dt}{dn} = \theta.$$

Итак,  $\gamma$  равняется толщине ( $dn$ ) такого поверхностного слоя твердого тела, внутри которого изменение температуры ( $dt$ ) равно температурному скачку.

Smoluchowski (1898) и Gehecke (1900) опытным путем определяли величину  $\gamma$ . Положим,

$$\gamma = cL \dots \dots \dots (67)$$

где  $L$  средняя длина пути газовой молекулы (т. I). Smoluchowski нашел:

для воздуха . . . .  $\gamma = 1,70 L = 0,0000171 \text{ см. } \frac{760}{p}$   
 для водорода . . . .  $\gamma = 6,96 L = 0,000129 \text{ см. } \frac{760}{p}$ .

Здесь  $p$  обозначает давление газа в миллиметрах ртутного столба. Подобные значения получил Gehecke, а именно:

для воздуха . . . .  $\gamma = 1,83 L$   
 для водорода . . . .  $\gamma = 5,70 L$ .

Smoluchowski рассматривал вопрос о температурном скачке на основании кинетической теории газов и получил следующий результат. Пусть  $\beta$  та часть молекул, которые встречают поверхность твердого тела, ею „поглощаются“ и затем рассеиваются равномерно во все стороны со скоростью, соответствующей температуре тела; другая часть  $1-\beta$  отражается равномерно и без изменения скорости. Теория Clausius'a (т. I) дает

$$\gamma = \left\{ 0,70 + \frac{4\beta}{3(1-\beta)} \right\} L;$$

по теории Maxwell'a получается

$$\gamma = \frac{15}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{2\beta}{1-\beta} \right\} L.$$

Smoluchowski показал, что существование температурного скачка обнаруживается и в более ранних работах Winkelmann'a, Kundt'a и Warburg'a, Bruch'a и Schleiermacher'a.

Лазарев (1910) весьма тщательно исследовал распределение температур в слое разреженного газа, соприкасающегося с твердым телом; он исследовал воздух, углекислый газ и водород. Он нашел, что  $\beta$  в значительной степени зависит от давления газа и что адсорбция газа у поверхности тела (т. I) должна играть большую роль, так как образуется слой газа с переменною величиною теплопроводности.

Леонтьев (1913) нашел, что при низких температурах сильная адсорбция (т. I) газа уменьшает величину температурного скачка. Начиная от определенной температуры, все очень разреженные газы слабо адсорбируются, вследствие чего возникает сравнительно большой температурный скачек.

Knudsen (1911) дал новую теорию молекулярной теплопроводности газов, в которой он ввел понятие о коэффициенте аккомодации  $a$ . Эта величина равна

$$\alpha = \frac{t_1 - t_2}{t_1 - t_2'} \dots \dots \dots (68)$$

где  $t_1$  температура группы молекул, приближающихся к твердой стене,  $t_2$  температура удаляющихся от стены, и  $t_2'$  температура самой стены. Величины  $c$  и  $a$  формул (67) и (68) связаны равенством

$$c = k \frac{2 - a}{2a} \dots \dots \dots (69)$$

где  $k$  для всех газов имеет, повидимому, значение, близкое к 1,9.

Теорию температурного скачка развивали далее Smoluchowski (1911), Volza, Vorn и Kármán (1913), Тимирязев (1914) и Baule (1914). Из них Тимирязев и Baule указали на связь между коэффициентом температурного скачка и коэффициентом скольжения.

## ЛИТЕРАТУРА.

### Теория теплопроводности.

#### К §§ 2 и 3.

- Fourier.* Théorie analytique de la chaleur. Paris 1822 (нем. перев. Weinstein'a 1884). Mémoires de l'Académie des sciences. T. IV и V, 1812.
- Poisson.* Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1835.
- Kirchhoff.* Vorlesungen über die Theorie der Wärme. Leipzig 1894. Сrp. 1—51.
- Lamé.* Leçons sur la théorie analytique de la chaleur. Paris 1861.
- Dronke.* Einleitung in die analytische Theorie der Wärmeverbreitung. Leipzig 1882.
- Poincaré.* Théorie analytique de la propagation de la chaleur. Paris 1895.
- Helmholtz.* Vorles. über die Theorie der Wärme. Leipzig 1903. P. 23—147.
- Riemann.* Partielle Differentialgleichungen, II p. 77—149. Braunschweig 1901.
- Hobson u. Diesselhorst.* Enzyklop. d. math. Wiss. 5, I p. 161—231, 1903.

## Теплопроводность твердых тел.

## К § 4.

- A. C. Понов* Ж. Р. Ф.-Х. О. 26 p. 331, 1894.  
*Ingenhous* (или *Ingen-Hausz*). Gren, Journ. de phys. 1; Journ. de phys. T. 34 p. 68. 380, 1789.  
*H. A. Гезехус*. Известия Технол. Института, 1891 и 1892. p. 413.  
*Ф. Ф. Петрушевский*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 14 p. 154, 1882.  
*Biot*. Traité de physique 4 p. 669. Paris 1816.  
*Despretz*. Ann. chim. et phys. (2) 19 p. 99, 1821; 36, 1827; Pogg. Ann. 12 p. 281, 1828; 46 p. 340, 484, 1839; C. R. 35 p. 540, 1842.  
*Langberg*. Pogg. Ann. 66 p. 1, 1845.  
*Poisson*. Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1835. § 125 p. 254.  
*G. Wiedemann* и *Franz*. Pogg. Ann. 89 p. 497, 1853; Lieb. Ann. 88 p. 191, 1853; Ann. chim. et phys. (3) 41 p. 107, 1854; Phil. Mag. (4) 7 p. 33, 1854.  
*G. Wiedemann*. Pogg. Ann. 95 p. 338, 1855; 108 p. 393, 1859; Ann. chim. et phys. (3) 58 p. 126, 1860; Phil. Mag. (4) 19 p. 243, 1860.  
*F. Kohlrausch*. Wied. Ann. 33 p. 678, 1888; Phil. Mag. (5) 25 p. 448, 1888.  
*Voigt*. Wied. Ann. 64 p. 95, 1898; Gött. Nachr. 1897. Heft 2.  
*F. A. Schulze*. Wied. Ann. (4) 9 p. 555, 1902.  
*Focke*. Wied. Ann. 67 p. 132, 1899.

## К § 5.

- Forbes*. Edinb. Trans. 23 p. 133, 1862; 24 p. 73, 1867; Proc. Edinb. Soc. 8 p. 62, 1872—1875.  
*Tait*. Trans. R. Soc. Edinb. 1880, p. 717; Phil. Mag. (5) 12 p. 147, 1881.  
*Mitchell*. Trans. R. Soc. Edinb. 1887, p. 535; 1890, p. 947; Proc. Edinb. Soc. 17 p. 300, 1889—1890.  
*Berget*. Journ. de phys. (2) 7 p. 503, 1888; 9 p. 135, 1890; C. R. 106 p. 287, 1888.  
*F. Neumann*. Ann. chim. et phys. (3) 66 p. 183, 1862; Phil. Mag. (4) 25 p. 63, 1863.  
*H. F. Weber*. Berl. Ber. 1880, p. 457.  
*Hecht*. Diss. Königsberg 1904; Wied. Ann. (4) 14 p. 1008, 1904.  
*Glage*. Diss. Königsberg, 1905; Wied. Ann. (4) 18 p. 904, 1905.  
*J. A. Angstroem*. Pogg. Ann. 114 p. 513, 1861; 118 p. 423, 1863; 123 p. 628, 1864; Phil. Mag. (4) 25 p. 130, 1863; 26 p. 161, 1864; Oefvers. af K. Akad. Forhandl. Stockholm 19 p. 21, 1862; Ann. chim. et phys. (3) 67 p. 379, 1863.  
*Dumas*. Pogg. Ann. 129 p. 272, 393, 1866.  
*H. Weber*. Pogg. Ann. 146 p. 257, 1872; Phil. Mag. (4) 44 p. 481, 1872.  
*F. Kohlrausch*. Berl. Ber. 1899, p. 711; Wied. Ann. (4) p. 145, 1900.  
*Jaeger u. Diesselhorst*. Berl. Ber. 1899, p. 719; Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. 3 p. 269—424, 1900.  
*F. A. Schulze*. Wied. Ann. 66 p. 207, 1898 Phys. Ztschr. 1911 p. 1031 Verh. d. d. phys. Ges. 1911, p. 856.  
*King*. Phys. Rev. (2) 6 p. 437, 1915.  
*Mendenhall*. См. статью Angell'a.  
*Kirchhoff* и *Hanse*mann. Wied. Ann. 9 p. 1, 1880; 13 p. 406, 1881.  
*Grüneisen*. Wied. Ann. (4) 3 p. 43, 1900; Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanst. p. 187, 1903.  
*Schauflberger*. Wied. Ann. (4) 7 p. 589, 1902.  
*L. Lorenz*. Wied. Ann. 13 p. 422, 1881.  
*Р. Ленц*. Влияние температуры на теплопроводность металлов. С.-П. 1869.  
*Chwolson*. Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 37 N° 12; Exner's Repert. 27 p. 1, 1891.  
*H. Weber*. Berl. Ber. 1880, p. 459.  
*Giebe*. Verh. d. d. phys. Ges. 5 p. 60, 1903; Diss. Berlin 1903.  
*Rietzsch*. Wied. Ann. (4) 3 p. 403, 1900.

- Holborn* и *Wien*. Ztschr. f. deutsche Ingenieure 40 p. 45, 1896.  
*Herschel* и *Lebour*. Rep. of British Assoc. 1874 (2), 1877 (2); 1878. p. 133; 1879. p. 158.  
*Tyndall*. Phil. Mag. (4) 5, 1853; 6 p. 121, 1853.  
*C. Lang*. Warmeleitung einiger Baumaterialien. 1874.  
*Andrews*. Proc. R. Soc. 40 p. 544, 1881.  
*Hopkins*. Phil. Trans. 1857, p. 805.  
*Less*. Pogg. Ann., Ergbd. 8 p. 517, 1878.  
*Lees*. Phil. Trans. 183 A p. 481, 1892; Proc. R. Soc. 50 p. 421, 1892; 74 p. 337, 1940.  
*Lees* и *Chorlton*. Phil. Mag. (5) 41 p. 495, 1896.  
*Christiansen*. Wied. Ann. 14 p. 23, 1881.  
*Oddone*. Rend. R. Acad. dei Lincei (5) 6. 1 sem. p. 286, 1897.  
*Grassi*. Atti Inst. Napoli (4) 5, 1892.  
*Lodge*. Phil. Mag. (5) 5 p. 110, 1878.  
*Helmersen*. Pogg. Ann. 88 p. 461, 1853.  
*Littrov*. Wien. Ber. 71, II, 1875.  
*Smith* и *Knott*. Proc. Edinb. Soc. 8 p. 123, 1874—1875.  
*Lord Kelvin* и *Murray*. Proc. R. Soc. 58 p. 162, 1895.  
*Paalhorn*. Diss. Jena 1894.  
*Venske*. Gött. Nachr. 1891, p. 121.  
*Focke*. Wied. Ann. 67 p. 132, 1899.  
*Niven*. Proc. R. Soc. 76 p. 34, 1905.  
*Nusselt*. Diss. München 1908.  
*Smoluchowski*. Bull. de l'Acad. de Cracovie 1910, p. 129; 1911, p. 548; Internat. Kalte-kongress. Wien 1910, Ref. II; Ж. Р. Ф.-X. O 1910, II p. 340; Mitteil. d. Labor. f. techn. Phys. München 63—64, 1909.  
*Pfleiderer*. Wied. Ann. (4) 33 p. 707, 1910.  
*Ulkan*. Diss. Königsberg 1910.  
*Sieg*. Phys. Rev. (2) 6 p. 213, 1915.  
*Георгиевский*. Ж. Р. Ф.-X. O. 35 p. 609, 1903.  
*Hjelstroem*. Oefvers. K. Vet. Akad. Foerhandl. 1889, N<sup>o</sup> 10 p. 668; Phil. Mag. (5) 31 p. 148, 1891; Journ. de phys. (2) 10 p. 142, 1891.  
*Jansson*. Oefvers. K. Vet. Akad. Foerhandl. 58 p. 207, 1901.  
*Okada*. Journ. of the Meteorol. Soc. of Japan, февр. 1905; Meteorolog. Ztschr. 22 p. 330, 1904.  
*Lise Meitner*. Wien. Ber. 115 p. 125, 1906.  
*Lees*. (Смес.) Proc. R. Soc. 62 p. 286, 1898; Phil. Trans. 208 p. 381, 1908.  
*Murano*. (Камни.) Rend. R. Acad. dei Lincei (5) 7, II p. 61, 83, 1898.  
*Kamerlingh Onnes*. Communicat. Phys. Labor. Leiden 142 c, 1914.  
*Schott*. Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 27.

## R § 6.

- Duhamel*. Journ. de l'école Polytechn. 13 p. 356, 1832; 19 p. 155, 1848; C. R. 25 p. 842, 1842; 27 p. 129, 1848.  
*Stokes*. Cambr. and Dublin Math. Journ. (2) 6 p. 215, 1851.  
*Lamé*. Leçons sur la Théorie analytique de la chaleur. Paris 1861.  
*Sénarmont*. Ann. chim. et phys. (3) 21 p. 457, 1847; p. 179, 1848; 23 p. 257, 1848; C. R. 25 p. 459, 707, 1847; Pogg. Ann. 73 p. 191, 1848; 74 p. 190, 1848; 75 p. 50, 482, 1848; 76 p. 119, 1849; 80 p. 175, 1850.  
*Tuchschnid*. Beibl. 8 p. 490, 1884.  
*Lees*. Phil. Trans. 183 A p. 481, 1892.  
*Lownds*. Phil. Mag. (6) 5 p. 152, 1903.  
*Perrot*. C. R. 136 p. 1246, 1903; Arch. d. sc. phys. et natur (4) 18 p. 445, 1905.  
*Jaeger*. Arch. sc. phys. et natur (4) 22 p. 240, 1906.

- Eucken.* Wied. Ann. (4) 34 p. 185, 1911; Phys. Ztschr. 1911, p. 1005; Verh. d. d. phys. Ges. 1911, p. 829.
- Badior.* Wied. Ann. (4) 31 p. 737, 1910; Diss. Marburg 1908.
- A. Meyer.* Phil. Mag. (4) 44, 1872; Sill. Journ. 1872.
- P. Hess.* Dinglers Journ. 218 p. 183, 1875.
- Rebenstorff.* Progr. Realschule Dresden 1896; Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. 9 p. 229.
- Richartz.* Marb. Ber. 1902.
- O. Hess.* Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. 1908. p. 96.
- Einstein.* Wied. Ann. 35 p. 679, 1911.
- Пауцкий.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1915, p. 276.
- Compton.* Phys. Rev. (2) 7 p. 341, 1916.

## К § 7.

## Теплопроводность жидкостей.

- Rumford.* Essays 2 p. 199; Journ. de phys. de Delametherie 4; Journ. of Nicholson 14, 1806.
- Despretz.* Ann. chim. et phys. 61 p. 206, 1839; Pogg. Ann. 46 p. 340, 1839; 142 p. 618, 1868; C. R. 7 p. 933, 1838.
- Paalzow.* Pogg. Ann. 134 p. 618, 1868.
- Angstroem.* Pogg. Ann. 123 p. 638, 1864.
- Lundquist.* Upsala Universitaets Arsskrift 1869, p. 1.
- Berget.* Journ. de phys. (2) 7 p. 2, 1888; C. R. 105 p. 225, 1887; 106 p. 1152, 1888; 107 p. 171, 1888.
- Guthrie.* Phil. Trans. 159 p. 637, 1869; Phil. Mag. (4) 35 p. 283, 1868; 37 p. 468, 1869.
- H. F. Weber.* Wied. Ann. 10 p. 103, 304, 472, 1880; Berl. Ber. 1885, p. 809; Carls Repert. 16 p. 389, 1880; Exners Repert. 22 p. 116, 1886.
- Wachsmuth.* Phys. Ztschr. 3 p. 79, 1901.
- Fritz Kohlrausch.* Diss. Rostock 1904.
- Milner и Chatlock.* Phil. Mag. (5) 48 p. 46, 1899.
- De Heen.* Bull. Acad. R. de Belg. (3) 18 p. 46, 1899.
- Christiansen.* Wied. Ann. 14 p. 23, 1881.
- Б. В. Станкевич.* Теплопроводность органических жидкостей. Варшава 1891.
- Henneberg.* Wied. Ann. 36 p. 146, 1889.
- Mache u Tagger.* Wien. Ber. 116 p. 1105, 1907.
- Nettleton.* Proc. Phys. Soc. 22 p. 278; 1910; 26 p. 28, 1913.
- Streit.* Diss. Zürich 1910.
- Goldschmidt.* Phys. Ztschr. 1911, p. 417.
- G. Jaeger.* Wien. Ber. 99 p. 245, 1890.
- Winkelmann.* Pogg. Ann. 153 p. 481, 1874; W. A. 10 p. 668, 1880.
- Н. П. Слугинов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 23 p. 456, 1891.
- Ф. Ф. Петрушевский.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 6 p. 56, 1874.
- Jaeger.* Wien. Ber. 102 p. 253, 483, 1893.

## К § 8.

## Теплопроводность газов.

- Maxwell.* Phil. Mag. (4) 20 p. 31, 1860; 35 p. 244, 1868.
- Clausius.* Pogg. Ann. 115 p. 1, 1862.
- Boltzmann.* Wien. Ber. 66 II p. 330, 1872; 72 II p. 458, 1875; 94 I p. 891, 1887.
- Stefan.* (Теория.) Wien. Ber. 47 II p. 81, 1863; 72 II p. 74, 1875.
- в. Lang.* Pogg. Ann. 145 p. 290, 1872; 148 p. 157, 1873; Wien. Ber. 64 II p. 485, 1971; 65 II p. 415, 1872.
- О. Е. Meyer.* Kinetische Theorie der Gase. Изд. 1-ое (1877), стр. 331.
- Burbury.* Phil. Mag. (5) 30 p. 298, 1890.

- Smoluchowski.* Wied. Ann. 64 p. 101, 1898; Ann. d. Phys. (4) 35 p. 983, 1911; Wien. Ber. 107 p. 19, 304, 1898; 108 p. 5, 1899; Bull. de l'Acad. de Cracovie 1910, p. 295; Phil. Mag. (6) 21 p. 11, 1911.
- Knudsen.* Wied. Ann. (4) 32 p. 809, 1910; 34 p. 593, 1911; 36 p. 871, 1911.
- Kleemann.* Phil. Mag. (6) 24 p. 101, 1912.
- Chapman.* Phil. Trans. 211 p. 433, 1911.
- Baule.* Wied. Ann. 44 p. 145, 1914.
- Тимирязев.* Дисс. Москва 1914.
- Crookes.* Nature (англ.) 23 p. 234.
- Bottomley.* Trans. R. Soc. 178 p. 447, 1887.
- Andrews.* Proc. R. Irish. Academy 1 p. 465, 1840.
- Grove.* Phil. Mag. (3) 27 p. 445, 1845; Pogg. Ann. 71 p. 194, 1847; 78 p. 366, 1849.
- Magnus.* Pogg. Ann. 112 p. 160, 351, 497, 1860; Phil. Mag. (4) 22 p. 1, 1861.
- Stefan.* (Опыты.) Wien. Ber. 65 II p. 45, 1872; 72, II p. 69, 1875; 74, II p. 438, 1876; Carl's Repert. 8 p. 64, 1872; 13 p. 290, 1877.
- Planck.* Wien. Ber. 72, II p. 269, 1875.
- Kundt und Warburg.* Pogg. Ann. 156 p. 177, 1875; Berl. Ber. 1875, p. 160.
- Graetz.* Wied. Ann. 14 p. 232, 511, 1881.
- Winkelmann.* Pogg. Ann. 156 p. 497, 1875; 157 p. 497, 1875; 159 p. 177, 1876; Wied. Ann. 1 p. 63, 1877; 19 p. 649, 1883; 29 p. 68, 1886; 44 p. 177, 429, 1891; 48 p. 180, 1893.
- Christiansen.* Wied. Ann. 14 p. 23, 1881; 19 p. 282, 1883.
- Schleiermacher.* Wied. Ann. 34 p. 623, 1888; 36 p. 346, 1889.
- Eichhorn.* Wied. Ann. 40 p. 697, 1890.
- Hoefker.* Diss. Jena 1892; Beibl. 18 p. 742, 1894.
- Todd.* Proc. R. Soc. 83 p. 19, 1909.
- Egon Müller.* L. A. 60 p. 82, 1897; Diss. München 1896; Phys. Ztschr. 2 p. 161, 1900; Diss. Erlangen, 1901.
- Bannawitz.* Wied. Ann. (4) 48 p. 577, 1915.
- Mehlis.* Diss. Halle 1906.
- P. Günther.* Diss. Halle 1902.
- Schwarze.* Phys. Ztschr. 3 p. 264, 1902; 4 p. 229, 1903; Wied. Ann. (4) 11 p. 303, 1903.
- Hahn.* Wied. Ann. (4) 12 p. 442, 1903.
- Eucken.* Phys. Ztschr. 1911, p. 1101; 1913, p. 324.
- Pollock.* Phil. Mag. (6) 31 p. 52, 1916.
- Wachsmuth.* Phys. Ztschr. 9 p. 235, 1908.
- Г-жа Васильева.* Phys. Ztschr. 5 p. 737, 1904.
- Nernst.* Boltzmann-Festschrift p. 904, 1904.
- Magnanini.* Rend. R. Acad. dei Lincei 6, 1897; Gazz. chim. 30 p. 404, 1900.
- Feliciani.* Nuovo Cim. (5) 7 p. 18, 1904; Phys. Ztschr. 6 p. 20, 1905.
- Pauli.* Wied. Ann. (4) 23 p. 907, 1907.
- Soddy и Berry.* Proc. R. Soc. 83 p. 254, 576, 1910.
- Trowbridge.* Phys. Rev. (2) 2 p. 58, 1913.
- К § 9.
- Despretz.* Pogg. Ann. 142 p. 626, 1871.
- G. Wiedemann.* Pogg. Ann. 95 p. 337, 1855.
- Angstroem.* Nova Acta Soc. Upsala (3) 3 p. 51, 1861.
- Smoluchowski, Knudsen, Тимирязев, Baule* см. § 8.
- Bolza, Born и Kármán.* Gött. Nachr. 1913, p. 221.
- Gehrcke.* Wied. Ann. (4) 2 p. 102, 1900.
- Роговский.* C. R. 137, 1903; 140 p. 1179, 1905; Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 p. 1244, 1903; 40 p. 213, 1908.
- Brusch.* Phil. Mag. 45 p. 31, 1898.
- Хвольсон.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 40 p. 1, 1908.
- Коловрат-Червинский.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 40 p. 5, 1908.
- Лагарев.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 43 p. 69, 1911; Дисс. Москва 1910.
- Леонтьев.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 1913, p. 210.

## ГЛАВА ВОСЬМАЯ.

## Основы термодинамики.

**§ 1. Введение.** Термодинамика представляет обширный и, по своему характеру, разнообразию применений и глубине основных мыслей и положений, один из важнейших и интереснейших отделов физики. Чуждая гипотез, построенная на абсолютно достоверных, хотя и добытых эмпирически основаниях, она представляет единственный отдел теоретической физики, выводы которого не изменятся по существу при каком бы то ни было дальнейшем развитии науки. Ее исходными положениями определяются основные свойства окружающего нас мира явлений, определяются руководящие начала всего, что происходит в доступной нашему наблюдению вселенной, не исключая явлений жизни, хотя и управляемых еще другими, нам неизвестными началами, но, во всяком случае, всегда и безусловно также подчиненных началам термодинамики. Раскрывая путь к наиболее глубокому пониманию физических явлений, термодинамика в то же время несравненно обширнее всякого другого отдела физики решает основную задачу этой науки, указывая на закономерные связи между явлениями, и тем самым выясняя свойства веществ, из которых построен мир. По достоверности и реальности своих выводов она далеко оставляет за собою многие отделы математической физики, которые как, напр., теория теплопроводности, построены на основаниях весьма простых, но не вполне отвечающих реальной действительности, и даже великое творение человеческого гения, небесную механику, целиком основанную на одном эмпирическом законе, обе половины которого, может быть, не абсолютно точны.

Термодинамика, в обширном смысле слова, есть наука об энергии и ее свойствах, откуда уже явствует, что она должна иметь отношение ко всем отделам физики и химии, что она должна быть одинаково приложима к явлениям молекулярным и к явлениям, происходящим во вселенной, к материи и к носителю лучистой энергии. Физика, химия и техника (паровая) развиваются при ее помощи; придет время, когда и биология поймет ее мировое значение.

Имея значение для всех отделов физики, термодинамика могла бы быть рассматриваема, как самостоятельный, если угодно, как основной отдел физики, и тогда ее следовало бы назвать энергетикой.

Термодинамику прежде называли, а иногда и теперь еще называют „механическую теорию тепла“.

Термодинамика построена на двух истинах, которые принято называть началами. Одно из них всегда обозначается, как „начало первое“, а другое, как „начало второе“. Они представляют истины, эмпирически найденные, которые не могут быть выведены из других, еще более основных начал, каковыми представляются, напр., основные законы движения; по крайней мере, такие выводы невозможны с тою степенью общности, которою обладают два „начала“ термодинамики. Но, несмотря



на эмпиризм пути, приведшего к познанию этих начал, их справедливость абсолютно достоверна, ибо все наблюдаемые нами явления происходят согласно с ними и, что самое главное, в весьма большом числе случаев удалось, исходя из двух начал термодинамики, предсказать новые истины, предусмотреть новые закономерные связи между явлениями, а след., и новые свойства материи; и во всех этих случаях предсказания оправдавались опытными исследованиями.

Мы увидим далее, что характер двух начал весьма различный. Первое начало весьма простое и различные его формулировки относятся между собою, как обобщение к частному случаю, или как причина к очевидному следствию. Второе начало менее просто и различные его формулировки, которые дали Carnot, Clausius, Lord Kelvin, Helmholtz, Planck, Boltzmann, Pfaundler, Gibbs и др., с первого взгляда выражают как бы совершенно различные и между собою ничем не связанные истины. Необходимо глубже вдуматься, чтобы понять, что эти формулировки действительно выражают одну и ту же истину, как бы схваченную с различных сторон.

Первое начало было выяснено трудами Robert Meyer'a (1842), Joule'я (1843) и Helmholtz'a (1847). Второе начало было впервые высказано Sadi Carnot (1824), хотя в форме, соответствовавшей воззрениям на теплоту, господствовавшим в его время. Clausius (1850) преобразовал идеи Carnot в духе нового учения о теплоте, как о форме энергии; он и W. Thomson (Lord Kelvin, 1851), высказавший в иной форме те же истины, могут быть названы, рядом с Carnot, основателями термодинамики. Новый период в истории этой науки берет свое начало в конце семидесятых годов истекшего XIX столетия. Работы Helmholtz'a (1884) и Gibbs'a (1876, надлежащее внимание обращено на них в конце восьмидесятых годов) дали термодинамике новое направление, во первых, введением понятий о свободной энергии и о родственном ей термодинамическом потенциале, во вторых, развитием учения о т. наз. необратимых процессах и, наконец, в третьих замечательными обобщениями формул и выводов (Gibbs), давшими возможность успешно прилагать термодинамику к таким явлениям, которые до этого находились вне сферы ее исследований. На почве термодинамики возникла и кинетическая теория газов (т. I).

**§ 2. Первое начало.** Первое начало различно формулируется, смотря по тому, с какой точки зрения мы смотрим на ту науку, один из двух фундаментов которой оно составляет.

Для науки об энергии и ее свойствах первое начало есть не что иное, как принцип сохранения энергии. Прибор, дающий непрерывно работу без затраты энергии, мы назовем теперь *perpetuum mobile* первого рода (для отличия от *perpetuum mobile* второго рода, с которым мы познакомимся ниже). Мы видели в т. I, как тесно связаны между собою сохранение энергии и невозможность *perpetuum mobile*; поэтому первое начало можно формулировать и так:

*Perpetuum mobile* первого рода невозможно.

Вспомним, что мы в т. I высказывали, как принцип первый, что энергия тела есть функция его состояния, т. е. количественно вполне этим состоянием определяется.

Для термодинамики, в которой учению о теплоте дано особое значение, первое начало и заключается в допущении, что теплота есть форма энергии, а потому она эквивалентна некоторой работе. Если теплоту  $q$  и работу  $r$  измерять определенными единицами, и если эти две величины эквивалентны, т. е. одна из них затрачивается при получении другой, то между  $q$  и  $r$  всегда существует соотношение:

$$\left. \begin{aligned} r &= E q \\ q &= A r \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

где  $E$  — механический эквивалент тепла и  $A = 1 : E$  — термический эквивалент работы, постоянные числа. С этой точки зрения первое начало еще называется началом (или принципом) эквивалентности.

Можно было бы еще более сузить первое начало. За первое начало механической теории тепла можно было бы принять положение, что теплота есть кинетическая энергия движения частиц и атомов тел. Но этим мы ввели бы в самое начало элемент гипотетический и, может быть, не абсолютно точный, ибо мы не можем утверждать, чтобы все движения частиц и атомов соответствовали только тепловой энергии тела.

Приведенные три формулировки первого начала относятся друг к другу, как общий случай к частному, или как причина (теплота есть кинетическая энергия) к следствию (теплота эквивалентна работе).

Работы ученых, создавших первое начало, как явствует из предыдущего, распадаются на три категории, соответственно следующим трем достигнутым результатам:

- 1) Теплота не есть вещество, но определяется движением частиц.
- 2) Энергия не создается и не теряется; все формулы энергии эквивалентны друг другу и работе.
- 3) Определение численного значения  $E$  механического эквивалента теплоты.

Теплота считалась до сороковых годов прошлого столетия за особого рода вещество, за „теплород“, при чем существовали весьма разнообразные взгляды на отношение этого вещества к флогистону химиков и к световому веществу приверженцев теории истечения. Вопрос о весомости теплорода долгое время занимал физиков, пока опыты Rumford'a, изложенные в статье „An Inquiry concerning the Weight of Heat“ (1799), не доказали, что теплород должен быть отнесен к числу так называемых „невесомых“. Скрытая теплота объяснялась способностью теплорода соединяться с материей и тем самым переставать быть свободным и ощутительным (Black). Выделение тепла при трении объяснялось переходом вещества в порошкообразное состояние (опилки, стружки), при чем предполагалось, что теплоемкость порошка меньше теплоемкости

сплошного тела т.е., что порошок содержит, при одинаковой температуре, меньший запас теплорода. Мнение, что теплота есть движение, а также более или менее туманные указания на неуничтожаемость силы или иной, не всегда точно определенной величины, встречаются у многих авторов.

Lord Bacon весьма определенно высказал мнение, что теплота есть движение; оно повторяется у Boyle'я, Newton'a, Lavoisier и др.

Огромное значение имели опыты Rumford'a (1798) и Humphry Davy (1799). Граф Rumford (Benjamin Thomson, американец, живший в Баварии и получивший здесь титул графа Rumford'a), определил нагревание, сопровождающее сверление пушек. Поместив сверло и цилиндр в воде, он нашел, что 26,6 фунта воды через 2½ часа нагревались до кипения. Он указывает, что вращение сверла могло быть произведено одною лошадию. Отсюда является возможность произвести грубое определение механического эквивалента теплоты, если допустить, что работа лошади равна 75 килогр.-метрам в сек. Эта работа могла в 2½ часа нагреть 26,6 ф. воды от 0° до 100°; отсюда легко получить  $E = 570,9$ , т. е., что одна большая калория эквивалентна 570,9 килогр.-метрам. Хотя это число довольно далеко от истинного (427), но оно, по крайней мере, одинакового с ним порядка. Большое значение опытов Rumford'a заключалось в том, что он непосредственными опытами доказал отсутствие изменения теплоемкости при переходе сплошной массы в порошкообразные опилки. Этим уничтожилось приведенное выше объяснение нагревания тел, сопровождающего трение. Указывая на неисчерпаемость трения, как источника теплоты, Rumford резко высказывает мысль, что нечто, имеющее такие свойства, как появляющаяся при трении теплота, может быть только движением.

Еще более решающее значение имели опыты Davy (1799 г.), который подвергал взаимному трению два куска льда, помещенные под колоколом воздушного насоса, охлажденного ниже нуля. При этом оба куска льда, температура которых была около  $-2^{\circ}\text{C}$  ( $29^{\circ}\text{F}$ ), вполне растаяли; образовавшаяся вода имела температуру около  $+2^{\circ}\text{C}$  ( $35^{\circ}\text{F}$ ). Теплоемкость воды вдвое больше теплоемкости льда, а след., выделение тепла, необходимого для плавления, сопровождалось в этом опыте увеличением, а не уменьшением теплоемкости вещества, подвергаемого трению. Сам Davy только в 1812 г. вполне убедился, что его опыты имеют решающее значение, и что „the immediate cause of heat is motion“. К взгляду Rumford'a и Davy присоединились Thomas Young (1807) и Ampère (1821).

Как на предшественников R. Mayer'a, следует указать на Mohr'a (1837), Séguin'a (1839) и Colding'a (1842), а также на Sadi Carnot. Статья Mohr'a появилась в 1837 г. в весьма мало распространенном журнале, и сам автор не знал об ее напечатании. Akinе указал на нее в 1864 г., и сам Mohr вновь напечатал ее в 1868 г. Séguin напечатал свою статью в 1839 г., под заглавием „О влиянии железных дорог и об искусстве их построить“; наконец, Colding представил около 1842 г. датской Академии ряд статей, которые, однако, были напечатаны только в 1851 г. В указанных трех работах более или менее ясно высказаны мысли

об эквивалентности теплоты и работы, о сохранении или неуничтожаемости чего-то, помимо материи, и т. под. В работе Séguin'a встречается даже вычисление механического эквивалента тепла, приблизительно по методу R. Mayer'a (см. ниже); он нашел  $E = 367$ . Наконец, следует упомянуть, что в посмертном издании мелких заметок Sadi Carnot (умер 1832) находятся ясные указания не только на первое начало, но и на важнейшие способы определения механического эквивалента теплоты.

Статья R. Mayer'a, в которой впервые встречается научно обоснованное вычисление механического эквивалента теплоты, напечатана в 1842 г. Joule начал свои экспериментальные определения механического эквивалента тепла по целому ряду разнообразных способов около 1840 г. Первая из этих работ (читана 21 авг. 1843 в собрании Британской Ассоциации в Корке) напечатана в 1843 г. Знаменитые опыты трения жидкостей изложены в 1847 г.; подробное их описание появилось в 1850 г. Классическая работа Helmholtz'a „О сохранении силы“ (Über die Erhaltung der Kraft), в которой принцип сохранения энергии (как ныне принято говорить) распространен на все области физических явлений, появилась в 1847 г.

§ 3. Механический эквивалент теплоты. Из равенства (1), стр. 361,

$$r = Eq \quad \dots \dots \dots (2)$$

где  $r$  работа,  $q$  эквивалентное ей количество теплоты, ясно, что  $E$  равно числу единиц работы, эквивалентных одной единице тепла; оно зависит от выбора единиц работы и тепла. На стр. 145 мы говорили об единицах тепла и видели, что, вследствие зависимости теплоемкости воды от температуры, необходимо при определении калории указать, к какой температуре она относится.

Если работу измерять в килограммометрах и под килограммом разуместь вес известного эталона массы, то величина килограмма, а след., и величина  $E$  будет зависеть от широты места, точнее от ускорения  $g$ . Чем больше  $g$ , тем больше абсолютная величина килограммометра и тем меньше  $E$ . Если  $E$  и  $g$  относятся к одной точке на поверхности земли,  $E'$  и  $g'$  к другой, то мы имеем

$$\frac{E}{E'} = \frac{g'}{g} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Килогр.-метр равен  $g \cdot 10^7$  эргам =  $g$  джулям, где  $g$  должно быть выражено в метрах и секундах. Если принять большую калорию равною  $4200 \cdot 10^7$  эргам, то окажется, что большая калория равна  $4200 : g$  килограммометрам. Обобщая скажем: если в системе малая калория — эрг

$$E = e \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{мал. кал.}} = e \frac{\text{джуль}}{\text{мал. кал.}} \quad \dots \dots \dots (4)$$

то в системе большая калория — килогр.-метр

$$E = \frac{1000 e}{g} \frac{\text{килогр.-метр}}{\text{больш. кал.}} \quad \dots \dots \dots (5)$$

где  $g$  должно быть выражено в единицах  $\frac{\text{метр.}}{(\text{сек.})^2}$ , т. е.  $g$  около 9,8. Величина  $e$  близка к 4,2 и зависит только от выбора температуры, к которой отнесена малая калория. Принимая  $e = 4,2$  и  $g = 9,8$ , получаем во второй системе  $E = 428,6$ ; если  $e = 4,189$  и  $g = 9,81$ , то  $E = 427,0$ ;  $e = 4,189$  и  $g = 9,82$  дают  $E = 426,6$ . Если определять малую калорию средней теплоемкостью воды между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ , то  $e$ , а след., и  $E$  еще более уменьшаются.

Переходим к методам определения величин  $e$  и  $E$ . Эти методы могут быть разделены на методы теоретические и методы экспериментальные, хотя они все, в сущности, основаны на сравнении некоторой работы с эквивалентным ей количеством теплоты. Но в способах теоретических это сравнение как бы замаскировано тем, что мы вычисляем  $E$  на основании готовой формулы, относящейся к какому-либо физическому явлению и содержащей, кроме  $E$ , различные физические величины, численное значение которых нам уже известно на основании специальных измерений. В экспериментальных методах получают  $E$  путем возможно непосредственного сравнения величин  $r$  и  $q$ , т. е. осуществляя на опыте один из случаев превращения работы в теплоту, или, в редких случаях, превращения теплоты в работу. Теоретических способов определения  $E$  существует два: способ R. Мауег'а и способ, основанный на свойствах насыщенных паров.

I. Способ R. Мауег'а. Теплоемкость  $c_p$  газа при постоянном давлении больше теплоемкости  $c_v$  при постоянном объеме, так как газ, расширяясь, производит работу. Сравнивая эту работу с разностью  $c_p - c_v$ , мы вывели формулу (т. I)

$$c_p - c_v = AR = \frac{1}{E} R \quad \dots \dots \dots (6)$$

где  $R$  постоянная формула Клапейрона  $p v = RT$ , равная

$$R = 29,27 \delta^{-1} \quad \dots \dots \dots (7)$$

если за единицу длины принять метр, за единицу веса килограмм;  $\delta$  есть плотность газа относительно воздуха. Ниже будет вновь выведена формула (6); она дает

$$E = \frac{R}{c_p - c_v} \quad \dots \dots \dots (8)$$

Если ввести величину  $k = c_p : c_v$ , которую мы подробно рассмотрели в гл. IV, то получается:

$$E = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right)} = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right)} = \frac{Rk}{c_p (k - 1)} \quad \dots \dots \dots (9)$$

R. Мауег, приняв для величин, входящих в эти формулы, неточные числа, получил  $E = 367$ . Если в (8) вставить для воздуха  $R = 29,3$ ,  $c_p = 0,2375$  и  $c_v = 0,1696$ , то получается

$$E = 424 \quad \dots \dots \dots (10)$$

Rowland находит  $E = 430,3$ , если принять  $k = 1,4053$  (Röntgen),  $E = 436,6$ , если  $k = 1,397$  (Amagat) и  $E = 429,6$ , если принять число Regnault для скорости звука. Как среднее, наиболее вероятное, Rowland находит для широты Балтимора ( $39^{\circ}18',9$ ,  $g = 9,8005$ )

$$E = 427,7 \quad (11)$$

Формула (6) относится к идеальным газам. Если, вместо уравнения  $p v = RT$ , принять одно из других предложенных уравнений состояния, напр., уравнение Van-der-Waals'a или уравнение Clausius'a, то формула (9) принимает довольно сложный вид. Если принять формулу

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = a + b \frac{v_1}{v} + c \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 + \left[l + m \frac{v_1}{v} + n \left(\frac{v_1}{v}\right)^2\right] t,$$

которая по Jochmann'у выражает наблюдения Regnault над воздухом и углекислым газом, то вместо (8) получается весьма сложное выражение, которое, если вставить численные значения постоянных  $a, b, c, l, m, n$  для воздуха, дает  $E = 429,6$ . Числа, относящиеся к  $CO_2$ , дают  $E = 436,6$ .

II. Способ, основанный на свойствах насыщенных паров. Мы докажем впоследствии следующую важную формулу:

$$q = \frac{T}{E} (s - \sigma) \frac{dp}{dt} \quad (12)$$

в которой  $q$  скрытая теплота испарения жидкости,  $T$  абсолютная температура, при которой происходит испарение,  $s$  удельный об'ем насыщенного пара (число куб. метров, занимаемых одним килограммом),  $\sigma$  удельный об'ем жидкости,  $p$  упругость насыщенного пара, которая есть функция температуры  $t$ ,  $\frac{dp}{dt}$  производная этой функции. Формула (12) может служить для определения величины  $E$ . Regot находит  $E = 424,63$ , прилагая ее к воде.

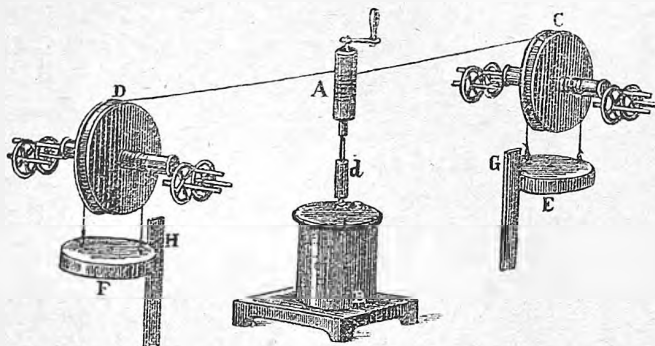
Переходим к чисто экспериментальным сравнениям работы  $r$  и эквивалентной ей теплоты  $q$ . Таких способов существует целый ряд.

III. Способ трения. Если внутри жидкости вращать ось, снабженную лопастями, то приходится затратить некоторую работу  $r$ , чтобы преодолеть трение (сопротивление) жидкости; в последней при этом выделяется некоторое количество  $q$  теплоты. Опыт должен быть поставлен так, чтобы можно было измерить  $q$  и  $r$ . Этим методом пользовались Joule, Rowland и др.

A. Опыты Joule'я. Прибор, которым пользовался Joule, изображен на рис. 101. Металлический сосуд  $B$ , служащий калориметром, установлен на деревянной скамейке, площадка которой состоит из отдельных деревянных полосок. Через этот сосуд, изображенный в разрезе на рис. 102, проходит ось, снабженная боковыми крыльями или лопастями. Эти крылья расположены по четыре в один ряд, при чем два имеют форму полосок и два форму, напоминающую лопату ( $a$ ). Таких рядов крыльев имеется восемь; они расположены в вертикальных плоскостях, составляющих между собою равные углы в  $45^{\circ}$ . К боковой стенке сосуда также

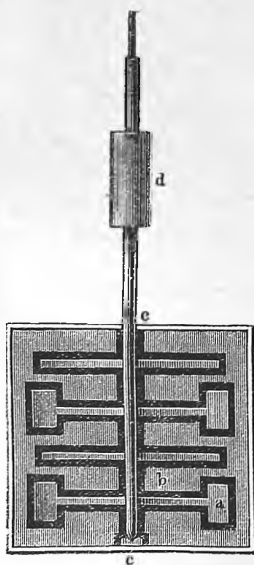
прикреплены ряды пластинок в радиальном направлении (*b*); таких рядов четыре, и они отстоят друг от друга на  $90^\circ$ . Их форма такова, что они не препятствуют вращению крыльев *a*, но зато они не позволяют воде, налитой в сосуд, вращаться целою массой, вследствие чего вращение

Рис. 101.



крыльев встречает весьма большое сопротивление. В крышке калориметра сделано боковое отверстие для ввода термометра до и после опыта. Деревянный цилиндр *d* разобщает две металлические части оси, препятствуя потере тепла через ось. На верхнюю часть оси может быть насажен деревянный цилиндр *A*, вокруг которого навиты две веревки в одинаковом направлении; они оставляют поверхность цилиндра в точках, друг другу противоположных, так что, если тянуть за обе веревки, то они одновременно сматываются с цилиндра, который при этом вращается. Концы веревок прикреплены к неподвижным блокам *C* и *D*, оси которых для уменьшения трения лежат на окружностях колесиков. На более толстые части осей блоков *C* и *D* намотаны веревки, к концам которых привешены свинцовые грузы *F* и *E*. Рядом поставленные линейки *H* и *G*, снабженные делениями, определяют высоту, на которую подняты грузы *F* и *E* над поверхностью пола, до которого они могут опускаться.

Рис. 102.



и *E* заставляют падать; они вращают блоки *C* и *D*, на которые наматываются веревки, вследствие чего вращается цилиндр *A*, и с ним ось и крылья внутри калориметра *B*. Опыт повторяется 20 раз сряду, при чем каждый раз гири *F* и *E* поднимаются на прежнюю высоту и веревки наматываются на цилиндр

А, предварительно снятый с оси, чтобы это наматывание не сопровождалось вращением оси и крыльев внутри В. Когда опускание гири было повторено 20 раз, вновь измерялась температура воды калориметра. Повышение температуры составляло около  $0^{\circ},5$  F.

Чтобы вычислить  $E$ , необходимо было определить эквивалентные одна другой величины теплоты  $q$ , выделившейся в калориметре вследствие трения, и работы  $r$ , затраченной на преодоление этого трения. Теплота  $q$  получалась, как произведение теплоемкости калориметра с водою на повышение его температуры, исправленное на потерю тепла вследствие лученоспускания.

Пусть  $P$  вес одной из гирь,  $h$  высота, с которой гири опускались; в таком случае, вся работа, произведенная при  $n$  поднятиях обеих гирь ( $n = 20$ ), равна  $2nPh$ . Однако, не вся эта работа затрачивалась на преодоление трения воды.

Во первых, гири достигают пола, обладая некоторою скоростью  $v$ , а след., и энергию  $\frac{1}{2} \frac{P}{g} v^2$ , которая в момент удара гирь переходит в теплоту, но в калориметр не попадает. Величина  $\frac{v^2}{2g} = h_1$  есть высота, с которой гири должны падать свободно, чтобы достигнуть пола со скоростью  $v$ ; ясно, что работа  $2nPh_1$  для калориметра пропадает. Но, кроме того, часть  $r'$  работы тратится на преодоление трения осей блоков  $C$  и  $D$  и на выпрямление и сгибание веревок. С другой стороны, натянутые веревки укорачиваются после того, как гири остановились, и при этом производят работу  $r''$ , идущую на вращение оси и крыльев. Вся работа  $r$ , эквивалентная  $q$ , равна, следовательно,

$$r = 2nP(h - h_1) - r' + r''.$$

Не останавливаясь на деталях определения поправок  $r'$  и  $r''$ . Как среднее из всех опытов, произведенных с водою, Joule нашел

$$E = 424,30 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{больш. калор.}}$$

Joule производил также опыты над трением ртути. Калориметр и металлические части внутри него сделаны из чугуна. К оси приделаны шесть вертикальных больших крыльев, а к стенке калориметра восемь неподвижных перегородок. Малая теплоемкость ртути имеет ту выгоду, что получается большое повышение температуры; оно доходило до  $2^{\circ},4$  F. Два ряда опытов со ртутью дали

$$E = 424,37 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

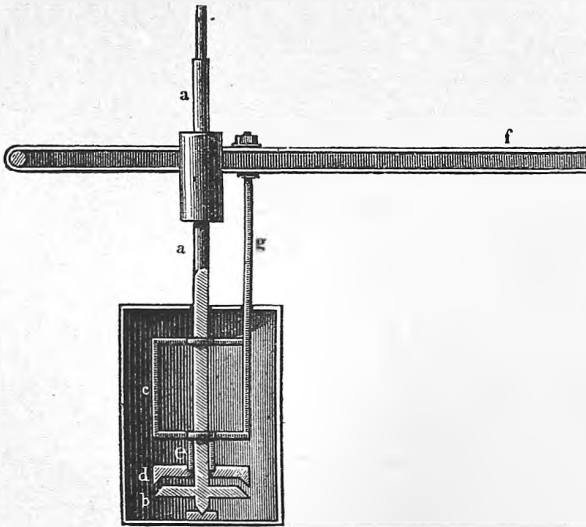
$$E = 425,77 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

Далее Joule определил  $E$ , производя в калориметре трение чугуна об чугун. Прибор, которым он при этом пользовался, изображен на рис. 103 в разрезе. На ось, вращающуюся внутри калориметра, наглухо



насажена круглая пластинка *b*, имеющая форму усеченного конуса. Вдоль той же оси свободно скользят два кольца с прикрепленными к ним рамкою *c*, трубкою *e* и круглою чугуною пластинкою *d*, форма которой понятна

Рис. 103.



из рисунка. К рамке *e* прикреплен стержень *g*, соединенный с одноплечим рычагом *f*. Если на правый конец этого рычага производить давление, то пластинка *d* надавливает на вращающийся круг *b*; между ними происходит трение, сопротивляющееся вращению оси, т. е. спуску свинцовых гирь. Потерянная энергия движения гирь, если ввести необходимые поправки, появляется в калориметре, наполненном водою, в виде теплоты. Кроме поправок, упомянутых выше, Joule в этих опытах ввел еще

одну, стараясь определить, какая часть работы гирь тратилась на сотрясение всего прибора и на получение довольно сильного звука, сопровождавшего трение чугуна об чугун. Нагревание воды в одном из рядов опытов доходило до  $4^{\circ},3$ , в другом до  $1^{\circ},5$ . Среднее из всех вообще опытов Joule'я дает

$$E = 423,4 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

при чем б. калория отнесена к температуре воды между  $13^{\circ}$  и  $15^{\circ}$

Joule повторил определение *E* при помощи трения в 1878 г. При этом он изменил устройство прибора, следуя мысли, высказанной Нир'ом (Théorie Mécanique de la Chaleur 3 изд., стр. 92). Калориметр *h* (рис. 104), наполненный водою и содержащий ось с крыльями и неподвижные перегородки, почти вполне свободно висит в воздухе, слегка опираясь на три деревянных стерженька, прикрепленных к сосуду *w*, плавающему в воде, налитой в другой сосуд *v*. Ось *b* приводится во вращение от руки при помощи двух колес *d* и *e*, снабженных рукоятками. На ось *b* насажено маховое колесо *f* и зубчатое колесо, соединенное со счетчиком *g*.

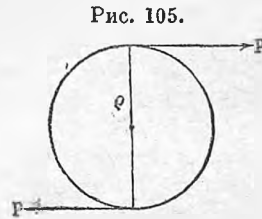
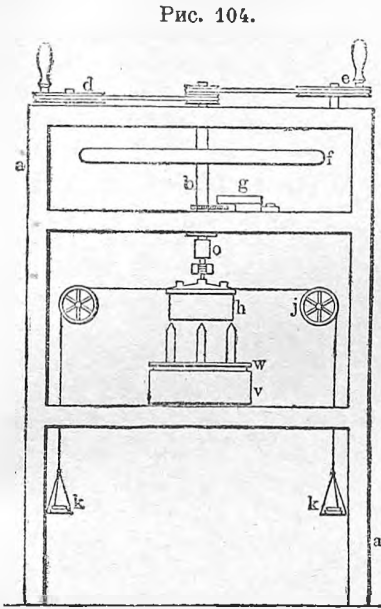
К боковому краю верхней части калориметра прикреплены две веревки, переброшенные через неподвижные блоки и снабженные чашечками *kk*, на которые могут быть положены гири; пусть *p* вес одной чашечки с гирями. На рис. 105 показан горизонтальный разрез калориметра (без оси) и направление двух сил *p*, стремящихся повернуть калориметр в определенном направлении, при чем момент вращающей пары равен

$2\rho r$ , где  $\rho$  радиус сечения калориметра. Вращение оси и крыльев в воде стремится повернуть калориметр в противоположном направлении; необходимо регулировать грузы  $p$  и скорость вращения оси так, чтобы калориметр оставался неподвижным. В этом случае трение внутри калориметра в каждый данный момент действует, как пара сил, момент которой равен  $2\rho r$ . При полном обороте оси работа этой пары равна  $2p \cdot 2\pi\rho = 4p\rho$ , а при  $n$  оборотах, произведенных во время опыта и сосчитанных счетчиком  $g$ , вся работа  $r$  равна

$$r = 4\pi n p \rho \dots (13)$$

Эквивалентное количество  $q$  теплоты измеряется повышением температуры калориметра. Таким способом Joule нашел  $E = 423,852$ .

Rowland показал, что вычисления Joule'я нуждаются в некоторых испра-



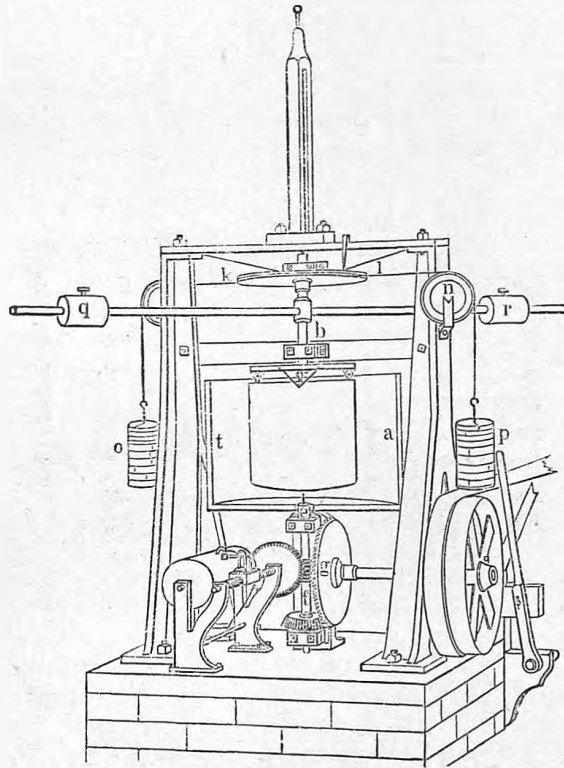
влениях (приведение температур к воздушному термометру и др.), после введения которых получается для широты Балтимора и для калории, соответствующей  $15^{\circ},7$ ,

$$E = 426,2.$$

В. Опыты Rowland'a, Miculescu и других. Опыты Joule'я с трением были повторены Faver'ом (1858,  $E = 413,2$ ) и Hign'ом ( $E$  между 400 и 450). Наиболее тщательное исследование было произведено Rowland'ом (1879—80) по способу, подобному только-что описанному. Прибор Rowland'a изображен на рис. 106. Калориметр висит на толстой проволоке и составляет одно целое с колесом, на края которого действуют грузы  $o$  и  $p$  при помощи двух веревок, перекинутых через блоки  $n$ . Ось, снабженная сложною системою крыльев, входит в калориметр снизу; она приводится во вращение особым нефтяным двигателем. Бесконечный винт на оси  $fe$  действует на хроноскоп, записывающий число оборотов оси; на нем же отмечаются моменты, когда температура калориметра последовательно достигала определенных значений. С величайшею тщательностью были введены все необходимые поправки для перевода показаний термометра к абсолютной шкале и др. Грузы  $p$  и  $o$  имели вес около

7,5 кгр.; повышение температуры доходило до  $305^{\circ}$  и могло быть доведено до  $45^{\circ}$  в час. Обыкновенно наблюдение продолжалось около 40 минут; начальная температура воды бралась различною, иногда  $0^{\circ}$ , иногда  $20^{\circ}$ . Так как отмечались моменты достижения различных температур, то можно было определить  $E$ , т. е. работу, потребную для нагревания 1 кгр. воды на  $1^{\circ}$ , как функцию температуры, по своему ходу очевидно тожде-

Рис. 106.



ственную с теплоемкостью воды, как функции температуры. Оказалось, что  $E$  уменьшается от  $5^{\circ}$  до  $30^{\circ}$  и затем начинает увеличиваться; в этих опытах заключается весьма точное определение зависимости теплоемкости воды от температуры (см. гл. IV).

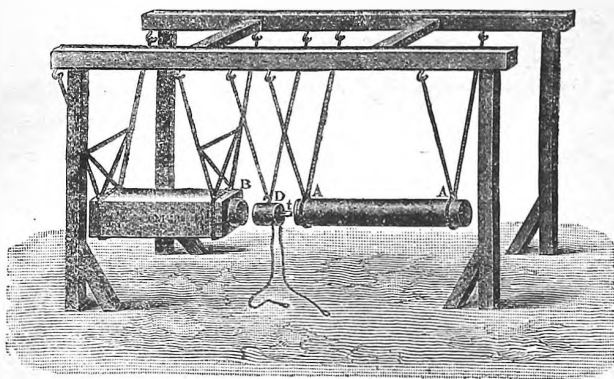
Мы не приводим тех чисел, которые нашел Rowland и которые затем были исправлены различными учеными, так как эти числа уже были даны нами в главе IV, равно как и результаты определений Griffiths'a, Calendar'a и Barnes'a, а также Schuster'a и Gapon'a и др. Мы видели, что калория  $17^{\circ} - 18^{\circ}$  эквивалентна  $4,184$  джуля =  $41,84$  мегаэрга, и что она же равна средней калории между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ .

Приблизительно тем же способом, как Rowland, производил свои измерения Miculescu. Для Парижа и для температуры между  $10^{\circ}$  и  $13^{\circ}$  он находит  $F = 426,84 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$ .

Rowland нашел для Балтимора и при температуре  $11^{\circ},5$  число 426,2; поправка для Парижа равна  $-0,4$ , так что для Парижа получается 427,8; это число отличается от найденного Miculescu не более, как на 0,25%.

IV. Способ удара, опыты Hirn'a. В момент удара двух твердых неупругих тел уничтожается почти вся их живая сила; взамен ее появляется количество теплоты, эквивалентное ей, а след., и той работе, которая была затрачена, когда тела были приведены в движение. На этом основан способ Hirn'a, прибор которого изображен на рис. 107. К деревянной двойной раме привешена каменная глыба  $M$ , весом в 941 кгр., снабженная на конце  $B$  железной плиткой; далее железный цилиндр  $AA$  (вес 350 кгр.) и свинцовый цилиндр  $D$ , вдоль оси которого имеется

Рис. 107.



канал, не проходящий насквозь, так что в вертикальном положении цилиндр представляет толстостенный сосуд. Две нити (см. рисунок) дают возможность подвесить его в вертикальном положении. До опыта определяют температуру цилиндра  $D$  при помощи термометра  $t$ , который потом вынимается. Затем отодвигают цилиндр  $AA$  направо, вследствие чего его центр тяжести поднимается на некоторую высоту  $h$ , что соответствует затрате работы  $ph$ , если  $p$  вес цилиндра  $AA$ . Затем отпускают цилиндр  $AA$ ; он ударяется о свинцовый цилиндр  $D$  и отскакивает немного назад, при чем он обратно поднимается на малую высоту  $h'$ ; в то же время глыба  $M$ , вес которой  $P$ , немного перемещается налево, что соответствует некоторому ее поднятию  $h''$ . Ясно, что работа  $r$ , превратившаяся в момент удара в теплоту, равна

$$r = p(h - h') - Ph''.$$

В одном опыте, напр., было  $h = 1,166$  м.,  $h' = 87$  мм.,  $h'' = 103$  мм.,  $p = 350$  кгр.,  $P = 941$  кгр. Вес свинцового цилиндра равнялся 2,948 кгр. Тотчас после удара он снимается, привешивается в вертикальном положении и в его полость наливается вода, температура которой опре-

деляется термометром. Следя достаточное время за температурой охлаждающегося цилиндра, можно вычислить, какова была его температура вслед за ударом, а отсюда уже определить и количество  $q$  теплоты, которое в нем выделилось. Такими опытами Hirn нашел

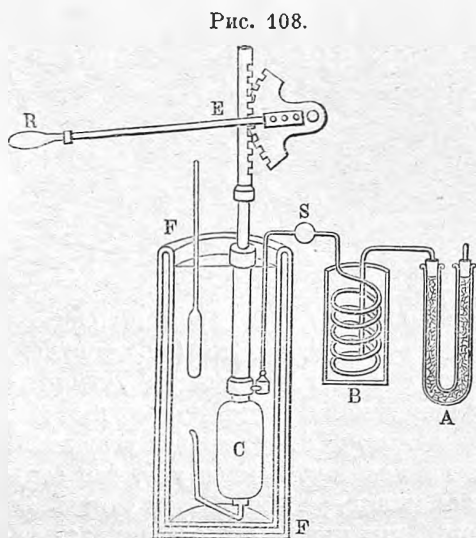
$$E = 425,2 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

Котурницкий (1905) дал тщательный теоретический разбор этого метода.

V. Способ сжатия газов. При изотермическом сжатии газа от объема  $v_1$  до объема  $v_2$  или от давления  $p_1$  до давления  $p_2$  при температуре  $t$ , при чем  $p_1 v_1 = p_2 v_2$ , производится, как мы видели (г. I), работа

$$r = p_2 v_2 \lg \frac{p_2}{p_1} \dots \dots \dots (14)$$

Если  $v_2$  выразить в куб. метрах,  $p_2$  в килограммах на кв. метр поверхности, то  $r$  получится в килогр.-метрах. Вывод формулы (14) будет повторен ниже. Результатом работы  $r$  сжатия газа является эквивалентное ей количество  $q$  теплоты, выделяющейся в самом газе. Joule воспользовался этим явлением,



чтобы определить  $E$ , вычисляя  $r$  и измеряя  $q$ . Его прибор изображен на рис. 108. В медный цилиндрический сосуд  $C$  накачивается воздух при помощи нагнетательного насоса, приводимого в движение рукояткою  $ER$ . Воздух проходит сперва через высушивающий прибор  $A$  и через змеевик  $B$ , погруженный в сосуд с водою, температура которой измеряется особым термометром. Цилиндр  $C$  находится внутри калориметра с водою, температура которой также

определяется термометром. Примерно 300 быстрых качаний насоса было достаточно, чтобы довести воздух в  $C$  до давления приблизительно в 22 атмосферы. Тогда в формуле (14)  $p_2 = 22 \cdot 10333$  кгр. на 1 кв. метр поверхности;  $v_2$  равно емкости сосуда  $C$ , выраженной в куб. метрах. В опытах Joule'я  $v_2 = 0,002232$ ; след. работа  $r$  вычисляется по формуле

$$r = 22 \cdot 10333 \cdot 0,002232 \lg 22.$$

Эквивалентное этой работе количество теплоты получается по наблюдаемому повышению температуры калориметра. Таким способом

Joule нашел, как среднее из ряда наблюдений,

$$E = 436,1 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

Повышение температуры калориметра составляло долю градуса Фаренгейта, а потому можно было сжатие газа считать изотермическим и пользоваться формулою (14). Joule производит также обратные опыты, наблюдая понижение температуры калориметра в случае, когда воздух, предварительно сжатый в цилиндре *C*, был выпущен из него в свободный воздух. Тогда *r* представляет работу расширяющегося газа, производимую насчет тепла, отнимаемого от калориметра. Опыты при различных степенях предварительного сжатия газа дали мало между собою согласные результаты  $E = 449,8—446,5—416,8$ .

VI. Способ капиллярных трубок. Продавливание жидкостей через капиллярные трубки требует затраты работы на преодоление трения внутри трубок, в которых выделяется эквивалентное количество тепла. Joule двигал внутри цилиндрического калориметра, наполненного водою, поршень вверх и вниз; через этот поршень проходило множество вертикальных капиллярных трубок. Измеряя затраченную работу и нагревание калориметра, Joule нашел

$$E = 424,6 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

Подобные опыты Hirn'a дали  $E = 432,0$ .

Roebusk (1913) заставлял воду под давлением проходить через пористую глиняную пробку, при чем давление падало от 35 кгр. до 1 кгр. на кв. см. Температура воды была  $3,59^{\circ}$ ; она повышалась на  $0,76^{\circ}$ . Это дает при  $3,59^{\circ}$  величину  $E = 4,2087$  джуля.

VII. Способ электродинамической индукции. Если проводник электричества, напр., металлическое тело движется в магнитном поле, т. е. в пространстве, в котором действуют магнитные силы, то в этом теле, вообще говоря, появляются электрические токи, представляющие особую форму энергии, немедленно переходящую в теплоту. Источником этой теплоты является работа, которую необходимо затратить, чтобы, поддерживая движение проводника, преодолеть т. наз. взаимодействие между возникающими (индуктируемыми) электрическими токами и магнитным полем; это взаимодействие является в виде силы, стремящейся придать проводнику движение, обратное тому, которое он в действительности имеет. Joule вращал замкнутую проволочную катушку, намотанную на железное ядро, в калориметре, находившемся между полюсами электромагнита. Работа измерялась, подобно тому как в опытах над трением (стр. 366, рис. 101), опускающимися гириями, которые приводили катушку во вращение. Вводя целый ряд поправок, о которых не распространяемся, Joule нашел этим способом

$$E = 459,62 \frac{\text{килогр.-метр.}}{\text{б. калор.}}$$

Повидимому это число представляет результат первого экспериментального определения величины  $E$  (впервые сообщено 21 августа 1843 г.). Впоследствии Violle пользовался тем же способом; медный диск вращался в калориметре между полюсами электромагнита. Он нашел для  $E$  числа между 434,9 и 437,4. Недавние опыты d'Arsonval'я дали числа, заключенные между 421 и 427. Сюда же относится метод L. Weber'a (1895), который измерял теплоту, выделяющуюся в медном цилиндре, помещенном во вращающееся магнитное поле. Подобный же метод предложили Baille и Fery (1898).

VIII. Способ нагревания проводников электрическим током. Если ток, сила которого  $i$ , проходит в течение  $t$  сек. через проводник, сопротивление которого  $\rho$ , то электрические силы производят в этом проводнике работу  $r$ , равную

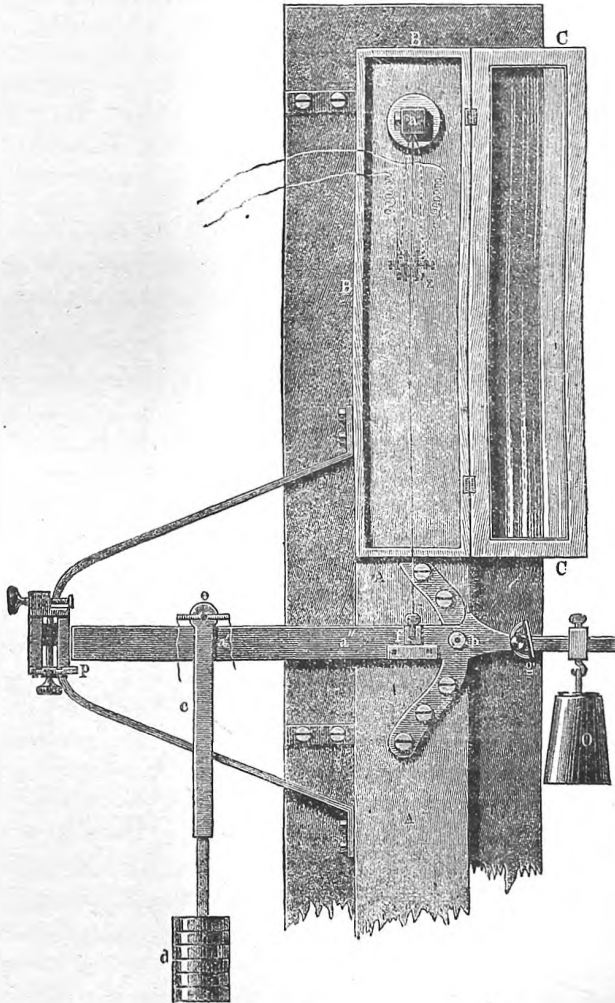
$$r = i^2 \rho t \text{ джулям} = i^2 \rho t \cdot 10^7 \text{ эргам} \dots \dots \dots (15)$$

если  $i$  выражено в амперах,  $\rho$  — в омах. Помещая в калориметр проводник, сопротивление  $\rho$  которого в омах с точностью известно, и пропуская через него в течение известного времени  $t$  ток, сила которого измеряется в амперах, напр., при помощи тангенс-гальванометра (т. IV), мы можем вычислить затраченную работу  $r$ . Калориметр укажет нам эквивалентное ей количество теплоты, а это даст нам возможность вычислить  $E$ . Первые опыты по этому способу были произведены Quintus Icilius'ом. Они дали неточный результат ( $E = 399,7$ ), так как величина ома в то время (1857) не была известна с достаточною точностью. Joule получил тем же способом  $E = 429,4$ , пользуясь ртутным термометром, относя калорию к  $18^{\circ},6$ , и принимая для ома значение, найденное Комиссией Британской Ассоциации. Вводя необходимые поправки, т. е. переводя показания ртутного термометра к воздушному, и полагая, что ом, принятый Joule'ем, равен 0,9862 ныне определенного (сопротивление при  $0^{\circ}$  ртутного столба в 1 кв. мм. поперечного сечения и длиною в 1,063 метра), получаем исправленное число Joule'я  $E = 424,95$  для  $18^{\circ},6$  и для широты Манчестра. Дальнейшие работы были рассмотрены в гл. IV.

IX. Способ растяжения проволок. Если металлическую проволоку подвергнуть внезапному растяжению, то она охлаждается. Мы впоследствии познакомимся с теорией этого явления и выведем формулу, определяющую величину охлаждения. Edlund произвел ряд опытов, представляющих замечательное подтверждение закона эквивалентности работы и теплоты. Для определения  $E$  они менее пригодны, хотя Edlund вывел и численное значение величины  $E$  из своих опытов. Прибор Edlund'a изображен на рис. 109. Испытуемая проволока натянута в вертикальном шкапике, дверцы  $C$  которого изображены открытыми. Нижний конец  $f$  проволоки прикреплен к рычагу  $pg$ ; конец  $p$  рычага находится несколько выше выступа, не дающего ему упасть. Вдоль рычага катится колесо  $e$ , поддерживающее груз  $d$ ; при помощи двух веревочек можно издали перекачивать груз от некоторого начального положения (около  $a''$ ) к концу  $p$  рычага и обратно. Ось вращения рычага находится в  $g$ ;

когда груз  $d$  находится в начальном положении, то он уравнивается противовесом  $O$ , так что натяжение проволоки равно нулю. Проволока прикреплена в  $f$  при помощи штифтика к рычагу; если вынуть штифтик, то проволока делается свободною. Изменения температуры проволоки

Рис. 109.



измерялись термоэлементом, изображенным на рисунке; не описываем его устройства. От него шли две проволоки к гальванометру, отклонение которого измерялось по способу трубы и шкалы. Мы можем это отклонение принять за меру количества теплоты, выделившейся или исчезнувшей в проволоке.



Эквивалентность между работой и теплотой доказывается следующими опытами: 1) Груз  $d$  быстро перекачивается от  $a''$  к  $p$ ; охлаждение проволоки измеряется отклонением  $u$  (в делениях шкалы) гальванометра. 2) Груз  $d$  перекачивается от  $p$  к  $a''$ ; получается нагревание, измеряемое отклонением  $u'$ . Теоретически  $u' = u$ ; вследствие неизбежных ошибок наблюдений получаются не вполне одинаковые числа, и мы примем  $\frac{1}{2}(u + u')$  за меру нагревания проволоки, когда она укорачивается вследствие перенесения груза  $d$  от  $p$  в  $a''$ . При этом проволока должна произвести работу, равную произведению веса  $p$  этого груза на удлинение  $\lambda$  проволоки; итак,  $r = p\lambda$ . Но удлинение  $\lambda$  пропорционально грузу  $p$ , а потому  $r = cp^2$ , где  $c$  множитель пропорциональности. 3) Груз  $d$  перемещается к концу  $p$ ; когда проволока приняла температуру окружающего воздуха, вынимают штифтик в  $f$ , вследствие чего проволока внезапно укорачивается, не производя никакой работы. Она сильнее нагревается, чем при втором опыте, и получается большее отклонение  $U$ . Разность  $U - \frac{1}{2}(u + u')$  очевидно служит мерою теплоты, которая была затрачена на производство работы  $r = cp^2$ . Отсюда следует, что при различных  $p$  отношение величин  $U - \frac{1}{2}(u + u')$  и  $p^2$  должно быть постоянным, что и подтвердилось опытами, как видно из следующей таблички;

$p$	$u$	$u'$	$U$	$\frac{U - \frac{1}{2}(u + u')}{p^2}$
11,848	46,5	46,0	96,5	0,66
6,665	29,3	27,1	41,6	0,67
8,393	33,9	33,2	54,5	0,61
10,242	42,2	42,2	74,0	0,68
10,758	56,0	54,7	116,0	0,70

Таким образом подтверждена эквивалентность между теплотой и работой в столь сложном явлении. В позднейшей работе Edlund'у удалось определить истинное изменение температуры проволоки, а след., и количество теплоты, выделяющейся или исчезающей в проволоке. Зная ее удлинение  $\lambda$ , он определил работу  $r$  и мог вычислить  $E$ . Проволоки из различного материала дали; серебро  $E = 444$ ; медь  $E = 430$ ; латунь  $E = 428 \frac{\text{нгр.-мет.}}{\text{б. калор.}}$ . Результат превосходный, если принять во внимание трудность определения малых изменений температуры проволоки.

Х. Способ затраты тепла на производство работы. Нигн производит замечательное исследование той потери тепла, которая сопровождается производством работы в цилиндре паровой машины. Исследуя машины в 100 и более паровых сил, Нигн измерял производимую ими работу  $r$  при помощи прибора, известного под названием индикатора Уатта. Чтобы найти затраченную на эту работу теплоту  $q$ , он определил количество  $Q$  тепла, получаемое паром в котле,  $q_1$  потерянное лучеиспусканием и теплопроводностью, и  $q_2$  — переданное холодильнику. В таком случае,

искомое  $q = Q - q_1 - q_2$ . Столь сложное исследование не могло дать точных результатов. Среднее из всех его определений оказалось  $E = 398$ , между тем как Clausius находит число  $E = 413$ , как среднее из некоторой части наблюдений Hirn'a, которая была раньше опубликована. Опыты Schroeter'a доказали, что при нынешних средствах наблюдений можно получить и более точное значение для  $E$ , исследуя холодильные машины, в которых разность между теплотою  $Q$ , отданною конденсатору и теплотою  $Q'$ , отнятой от охлаждаемого тела (рефрижератор), должна быть эквивалентна затраченной работе.

§ 4. О выражениях вида  $Xdx + Ydy$ , где  $X$  и  $Y$  функции от  $x$  и  $y$ . В термодинамике мы непрерывно встречаемся с особым рода двучленами или, в общем случае, многочленами. Правильное понимание смысла и свойств этих выражений может представить некоторые затруднения для начинающих заниматься термодинамикой. Недоразумения, могущие вследствие этого возникнуть, и действительно возникавшие, заставили Clausius'a предпослать изданию своих статей особую главу, разъясняющую свойства упомянутых выражений.

Положим, что  $x$  и  $y$  две независимые переменные,  $dx$  и  $dy$  их бесконечно малые приращения,  $X$  и  $Y$  две функции от  $x$  и  $y$ . Существуют два рода выражений вида  $Xdx + Ydy$ , резко друг от друга отличающиеся по смыслу и по своим свойствам.

А. Дифференциал функции двух переменных. Положим, что некоторая величина  $z$  есть однозначная функция двух независимых переменных  $x$  и  $y$ ; можно написать  $z = f(x, y)$ . Возьмем координатные оси и примем числа  $x$  и  $y$  за численные значения координат точек. Каждой точке  $C$  (рис. 110) на плоскости соответствуют определенные  $x$  и  $y$ , а след., также и определенное значение  $z$ , так что можно говорить о значениях величины  $z$  в различных точках плоскости. Полный дифференциал  $dz$  можно написать в виде

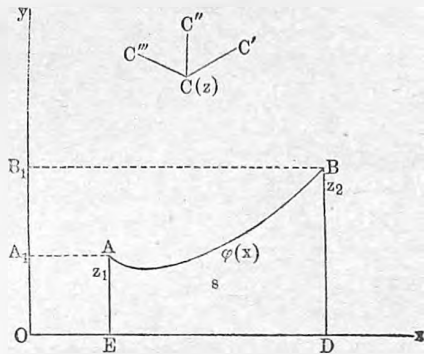
$$dz = Xdx + Ydy \dots \dots \dots (16)$$

где  $X$  и  $Y$  две функции от  $x$  и  $y$ , удовлетворяющие условию

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \dots \dots \dots (16, a)$$

Всякому бесконечно малому перемещению  $CC'$  в плоскости соответствует определенное значение  $dz$ , равное разности значений величины  $z$  в точках  $C'$  и  $C$ . Величина  $dz$  зависит от четырех величин  $x, y, dx$  и  $dy$ , из которых первые две суть координаты начала линии  $CC'$ , а другие две — проекции той же линии. Различно направленным линиям  $CC'$ ,

Рис. 110.



$CC''$ ,  $CC'''$  и т. д. соответствуют одинаковые  $x$  и  $y$ , но различные  $dx$  и  $dy$ , а след., и различные  $dz$ . Положим, что величина  $z$  имеет в точках  $A$  и  $B$  значения  $z_1$  и  $z_2$ ; соединим эти точки кривою, которую мысленно разобьем на элементы. Каждому элементу соответствует определенное значение величины  $dz$ . Возьмем сумму этих величин  $dz$  для всех элементов кривой  $AB$  и обозначим ее символически через

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (X dx + Y dy).$$

Каковая бы ни была  $AB$ , величина этого интеграла всегда равна

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (X dx + Y dy) = z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad \dots (17)$$

т. е. она равна разности значений величины  $z$  в крайних точках  $B$  и  $A$ .

Значение интеграла  $\int_A^B dz$  не зависит от пути, по которому мы переходим от точки  $A$  к точке  $B$ . Это понятно, так как сумма изменений ( $dz$ ) величины  $z$  всегда равна полному изменению  $z_2 - z_1$ . Чтобы для проверки вычислить интеграл  $\Omega$ , мы должны взять уравнение  $y = \varphi(x)$  кривой  $AB$ , вместо  $y$  вставить  $\varphi(x)$  в  $X$  и  $Y$  и, кроме того,  $dy = \varphi'(x) dx$ . Тогда  $\Omega$  примет вид

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) = f[x_2, \varphi(x_2)] - f[x_1, \varphi(x_1)] \quad \dots (18)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  координаты точек  $A$  и  $B$ . Итак,  $\Omega$  не зависит от вида функции  $\varphi(x)$ , впрочем не вполне произвольной, ибо кривая  $y = \varphi(x)$  должна пройти через точки  $A$  и  $B$ , так что  $\varphi(x_1)$  и  $\varphi(x_2)$  имеют всегда одинаковое значение, равное ординатам точек  $A$  и  $B$ .

Из предыдущего ясно, что

$$\text{по замкнутому контуру } \int dz = \int (X dx + Y dy) = 0 \quad \dots (19)$$

$B$ . Бесконечно малая величина вида  $X dx + Y dy$ . Возьмем две совершенно произвольные, однозначные функции  $X$  и  $Y$  двух независимых переменных  $x$  и  $y$ , приращения которых суть  $dx$  и  $dy$ . Составим двучлен  $X dx + Y dy$ ; он представит бесконечно малую величину, которую мы символически обозначим через  $dz$ , так что имеем аналогично (16)

$$dz = X dx + Y dy \quad \dots \dots \dots (20)$$

В виду произвольности функций  $X$  и  $Y$  имеем вообще

$$\frac{\partial X}{\partial y} \neq \frac{\partial Y}{\partial x} \quad \dots \dots \dots (21)$$

Разница между (16) и (20) прежде всего та, что никакой величины  $z$ , как функции от  $x$  и  $y$ , не существует, ибо если бы такая функция существовала, и выражение (20) представляло бы ее дифференциал, то

вместо (21) мы непременно имели бы равенство (16,а). Если  $z$  не существует, как функция от  $x$  и  $y$ , то и нельзя говорить о значении  $z$  в определенной точке плоскости, имеющей заданные координаты  $x$  и  $y$ . Но зато всякой бесконечно короткой линии  $CC'$ , начерченной на плоскости, соответствует определенное значение бесконечно малой величины  $dz$ , ибо, как и прежде, координаты  $x$  и  $y$  начала линии  $CC'$  определяют величины  $X$  и  $Y$ , а проекции линии  $CC'$  равны  $dx$  и  $dy$ , так что  $dz$  однозначно определено, если дано положение на плоскости, направление и длина линии  $CC'$ . Кривую  $AB$ , соединяющую две точки  $A$  и  $B$ , разделим на элементы; каждому из них соответствует определенное значение величины  $dz$ . Сумма  $\Omega$  этих значений представит некоторую величину, которую мы можем обозначить через  $z$ , так что

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (X dx + Y dy) = z \dots \dots \dots (22)$$

Чтобы вычислить  $z$ , мы, как и прежде, в  $X$  и  $Y$  вставим  $y = \varphi(x)$ , и вместо  $dy$  величину  $\varphi'(x)dx$ , где  $y = \varphi(x)$  уравнение кривой  $AB$ . Тогда  $\Omega$  примет вид, аналогичный (18),

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx = z \dots \dots \dots (23)$$

Но важная разница заключается в том, что значение этого интеграла зависит от вида кривой, соединяющей точки  $A$  и  $B$ , т.е. функции  $y = \varphi(x)$ . Отсюда ясно, что интеграл  $\Omega$ , взятый по замкнутому контуру, вообще имеет некоторое значение  $z_0$ , не равное нулю.

По замкнутому контуру

$$\int dz = \int (X dx + Y dy) = z_0 \geq 0 \dots (24)$$

Небесполезно иллюстрировать сказанное на частном примере, положив, напр., сперва  $z = xy^2$ ,  $dz = y^2 dx + 2xy dy$ . Возьмем точки  $A$  и  $B$  (рис. 111) с координатами  $(-a, b)$  и  $(+a, b)$ ; в них  $z_1 = -ab^2$ ,  $z_2 = ab^2$ , и потому для всякой кривой, соединяющей точки  $A$  и  $B$ , имеем  $\Omega = 2ab^2$ . Советуем проверить это для прямой  $AB$  ( $y = b$ ,  $ry = 0$ ) и для ломанной  $AOB$ , которую следует разбить на две части

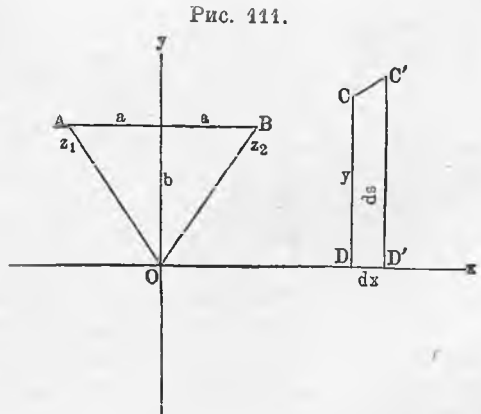


Рис. 111.

$AO$  и  $OB$ , уравнения которых  $y = \pm \frac{b}{a}x$ . Легко видеть, что для всякой кривой  $y = \varphi(x)$ , проходящей через  $A$  и  $B$ , мы получим  $dz = d\{x[\varphi(x)]^2\}$ , так что  $\Omega = x_2[\varphi(x_2)]^2 - x_1[\varphi(x_1)]^2 = x_2y_2^2 - x_1y_1^2 = 2ab^2$ .

Отбросим множитель 2 во втором члене выражения  $dz$ ; мы получаем бесконечно малую величину  $dz = y^2 dx + xy dy$ , которая уже не пред-

ставляется дифференциалом какой-либо функции величин  $x$  и  $y$ . Легко убедиться, что интеграл  $\Omega$ , взятый по прямой  $AB$ , равен  $2ab^2$ , между тем как интеграл, взятый по пути  $AOB$ , равен  $\frac{4}{3}ab^2$ , так что интеграл, взятый по замкнутому контуру  $ABOA$ , равен  $\frac{2}{3}ab^2$ .

Величины вида (20) постоянно встречаются в математике и мы лишь обобщили всем известные примеры, из которых простейший — выражение т. наз. дифференциала площади  $ds = ydx$ . Никакой величины  $s$ , как функции от  $x$  и  $y$  не существует и нет смысла говорить о значении  $s$  в данной точке. Зато всякой бесконечно малой линии  $CC'$  (рис. 111) соответствует определенное  $ds$ , имеющее в данном случае простое геометрическое значение; оно равно площади  $CC'D'D$ . Интеграл  $\Omega = \int_A^B ydx = s$  равен площади  $ABDE$  (рис. 110); его величина зависит от вида кривой, соединяющей точки  $A$  и  $B$ . Интеграл по замкнутому контуру не нуль; он равен площади фигуры, ограниченной этим контуром. Совсем другой характер имеет величина  $dz = ydx + xdy = d(xy)$ , дифференциал функции  $z = xy$ . Каждой точке соответствует определенное  $z$ , имеющее простое геометрическое значение. В  $A$  (рис. 110) она равна  $z_1 = x_1y_1 = \text{пл. } A_1AEOA_1$ ; в  $B$  она равна  $z_2 = x_2y_2 = \text{пл. } B_1BDOB_1$ . Интеграл

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (ydx + xdy) = \text{пл. } B_1BDEEA_1A_1B_1,$$

независимо от вида кривой, вдоль которой мы перешли от  $A$  до  $B$ ; интеграл по замкнутой кривой равен нулю.

§ 5. Величины, определяющие состояние вещества. До Gibbs'a рассматривали в термодинамике почти только химически однородные тела, которые, однако, могли быть физически и неоднородными, т. е., напр., частью находиться в твердом, частью в жидком виде, частью в парообразном и т. д. Огромное значение работ Gibbs'a заключается в применении термодинамических методов к таким системам, которые содержат в себе и химически разнородные части. Мы сперва будем рассматривать химически однородное тело и, вообще будем предполагать, что имеем дело с весовую единицу, напр., с 1 кг. какого-либо определенного вещества.

Физическое состояние такого „тела“ определяется двумя независимыми друг от друга величинами, которые мы, в общем случае, обозначим через  $x$  и  $y$ . Мы будем предполагать, что этими величинами определяется физическое состояние тела в обыденном смысле слова, т. е. настолько, насколько оно определяется, напр., в частном случае величинами  $x = p$  и  $y = t$  (внешним давлением и температурой). Электрическое и магнитное состояние, присутствие каких-либо особых внешних сил, действующих на тело, внутренние, хотя бы и стационарные движения величинами  $x$  и  $y$  вообще не определяются.

Всякую величину  $z$ , зависящую от состояния тела, мы назвали (т. I) функцией состояния. Она может быть рассматриваема как функция

от  $x$  и  $y$ . Когда мы пишем производную величины  $z$  по одной из независимых переменных, мы должны ясно обозначить, какая величина взята за другую независимую переменную. Положим, что в одном случае независимые переменные суть  $x$  и  $y$ , в другом  $x$  и  $\eta$ . В обоих случаях имеем производную  $\frac{\partial z}{\partial x}$ ; но в первом случае  $dz$  есть изменение величины  $z$ , вызванное изменением переменной  $x$  при условии  $y = \text{Const.}$ ; во втором же случае при условии  $\eta = \text{Const.}$  Для ясности мы во всех случаях, когда возможно недоразумение, будем пользоваться символами

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\eta,$$

опуская указание на другую независимую переменную, остающуюся постоянною, только в том случае, когда недоразумение невозможно.

Особый интерес представляет случай, когда независимые переменные суть какие-либо две из трех величин

$$v, \quad p, \quad t,$$

где  $v$  объем,  $p$  внешнее давление и  $t$  температура. Третья величина является в этом случае функцией состояния, т. е. функцией двух остальных.

Мы имеем, таким образом, три функции

$$v = f_1(p, t), \quad p = f_2(v, t), \quad = f_3(v, p),$$

которые можно рассматривать, как различные формы одного и того же уравнения состояния

$$F(v, p, t) = 0 \dots \dots \dots (25)$$

данного тела (т. I). Три функции (25) дают шесть производных:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v.$$

Эти производные попарно представляют величины друг другу обратные; так, напр.,

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = 1 : \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t,$$

ибо в обеих дробях мы имеем дело с одною и тою же парю сопряженных изменений  $dv$  и  $dp$ , величин  $v$  и  $p$ , имеющих место при  $t = \text{Const.}$  Точно так же вторая из шести производных равна обратной пятой, и четвертая — обратной шестой. Остаются три производные самостоятельные, и мы выберем как таковые следующие:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \dots \dots \dots (26)$$

Между ними существует, однако, простая связь. Мы имеем:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt, \quad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt.$$

Положим  $p = \text{Const.}$ ; тогда  $dp = 0$  и эти два равенства дают:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt, \quad 0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt.$$

Величины  $dv$  и  $dt$  в обоих равенствах одни и те же, соответствующие случаю, когда  $p = \text{Const.}$ , т. е. когда  $v$  и  $t$  меняются при постоянном внешнем давлении. Вставим  $dv$  во второе равенство, сократим на  $dt$  и перенесем один член в другую сторону. Получаем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v,$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -1 \quad \dots \dots \dots (27)$$

Формула, которую легко запомнить, и которая представилась бы весьма странною, если бы отбросить скобки и подписанные под ними буквы. Вводя величины (26), получаем

$$\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v} = -1 \quad \dots \dots \dots (28)$$

Величины (26), связанные равенством (28), имеют определенное физическое значение, а именно:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p &= \alpha v_0 \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t &= -\beta v \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v &= \gamma p_0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (29)$$

где  $\alpha$  коэффициент теплового расширения, см. (18) стр. 11,  $\beta$  коэффициент объемного сжатия (т. I) и  $\gamma$  термический коэффициент давления, см. (50) стр. 112. Вставляя (29) в (28), получаем

$$\alpha v_0 = \beta \gamma v p_0 \quad \dots \dots \dots (30)$$

связь между тремя коэффициентами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  для всех тел. Так, напр., для ртути при  $0^\circ$  ( $v = v_0$ ) и 760 мм. имеем  $\alpha = 0,00018$ , далее  $\beta = 0,000004$ , если за единицу давления принять атмосферу. Формула (30) дает  $\gamma = \alpha : \beta = 45$ ; это значит, что если  $Hg$  нагреть от  $0^\circ$  до  $1^\circ$  при постоянном объеме, то внешнее давление должно увеличиться на 45 атмосфер.

Следует привыкнуть смотреть на все встречающиеся у нас функции состояния и на их производные, именно как на функции состояния, т. е. как на функции каких-либо двух величин, определяющих состояние тела. Так, напр.,  $\alpha v_0$  равно производной по  $t$  некоторой функции от  $p$  и  $t$ ; след.  $\alpha v_0$  непосредственно здесь представляется также, как функция от  $p$  и  $t$ . Но такое представление слишком узко;  $\alpha$  есть функция состояния, как и все величины, входящие

в уравнение (30), которое есть связь между шестью функциями состояния, или шестью функциями двух переменных  $x$  и  $y$ .

До сих пор мы предполагали, что имеем дело с одним однородным телом; выражаясь точнее, с единицей веса химически и физически однородного вещества. Состояние подобного тела, вообще говоря, определяется численными значениями двух независимых переменных  $x$  и  $y$ . Назовем системой тел, или просто системой, совокупность нескольких тел или веществ, взятых в произвольных количествах и могущих оказывать друг на друга различные физические и химические воздействия. Состояние такой системы определяется большим числом независимых переменных или, как их иногда называют, параметров.

**§ 6. Обратимые и необратимые процессы.** Переход тела или системы из некоторого начального состояния в новое состояние называется процессом. Мы называем процесс, или изменение состояния, бесконечно малым, если при этом процессе параметры изменяются на бесконечно малые величины, напр., для одного тела на  $dx$  и  $dy$ . Всякий конечный процесс можно рассматривать, как совокупность бесконечно большого числа последовательных бесконечно малых процессов; эти последние можно еще назвать элементарными процессами.

Чрезвычайно важную роль играет в термодинамике разделение процессов на обратимые и необратимые. Однако весьма трудно дать простую и вместе с тем достаточно общую характеристику этих двух родов процессов. Может быть только при дальнейшем развитии науки удастся найти окончательную формулировку для этой характеристики. Из отсутствия такой формулировки вытекает возможность всяческих недоразумений, в особенности у начинающих. Мы сперва рассмотрим некоторые частные случаи обратимых и необратимых процессов, а затем попытаемся обобщить полученные результаты.

Процесс называется обратимым, если он может быть пройден в обоих направлениях, как от состояния  $A$  к состоянию  $B$ , так и от состояния  $B$  к состоянию  $A$ . В обоих случаях проходятся одни и те же промежуточные состояния, но только в обратном порядке.

Окончательный результат двух обратимых процессов, из которых второй есть обращение первого, должен быть нулем, т. е. все тела, которые принимали какое-либо участие в процессах и подвергались при этом каким-либо изменениям состояния, должны по истечении обоих процессов, в точности вернуться в те первоначальные состояния, в которых они находились до начала первого процесса. Два такие взаимно противоположные процесса не производят никакого изменения во вселенной.

Для обратимости конечного процесса очевидно необходимо, чтобы все элементарные процессы, из которых он состоит, были бы обратимы. Конечный процесс необратим, если хоть одна произвольно малая часть его необратима.

Рассмотрим типичный пример необратимого процесса — внезапное расширение газа в соседнее пустое пространство. Этот процесс



может быть адиабатическим, если во время расширения газа не происходит обмена тепла между газом и окружающим пространством. Вместе с тем это процесс изотермический, по крайней мере для идеального газа. Он, очевидно, необратим, так как мы не можем вернуть газ в прежнее состояние без участия новых тел, которые частью сожмут газ до прежнего объема, частью отнимут от него выделяющуюся при сжатии теплоту. Когда газ вернется в первоначальное состояние, все же останутся изменения в других телах. К этому присоединяется еще следующее важное обстоятельство. Промежуточные состояния, проходимые газом при сжатии, отнюдь не тождественны с промежуточными состояниями, пройденными газом при расширении в пустоту. При расширении заполнялся почти мгновенно весь увеличенный объем, при чем давление в разных местах объема, занятого газом, некоторое время имело разные значения и лишь постепенно уравнивалось. Это уравнение давления может совершаться даже довольно медленно, напр., при истечении газа из очень узкого отверстия.

После этих общих соображений и разбора одного примера перейдем к рассмотрению условий, определяющих обратимость или необратимость процесса. Прежде всего введем понятие о физическом равновесии, которое может относиться к любому процессу. Понятие о равновесии, даваемое в механике, и относящееся к процессу движения, представляет частный случай вводимого нами понятия. Представим себе какой-либо физический процесс, связанный с изменением состояния одного или нескольких тел системы. Самое возникновение этого процесса должно вызываться определенными причинами, обусловленными состоянием тела или системы в данный момент. Вообще говоря, состояние тела или системы дает возможность указать эти причины возникновения процесса. Предположим, что состояние тела таково, что нет причин для возникновения данного процесса. Тогда процесс и не возникнет, он невозможен, для него нет достаточного основания. В таком случае говорят, что тело, или система, по отношению к данному процессу находится в состоянии физического равновесия. Самый физический процесс можно рассматривать, как последовательное приближение к состоянию равновесия. Когда равновесие достигнуто, процесс прекращается.

Следующая особенность отличает физические равновесия. Всякое механическое равновесие представляется нам, поскольку мы можем проникнуть во внутренний смысл механических процессов, чисто статическим; физическое равновесие, напротив, часто носит характер динамический. Такой характер имеет равновесие, в том случае, если наблюдаемый физический процесс есть результат двух процессов, происходящих в двух взаимно противоположных направлениях и обладающих различной интенсивностью. Если интенсивности двух процессов равны, то их результат, т. е. наблюдаемый физический процесс исчезает и мы имеем случай динамического равновесия. Сюда относятся тепловое или температурное равновесие соприкасающихся тел, равновесие между жидкостью и ее паром и т. д.

Рассмотрим сначала отдельное изолированное тело, напр., один килограмм какого-либо определенного вещества. Это может быть водород, ртуть, медь или какое-либо другое химически однородное вещество; различные части его могут, однако, быть в различных физических состояниях, напр., лед и вода, жидкость и пар, или в различных аллотропических состояниях, напр., белый и красный фосфор. Часть вещества может быть диссоциирована, что происходит, напр., с парами иода; рассматриваемое тело может быть и раствором. Во всяком случае, тело изолировано и, следовательно, его запас энергии не может быть изменен. В таком теле мыслимы различные физические процессы, напр., перенос теплоты, изменение давления в разных частях, переход из одного состояния в другое, аллотропические превращения, диссоциация, диффузия и т. д. Однако каждый такой мыслимый физический процесс только тогда произойдет в действительности, если тело по отношению к нему не находится в равновесии; при этом направление процесса будет таким, что произойдет приближение тела к состоянию равновесия. В обратном направлении процесс в изолированном теле ни в каком случае произойти не может. Вряд ли нужно пояснять эту мысль на примерах из числа рассмотренных выше процессов. Эти простые соображения приводят к следующему важному результату: все физические процессы, совершающиеся в изолированном теле, необратимы (т. е. не могут произойти в обратном направлении при условии изолированности данного тела). Собственно говоря, следует исключить при этом те процессы, в которых играет роль нечто в роде инерции, т. е. в которых тело переходит через состояние равновесия, и затем происходит процесс в обратном направлении. Однако высказанное положение может быть обобщено и на эти процессы, если они, как это обыкновенно бывает, постепенно затухают, т. е. амплитуды последовательных, направленных в противоположные стороны процессов, постепенно уменьшаются. Если мы исключим чисто механические, совершающиеся без трения, т. е. в природе вовсе не встречающиеся процессы, то высказанное положение справедливо без ограничений.

Повидимому, все необратимые процессы, совершающиеся в изолированном теле, имеют еще следующий общий признак. Мы определяли состояние тела определенными параметрами. Такими параметрами могут быть температура, давление, концентрация и т. д. Если мы выбрали для определения состояния тела его температуру  $t$ , то мы предполагаем, что эта температура в каждый данный момент имеет вполне определенное значение. Но мы замечаем, что всякий раз, когда в теле совершается необратимый процесс переноса теплоты, понятие о температуре тела теряет смысл, так как при таком процессе мы имеем в теле бесконечное множество различных температур, относящихся к различным его элементам. Равным образом нельзя в данном теле однозначно определить величину давления в течение необратимого процесса уравнивания давления (расширение газа в соседнее пустое пространство). Состояние раствора определяется между прочим его концентрацией. Во время необратимого про-

цесса диффузии растворенного вещества, очевидно, не может быть речи об определенной концентрации раствора. Итак, повидимому, при каждом необратимом процессе один параметр становится неопределенным и как характеристика состояния теряет смысл.

Перейдем теперь к общему случаю вполне произвольной системы тел, в которой возможны самые разнообразные физические процессы. Может явиться мысль, что следует отдельно разобрать случай изолированной системы. Однако, такое заключение будет неверно, если мы хотим выяснить условия обратимости физических процессов, так как мы считаем процесс только тогда обратимым, если, по обращении его, все тела, в нем участвовавшие, вернулись в свое первоначальное состояние. Поэтому, если, напр., данная система подвергается положительному или отрицательному притоку теплоты, то тела, поглощающие или отдающие эту теплоту должны быть включены в систему. Итак, систему во всяком случае следует считать изолированной, всякий обмен энергии между ней и внешним миром, будь то в виде энергии световой, тепловой или электрической, следует считать невозможным. Но с другой стороны не исключаются чисто механические взаимодействия между системой и внешним миром. Если, напр., система находится под давлением  $p$ , то это давление должно уравниваться равным ему давлением внешних тел, напр., стенок сосуда (среди них могут быть и подвижные части, напр., поршни). Мы можем, поэтому, рассматривать  $p$ , как давление, производимое на систему внешними, не принадлежащими к системе, телами. Это давление  $p$  может быть величиною переменною.

Изменение величины давления возможно только при соответственных изменениях во внешних телах. Однако, нет надобности причислять, вследствие этого, внешние тела к системе, так как рассматриваемые изменения могут быть кинематического характера (изменения положения) и уже во всяком случае принадлежат к числу чисто механических процессов. А чисто механические процессы, которые одни только и возможны в данном случае, всегда могут быть произведены вполне обратимым способом (см. ниже). Следовательно ясно, что нет необходимости включать в систему эти внешние тела.

Применим теперь к случаю системы наши прежние рассуждения. В системе мыслимы самые разнообразные физические процессы. Если система по отношению к одному из мыслимых процессов находится в равновесии, то этот процесс не произойдет, так как нет достаточного основания для его возникновения. Если система по отношению к данному процессу не находится в равновесии, то этот процесс должен возникнуть. При этом процесс совершается в том направлении, которое приближает тело к состоянию равновесия, и необратим, т. е. нельзя вернуть системы в прежнее состояние, не подвергая ее никаким внешним воздействиям, кроме чисто механических. Следует отметить, что мы рассматриваем только физические, а не чисто механические процессы внутри нашей системы, так как чисто механические процессы всегда обратимы.

Всякий физический процесс, возникший в системе тел благодаря тому, что система, по отношению к нему, находится не в состоянии равновесия, необратим. Можно указать, как на общий признак таких процессов, на то, что они совершаются с конечною скоростью.

При каждом физическом процессе мы должны рассматривать все тела, участвовавшие в нем. В таком случае мы можем очевидно сказать, что каждый физический процесс совершается в изолированной системе. Процесс, происходящий в неизолированной системе, очевидно, всегда можно рассматривать, как часть полного физического процесса, происходящего в изолированной системе, частью которой представляет данная система. Процесс, происходящий в неизолированной системе, можно назвать парциальным процессом. Мы можем теперь высказать следующее положение:

Если физический процесс необратим, то и все парциальные процессы, из которых он состоит, также необратимы. Разумеется, не следует смешивать парциальные процессы, происходящие одновременно в разных частях системы, с происходящими последовательно во времени частями одного процесса.

Мы видели, что все физические процессы, в течение которых система находится на конечном расстоянии от состояния равновесия, необратимы. Отсюда следует, что процесс только тогда обратим, когда система постоянно находится в состоянии равновесия, по отношению к данному процессу, или, что в пределе одно и то же, бесконечно близка к состоянию равновесия.

Так как состояние равновесия как раз и есть то состояние, при котором процесс не происходит, то ясно, что обратимый процесс вообще произойдет только тогда, когда условия, определяющие состояние системы, изменятся. Но благодаря этому изменению состояние системы не должно ни на один момент отличаться на конечную величину от состояния равновесия. Отсюда следует, что самые изменения должны происходить бесконечно медленно.

Физический процесс только тогда обратим, когда он может быть представлен в виде ряда последовательных состояний, каждое из которых бесконечно мало отличается от состояния равновесия по отношению к данному процессу; обратимый физический процесс должен происходить бесконечно медленно. Если такой процесс совершается системой в обратном направлении, то последовательные состояния, проходимые системой в прямопротивоположном направлении, также должны лишь бесконечно мало отличаться от состояния равновесия. Из вышеизложенного видно, что обратимый физический процесс представляет идеальный, предельный случай, который практически никогда не осуществляется.

Покажем теперь на нескольких примерах, каким образом можно себе представить возникновение обратимых процессов.

I. Как первый пример разберем процесс нагревания или охлаждения некоторого тела  $A$  от  $t_1^0$  до  $t_2^0$  вследствие притока или выделения теплоты. Если процесс происходит вследствие соприкосновения с некоторым телом  $B$  или вследствие излучения последнего, при чем температура тела  $B$  отличается на конечную величину от температуры тела  $A$ , то система  $A + B$  ни на один момент не находится в тепловом равновесии, и процесс, очевидно, необратим. Для того, чтобы обратимым способом изменить температуру тела  $A$  от  $t_1^0$  до  $t_2^0$ , надо себе мысленно представить бесконечное множество тел  $B_1, B_2, B_3 \dots B_n$  таких, чтобы температуры двух последовательных тел  $B$  отличались между собой лишь бесконечно мало, и чтобы в предельном случае последовательный ряд тел  $B$  обладал всеми промежуточными температурами от  $t_1^0$  до  $t_2^0$ . Если мы приведем тело  $A$  последовательно в соприкосновение со всеми этими телами  $B$ , то температура тела  $A$  изменится от  $t_1^0$  до  $t_2^0$ . Состояние системы в каждый момент бесконечно мало отличается от состояния равновесия, и весь процесс обратим: если мы снова приведем тело  $A$  в соприкосновение с телами  $B$ , но в обратной последовательности, то процесс совершится в обратном направлении. Результат совокупности двух процессов, в предельном случае, есть нуль.

II. Как второй пример разберем процесс, возникающий при изменении давления; для наглядности допустим, что наша система газообразна и пренебрежем действием силы тяжести. Мы можем себе представить ряд случаев, когда давление  $p_1$  внезапно становится неравномерным. Напр., может быть внезапно удалена (разбита) перегородка, отделяющая рассматриваемое пространство от соседнего, где давление имеет другую величину  $p_2$  (напр.,  $p_2 = 0$ , или же  $p_2 > p_1$ ); или внутри самой системы может произойти взрыв. Во всех этих случаях в течение процесса в каждой точке наблюдается определенное, меняющееся со временем давление; но о давлении, как о параметре, определяющем состояние системы, уже нельзя говорить. Это понятие утратило всякий смысл. Система находится на конечном расстоянии от состояния равновесия, и процесс необратим.

Существенно то же самое получается, если внешнее давление  $p_1$ , производимое на систему, вдруг меняется на конечную величину. Пусть, например, система в каком-либо месте ограничена подвижным поршнем, массой которого можно пренебречь. Если внешнее давление вдруг понизится с  $p_1$  до  $p_2$ , то газ расширится. Непосредственно под поршнем давление сразу понизится до  $p_2$ . Внутреннее давление делается неопределенным, и процесс необратим. Внешняя работа  $r$  равна

$$r = \int p_2 dv = p_2(v_2 - v_1),$$

где  $v_1$  первоначальный объем газа,  $v_2$  объем газа в конце процесса. Только в том случае, если давление непрерывно меняется, т. е. если система подвергается как бы действию бесконечно большого числа последовательных давлений, процесс становится обратимым. Так как давления в системе уравниваются, вообще, очень быстро, гораздо быстрее, чем тем-

пературы, то процесс в действительности может совершаться с довольно большой скоростью.

Только при обратимом бесконечно малом расширении элементарная работа определяется уравнением  $dr = pdv$ . При обратимом расширении состояние системы в каждый данный момент бесконечно мало отличается от состояния равновесия.

III. Рассмотрим теперь процесс испарения жидкости. Система, состоящая из жидкости и пара, находится в равновесии по отношению к разбираемому процессу, если пар насыщен, т. е. обладает вполне определенной упругостью, которая для данной жидкости есть функция температуры. Испарение произойдет, например, в том случае, если увеличится объем  $v$  системы. Процесс обратим, если это увеличение объема происходит бесконечно медленно. Если оно происходит с конечной скоростью, то система удаляется от состояния равновесия, в особенности, если к пару примешан какой-нибудь индифферентный газ (напр., воздух); тогда процесс испарения становится необратимым.

IV. Растворение твердого тела в жидкости, напр., соли в воде, только тогда является обратимым процессом, когда раствор в каждый момент насыщен. Процесс, обыкновенно понимаемый под словом „растворение“, необратим: он сопровождается самостоятельным и также необратимым процессом диффузии растворенного вещества в растворе. При этом параметр, характеризующий раствор, — концентрация, — становится неопределенным подобно тому, как в прежних примерах становились при необратимых процессах неопределенными температура или давление. Процесс растворения произойдет обратимым образом, если соблюсти, напр., следующие условия. На дне высокого цилиндрического сосуда, закрытого подвижным поршнем, находится сухая соль. Пространство над солью занято парами воды, упругость которых равна той упругости, которую имеет пар над насыщенным раствором соли при температуре системы. Будем теперь бесконечно медленно опускать поршень и вместе с тем поддерживать температуру постоянной. Образуется насыщенный раствор. Если теперь столь же медленно поднимать поршень, то система возвратится в свое первоначальное состояние.

V. Необратимым представляется всякий процесс, при котором мы имеем движение тела, сопровождающееся трением, следовательно всякое движение на земной поверхности. При всяком таком движении происходит превращение видимого движения в теплоту, а это процесс необратимый. Если тело движется равномерно, то мы имеем равновесие между действующими на тело внешними силами и силой трения. Отсюда следует, что равновесие является хотя и необходимым, но не всегда достаточным условием обратимости какого-либо процесса. Следует, впрочем, заметить, что в данном случае мы имеем только механическое, но не тепловое равновесие: температура тела становится неопределенной величиной. Легко видеть, что в случае неравномерного движения скорость тела  $v$  также становится неопределенной величиной благодаря трению, так как необходим некоторый конечный

промежуток времени, чтобы изменение  $v$  у трущейся поверхности перешло к другим частям тела.

Необратимы также все процессы диффузии в твердых, жидких и газообразных телах.

Повидимому необратимы также и все те процессы, которые возникают благодаря некоторому „освобождающему действию“. Такое действие сопровождается весьма малой затратой энергии, не имеющей никакой внутренней связи с собственно главным процессом и служащей только для устранения какого-либо препятствия для возникновения главного процесса. Сюда относятся, напр., открытие крана, благодаря чему вода или газ, находящиеся в сосуде, могут начать вытекать; разряд конденсатора (напр., лейденской банки), замыкание электрического тока, маленькая искра или сотрясение, вызывающие взрыв, зажигание горючего материала и т. д. Во всех этих случаях возникшие процессы необратимы.

Само собою ясно, что все процессы, возникающие при первоначально устойчивом равновесии системы, необратимы. Сюда относится застывание переохлажденных жидкостей и пересыщенных растворов; далее, аллотропическое изменение, происходящее не при температуре, характеризующей превращение; например, превращение обыкновенного металлического олова при низкой температуре в его серое аллотропическое видоизменение. Последний процесс обратим, если он происходит при температуре  $20^{\circ}$ .

Переходим к одной из самых интересных и важных сторон разбираемого нами вопроса. Мы уже заметили выше, что в чистой механике, т. е. в учении о движении и о силах, мы встречаемся только с обратимыми процессами. Действительно, невозможно на основании законов механики построить необратимый процесс. Возникает, таким образом, дилемма. С одной стороны идеалом физики являлось до недавнего времени сведение всех физических процессов к законам механики, взгляд на весь доступный наблюдению неорганизованный мир, как на механическую систему, в которой действуют силы и происходят движения.

С другой стороны наблюдение приводит нас к такому выводу: в то время, как все механические процессы обратимы, все физические процессы на деле необратимы, так как выше рассмотренные обратимые физические процессы представляют только идеальные случаи, которые теоретически возможны, но в действительности неосуществимы.

Бессмертная заслуга Boltzmann'a заключается в том, что он устранил это недоразумение и показал, в чем заключается истинная причина необратимости физических процессов. Эта причина: молекулярное строение материи, громадное число молекул, из которых состоит каждое, даже очень маленькое, в обычном смысле слова, тело. Boltzmann удачно применил к движению молекул законы теории вероятностей и объяснил кажущееся противоречие между законами

наблюдаемых физических явлений и законами механики. Введенный им в науку метод называется теперь статистическим методом.

Поясним этот метод на двух примерах.

1. Представим себе два замкнутых пространства  $A$  и  $B$ , отделенных друг от друга перегородкой. Пространство  $B$  совершенно пусто; в  $A$  находится одна молекула; она быстро движется, постоянно меняет направление движения, ударяясь о стенки  $A$  и отражаясь, согласно кинетической теории газов, как упругое тело. Удалим теперь перегородку, тогда очень скоро окажется, что молекула перешла в пространство  $B$ . Этот чисто механический процесс перехода из  $A$  в  $B$ , очевидно, вполне обратим; через некоторое время молекула снова окажется в  $A$  и, если в этот момент задвинуть перегородку, то первоначальное состояние (молекула в  $A$ ) восстановится. Пусть теперь в  $A$  находятся две молекулы, движущиеся независимо одна от другой и, быть может, время от времени сталкивающиеся. Если мы удалим перегородку, то снова произойдет обратимый процесс, так как наверное через некоторое время обе молекулы случайно окажутся в  $A$ . Ждать этого случая придется вообще несколько дольше чем при одной молекуле. При трех молекулах ждать придется еще дольше. При четырех, пяти шести молекулах вероятность того, что из всех возможных случаев распределения молекул между объемами  $A$  и  $B$  осуществится как раз тот, при котором все молекулы находятся в  $A$ , становится все меньше и меньше, и придется ждать все дольше и дольше, пока удастся в действительности наблюдать такой, теоретически, очевидно, вполне возможный случай. При десяти молекулах может быть пройдет много часов, при двадцати — много лет, а при ста — тысячелетия, пока случайно все молекулы в один и тот же момент окажутся в  $A$ .

Пусть теперь в  $A$  находится газ, содержащий  $10^{20}$  молекул. Если мы удалим перегородку, то весьма быстро установится динамическое равновесие, при котором отношение числа молекул в  $A$  к числу молекул в  $B$  приблизительно равно отношению объемов этих пространств. В данный промежуток времени приблизительно столько же молекул летят от  $A$  к  $B$ , как и от  $B$  к  $A$ . Отношение чисел молекул в  $A$  и  $B$  постоянно колеблется, не удаляясь, однако, значительно от отношения объемов. Теоретически вполне мыслимо, что при беспорядочном движении молекул случайно все  $10^{20}$  молекул в какой-либо момент окажутся в пределах пространства  $A$ . Но вероятность такого события невообразимо мала, и поэтому оно никогда не наблюдалось и не будет наблюдаться. Чрезвычайно мала даже и вероятность того случая, чтобы отношение числа молекул в  $A$  к числу молекул в  $B$  настолько отличалось от отношения объемов, чтобы разность давлений стала бы доступной измерению. Даже если бы это произошло, то отношение давлений снова изменилось бы в столь короткое время, что, конечно, не удалось бы обнаружить этой разности давлений.

Итак, расширение газа из  $A$  в пустоту  $B$ , как механический процесс, обратимо. Но вероятность обращения так мала, что это обращение



не удается наблюдать; оно никогда не происходит. То, что никогда не происходит, т. е. не может быть наблюдаемо, для нас является невозможным процессом, и поэтому расширение газа в пустоту, как физический процесс, необратимо.

II. Рассмотрим движение тела  $A$  с трением на горизонтальной поверхности другого тела  $B$ . Начальная скорость тела  $A$  пусть будет  $v_0$ , т. е. в начале движения все молекулы тела  $A$  имеют составляющую скорости  $v_0$ , направленную в сторону движения. Вследствие трения движение молекул тел  $A$  и  $B$  меняется таким образом, что скорость  $v$  непрерывно уменьшается; в то же время истинная скорость неправильного движения молекул возрастает. Наконец  $v$  становится равным 0 и тело  $A$  останавливается. Этот чисто механический процесс несомненно обратим. Те же столкновения молекул, которые уменьшили  $v$  до нуля, могут случайно повести к тому, что все молекулы получают общую скорость  $v$ , так что спокойно лежащее тело начнет двигаться с возрастающей скоростью, вследствие чего в начальной точке снова будет  $v = v_0$ . Но нам никогда не придется наблюдать подобного процесса, так как вероятность его невообразимо мала. Поэтому процесс движения тела с трением, как физический процесс, необратим.

Мы ограничимся этими двумя примерами; нетрудно применить те же рассуждения и к другим необратимым физическим процессам. Теперь ясно, почему этот метод рассмотрения называется статистическим. Различные возможные результаты движения данного числа молекул распределяются сообразно тому, как часто они случаются; так поступают в статистике. Результаты движения, вполне возможные механически, а следовательно и математически, но вместе с тем характеризующиеся невообразимо малой вероятностью, соответствуют тем физическим процессам, которые никогда не наблюдаются, а следовательно, для нас невозможны. Таким образом мы приходим к следующему результату.

Физический процесс необратим, если его обращение представляет процесс, статистически в высшей степени невероятный.

Существование необратимых физических процессов, таким образом, вовсе не противоречит механическому мировоззрению. Молекулярная гипотеза в связи с исчислением вероятностей образует мост, связующий теоретически всегда обратимые механические явления с наблюдаемыми, не обратимыми физическими явлениями.

§ 7. Круговые процессы. Графические изображения. Из числа различных процессов в теоретическом отношении особенно важны так называемые круговые процессы. Если в теле или в системе совершались различные физические процессы и, в конце концов, тело (или система) снова вернулось в первоначальное состояние, то мы говорим, что произошел круговой процесс. Не следует смешивать кругового процесса с обратимым процессом, протекавшим сначала в одном, потом в обратном направлении. Если мы обозначим начальное состояние тела

или системы через  $A$ , а через  $B$  некоторое промежуточное состояние тела или системы, возможно более отличающееся от  $A$ , то при круговом процессе состояние тела или системы по некоторому определенному пути меняется от  $A$  до  $B$ , а затем по другому пути обратно от  $B$  до  $A$ .

Обратимый круговой процесс должен состоять из ряда обратимых элементарных процессов; круговой процесс необратим, если какая-либо часть его необратима. Легко понять, что изолированная система не может совершать кругового процесса. Действительно, мы видели, что в изолированной системе физические процессы происходят в том случае, если система не находится в состоянии равновесия по отношению к данному процессу. Процесс в данном случае является ни чем иным, как стремлением системы к состоянию равновесия. Обратный процесс, т. е. удаление от состояния равновесия, возможен лишь при участии внешних тел.

Конечно, внутри системы возможны и обратимые процессы, но без участия внешних тел они не могут течь в обратном направлении, как это видно из рассмотренного выше ряда примеров. Если, напр., какое-либо тело системы приобрело известное количество теплоты путем теплопроводности или лучеиспускания, то этот процесс мог быть обратимым только в том случае, если в системе заключается бесконечно большое число источников теплоты. Обращение при этом возможно только по тому же самому пути, а следовательно кругового процесса мы не получим. При некоторых других обратимых процессах система непременно подвергается действию внешних сил. При двух различных обратимых процессах, ведущих от состояния  $A$  к состоянию  $B$ , работа внешних сил должна быть различна. Следовательно, при круговом процессе, когда тело или система по одному пути переходит от  $A$  к  $B$ , а затем по другому пути обратно от  $B$  к  $A$ , вся работа внешних сил не равна нулю. Следовательно, вне системы произошли изменения. Из этих рассуждений непосредственно следует: в изолированной системе только какая-либо часть  $M_1$  может совершать круговой процесс; при этом состояние какой-либо другой части  $M_2$  той же системы должно измениться. Следовательно, круговой процесс всегда есть парциальный процесс. Если круговой процесс обратим и вслед за тем совершается в обратном порядке, то вся система возвращается в первоначальное состояние; если круговой процесс необратим, то по окончании его в других частях системы должны оказаться какие-либо изменения состояния.

Важную роль играют в термодинамике графические изображения, которыми впервые воспользовался Clapeyron. Возьмем обыкновенные координатные оси и будем на осях откладывать величины  $x$  и  $y$ , определяющие состояние тела. В таком случае точка на плоскости является представителем определенного состояния тела. Понятно, что положение этой точки, при одном и том же состоянии тела, будет весьма различное, смотря по выбору независимых переменных  $x$  и  $y$ . Два различных состояния тела изображаются двумя различными точками  $A$  и  $B$  (рис. 112);

переход тела от состояния  $A$  к состоянию  $B$  изобразится некоторою кривою  $ACB$ , уравнение которой выражает собою закон перехода тела от начального состояния к состоянию окончательному.

Итак, кривою  $ACB$  соответствует совершенно определенный физический процесс, которому подвергнуто данное тело. Следует обратить внимание на то чрезвычайно важное обстоятельство, что только обратимые процессы могут быть представлены графически. Это следует уже из того, что, как выше указано, при необратимом процессе, по крайней мере, один из параметров, определяющих состояние тела, становится неопределенным. Примеры, ниже приведенные, послужат к дальнейшему выяснению этой мысли.

В дальнейшем изложении каждый раз, когда физический процесс изображен графически, будет предполагаться, что мы рассматриваем процесс обратимый.

Существует бесконечное множество различных обратимых процессов,

Рис. 112.

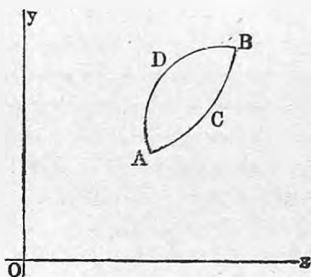
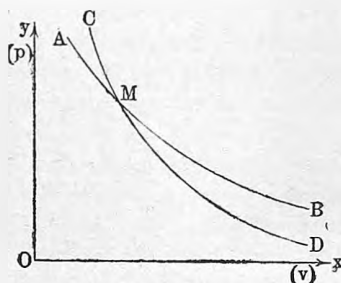


Рис. 113.



переводящих тело из начального состояния  $A$  в новое состояние  $B$ . Каждая кривая  $ACB$ , соединяющая точки  $A$  и  $B$ , изображает такой процесс.

Один и тот же физический процесс выражается весьма различными кривыми в зависимости от того, какие параметры  $x$  и  $y$  мы выберем для определения состояния тела.

Обратимый круговой процесс изображается замкнутой кривою, напр.,  $ADBCA$ . Двум направлениям, в которых этот процесс может совершаться, в графическом изображении соответствуют направления  $ADBCA$  и  $ACBDA$ . Разберем теперь подробнее некоторые особенно важные процессы.

Процесс называется изотермическим, если он происходит при постоянной температуре  $t = \text{Const}$ . Кривая, изображающая этот процесс, называется изотермою. Если за одну из независимых переменных  $x$  и  $y$  принята температура  $t$ , то изотерма есть прямая, перпендикулярная к оси  $t$ . Если за независимые переменные принять  $v$  и  $p$ , то для идеальных газов уравнение изотерм  $pv = \text{Const}$ ; это равносторонние гиперболы, ассимптоты которых суть координатные оси. При необратимом изотермическом расширении газа невозможно графически изобразить промежуточные состояния, напр., при расширении газа в пустоту да-

вление  $p$  представляется величиною неопределенною. Для системы, состоящей из жидкости и ее насыщенного пара, изотерма есть прямая, параллельная оси  $v$ , ибо при заданной температуре упругость  $p$  насыщенного пара от  $v$  не зависит, т. е. уравнение изотермы в этом случае  $p = \text{Const.}$

Каждой температуре  $t$  соответствует определенная изотерма, так что всевозможные изотермы представляют беспрельдно большое число кривых линий, которые, понятно, нигде не пересекаются. Через каждую точку  $M$  (рис. 113) на плоскости, в которой расположены координатные оси  $x$  и  $y$ , можно провести изотерму  $AMB$ ; ее точки определяют состояния тела, при которых температура имеет одно и то же значение. Мы всегда можем себе представить, что изотермическое изменение состояния тела обусловлено тем, что тело находится в соприкосновении с другим весьма большим телом (точнее — окружено таким телом), способным поддерживать в нем постоянную температуру. Тающий лед, пары кипящей жидкости, большое количество движущейся воды и т. д. могут служить таким телом. Если  $x = v$  и  $y = p$ , и мы имеем дело с идеальным газом, то кривая  $AMB$ , как сказано, будет гиперболою  $pv = \text{Const.}$

Процесс вообще называется адиабатическим (т. I), когда он происходит без теплового обмена между телом и остальным миром. Кривая, изображающая такой процесс, если он обратим, называется адиабатою. В системе  $(v, p)$  уравнение адиабаты для идеального газа  $pv^k = \text{Const.}$  (т. I). Эта формула будет вновь выведена ниже; в ней  $k = c_p : c_v$  есть отношение теплоемкостей газа при постоянном давлении и при постоянном объеме. Через каждую точку  $M$  (рис. 113) можно провести адиабатическую линию  $CMD$ ; ее точки определяют те последовательные состояния тела, которые получатся, если, исходя из состояния, определяемого точкою  $M$ , мы станем подвергать тело адиабатическому процессу в ту или другую сторону, т. е. заставим возрастать или убывать величину  $x_1$ , напр., объем. Уравнение  $pv^k = \text{Const.}$  показывает, что в системе  $(v, p)$  и для идеального газа адиабаты  $CMD$  более круто опускается к оси абсцисс, чем изотерма  $AMB$ .

На адиабатическом процессе особенно ясно обнаруживается, что графическое изображение применимо только к обратимым процессам. Напр., если газ расширяется в пустоту, то процесс может быть адиабатическим. Однако, этот процесс также и изотермический; начальное и конечное состояния газа связаны между собой уравнением  $pv = \text{Const.}$ , а не  $pv^k = \text{Const.}$  По причинам, которые выяснятся впоследствии, обратимый адиабатический процесс называется также и энтропическим.

Если процесс протекает при постоянном объеме, то кривые, изображающие процесс, называются изопикнами ( $v = \text{Const.}$ ); случаю  $p = \text{Const.}$  соответствуют изобары. Кривые, изображающие процесс, в течение которого энергия имеет постоянное значение, называются изэнергетами.

В книге Zeuner'a „Technische Thermodynamik“ (I, стр. 142), можно найти изложение свойств группы кривых, называемых политропами.

Эти кривые имеют важное практическое значение. Их уравнение имеет вид

$$p v^n = \text{Const.}$$

где  $n$  — некоторое положительное число.

В частном случае  $n = k = c_p : c_v$ , мы имеем адиабату идеального газа.

§ 8. Теплота, получаемая телом. Изменения состояния тела во всех случаях, кроме тех, когда они адиабатические, сопровождаются обменом теплоты с окружающими другими телами. Эти последние мы будем называть нагревателями или охладителями, смотря по тому, переходит ли теплота от них к рассматриваемому телу или обратно. Конечные количества теплоты, полученные телом, будем обозначать буквою  $Q$ ; весьма малые количества через  $\Delta Q$ , бесконечно малые — через  $dQ$ . Если тело отдает теплоту охладителю, то мы будем считать  $dQ$  отрицательным.

Теплота  $dQ$ , полученная телом, распадается на три части. Некоторая часть  $dW$  тратится на увеличение запаса внутренней кинетической энергии тела, т. е. живой силы движения его частиц; проще говоря,  $dW$  идет на повышение температуры тела. Вторая часть  $dP$  тратится на внутреннюю работу, т. е. на увеличение запаса потенциальной энергии частиц тела. Наконец, третья часть  $dL$  расходуется на внешнюю работу, совершаемую телом при том бесконечно малом изменении состояния, которое сопровождается поглощением теплоты  $dQ$ . Если  $dQ$  отрицательное, то теплота, отданная телом, образуется на счет кинетической и потенциальной энергии частиц тела и на счет работы, совершенной внешними силами над телом. Величина  $dW = 0$ , когда изменение состояния тела изотермическое. Величина  $dP$ , повидимому, всегда существует; она играет главную роль, когда изменение состояния сопровождается переходом тела из одного „состояния“ (в узком смысле слова) в другое, т. е. из твердого в жидкое, из жидкого в газообразное или обратно; далее, когда происходит диссоциация (т. I) или превращение тела из одного состояния в полиморфное (т. I). Величина  $dP$  весьма мала для газов, свойства которых мало отличаются от свойств идеальных газов (т. I), для которых  $dP = 0$ .

Для  $dL$  имеем выражение  $dL = A dr$ , где  $A$  термический коэффициент работы,  $dr$  бесконечно малая работа, совершенная телом; если  $dr$  отрицательное, то  $-dr$  есть работа, совершенная внешними силами над телом. Характер внешней работы  $dr$  может быть весьма различный; такая работа происходит, напр., при изменении формы тела (раскручивание и т. под.), когда существует внешняя сопротивляющаяся сила; далее сюда относится работа преодоления трения, работа увеличения поверхности жидкости (т. I) и т. д. Мы, главным образом, будем рассматривать случай, когда внешняя работа обуславливается изменением объема, при чем вся поверхность подвержена везде одинаковому и к ней нормальному давлению  $p$ . В этом случае при обратном процессе  $dr = p dv$  (т. I), и, след.,  $dL = A p dv$ .

Обозначим через  $U$  весь запас энергии, заключающийся в теле и зависящий от равномерно-беспорядочных движений (стр. 2) частиц, энергия

которых  $W$ , и от потенциальной энергии  $P$  частиц. В величину  $U$  не входит энергия движения тела, как целого. Для краткости мы будем величину  $U$  называть энергией тела. Kirchhoff дает этой величине название „Wirkungsfunktion“; Thomson (Lord Kelvin) называет ее механической энергией тела. Энергия  $U$  тела есть непрерывная, однозначная и конечная функция его состояния, так что можно положить  $U = F(x, y)$ , где  $x$  и  $y$  независимые переменные, определяющие состояние тела; в этом заключается принцип I, высказанный нами уже в т. I, в учении об энергии.

Мы имеем  $U = W + P$ ; Clausius называет часть  $W$  „Wärmeinhalt“, а часть  $P$  — „Werkinhalt“. Теплота, соответствующая величине  $W$  и поглощаемая весовой единицею вещества при нагревании на  $1^\circ$ , названа Clausius'ом истинною теплоемкостью. Для идеальных газов она равна теплоемкости  $c_v$  при постоянном объеме. Если состояние тела бесконечно мало меняется, то энергия меняется на величину  $dU = dW + dP$ . Но мы имели  $dQ = dW + dP + dL$  и  $dL = A p dv$ , так что вообще

$$dQ = dU + dL \dots \dots \dots (31)$$

и, при  $dL = A p dv$ ,

$$dQ = dU + A p dv \dots \dots \dots (31, a)$$

Теплота отчасти тратится на изменение запаса энергии тела (поглощается телом), частью — на внешнюю работу. Полагая  $\frac{\partial U}{\partial x} = B$ ,  $\frac{\partial U}{\partial y} = C$ , имеем

$$dU = B dx + C dy \dots \dots \dots (32)$$

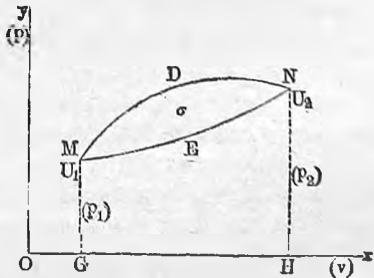
Величина  $dU$  есть полный дифференциал функции двух независимых переменных (стр. 377), а потому, см. (16, a),

$$\frac{\partial B}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial x} \dots \dots \dots (33)$$

Каждая точка на плоскости координатных осей  $x, y$  определяет состояние тела и соответствующую ему величину  $U$ , так что можно говорить о значении энергии  $U$  в различных точках плоскости. Положим, что изменение состояния тела изображается кривой  $MDN$  (рис. 114), и что в  $M$  и в  $N$  мы имеем  $U = U_1$  и  $U = U_2$ . Полное изменение энергии  $U$ , при переходе из состояния  $M$  в состояние  $N$ , равно

$$\int_M^N dU = U_2 - U_1 \dots \dots (34)$$

Рис. 114.



где пределы интеграла обозначены символически. Это количество не зависит от способа перехода тела из состояния  $M$  в состояние  $N$ ; оно,

напр., одинаково для  $MDN$  и  $MEN$ . Для кругового процесса имеем

$$\int dU = 0 \quad \dots \quad (35)$$

Величина  $dL$  не есть дифференциал какой-либо функции двух переменных  $x$  и  $y$ , определяющих состояние тела. Это особенно ясно для случая, когда  $x = v$ ,  $y = p$  и  $dL = Advp$ . Полное количество теплоты, расходуемой на внешнюю работу при процессе  $MDN$ , измеряется площадью  $S$ , ограниченной осью  $v$ , крайними ординатами  $p_1$  и  $p_2$  и кривою; символически пишем

$$\int_M^N dL = A \int_M^N p dv = AS \quad \dots \quad (36, a)$$

где  $S = GMDNHG$ . Для процесса  $MEN$  имеем другое значение  $S = GMENHG$ . Для кругового процесса  $MDNEM$  имеем

$$\int dL = A \int p dv = A\sigma \quad \dots \quad (36, b)$$

где  $\sigma$  площадь, ограниченная кривой  $MDNEM$ . Для произвольных  $x$  и  $y$  имеем

$$\int_M^N dL = A \int_{x_1}^{x_2} p dv = A \int_{x_1}^{x_2} F(x) dx,$$

где  $x_1$  и  $x_2$  абсциссы точек  $M$  и  $N$ . Чтобы преобразовать интеграл, мы должны вспомнить, что  $v$  и  $p$  суть функции от  $x$  и  $y$ , и что последние две величины связаны некоторым уравнением вида  $y = \varphi(x)$ , уравнением кривой  $MDN$  или  $MEN$ .

Выражение (31) показывает, что  $dQ$  состоит из двух частей: первая есть дифференциал функции величин  $x$  и  $y$ , вторая же не представляет такого дифференциала. Отсюда следует, что  $dQ$  не есть дифференциал какой-либо функции двух переменных  $x$  и  $y$ , определяющих состояние тела. Если мы через  $Q$  обозначим полное количество тепла, поглощенного телом при переходе из состояния  $M$  в состояние  $N$ , то имеем

$$Q = \int_M^N dQ = \int_M^N dU + \int_M^N dL = U_2 - U_1 + A \int_{x_1}^{x_2} p dv \quad \dots \quad (37, a)$$

Если  $x = v$ ,  $y = p$ , то

$$Q = U_2 - U_1 + AS \quad \dots \quad (37, b)$$

Площадь  $S$  зависит от вида кривой, соединяющей точки  $M$  и  $N$ ; отсюда следует, что количество  $Q$  теплоты, поглощенной телом при переходе от одного состояния  $M$  в другое  $N$ , зависит от способа или пути перехода.

Обозначая полное количество теплоты, затраченной на внешнюю работу, через  $L$ , имеем

$$Q = U_2 - U_1 + L \quad \dots \quad (37, c)$$

Для кругового процесса, см. (35),  $U_2 = U_1$  и, след.,

$$Q = L = Ar,$$

где  $r$  вся работа, совершенная телом при круговом процессе, или, точнее, избыток положительной работы, совершенной телом, над той работой, которую внешние силы совершили над телом. Если  $x = v$  и  $y = p$ , то для кругового процесса, см. (36,b),

$$Q = A\sigma \dots \dots \dots (37,d)$$

Предположим, что бесконечно малое изменение состояния, при котором тело поглощает количество  $dQ$  тепла, характеризуется изменением величин  $x$  и  $y$  на  $dx$  и  $dy$ . Тогда мы можем положить

$$dQ = Xdx + Ydy \dots \dots \dots (38,a)$$

где  $X$  и  $Y$  функции от  $x$  и  $y$ , т. е. функции состояния. Легко понять значение этих величин. Если  $y$  не меняется, то  $dQ = Ydx$ , если  $x$  не меняется, то  $dQ = Ydy$ . Отсюда ясно, что  $X$  и  $Y$  характеризуют количества теплоты, идущие на изменения только одной из переменных  $x$  и  $y$ .

Особенный интерес представляет частный случай, когда одна из переменных есть температура, напр., если  $y = t$ . В этом случае введем обозначения  $X_t$  и  $c_x$  вместо  $X$  и  $Y$ , так что

$$dQ = X_t dx + c_x dt \dots \dots \dots (38,b)$$

При  $t = \text{Const.}$ , имеем  $dQ = X_t dx$ . Отсюда видно, что величина  $X_t$  определяет то количество теплоты, которое поглощается телом, когда параметр  $x$  при постоянной температуре увеличивается на единицу. Отсюда следует, что  $X_t$  есть скрытая теплота изменения параметра  $x$ .

Если  $x = \text{Const.}$ , то для повышения температуры тела на  $dt$  требуется количество теплоты  $dQ = c_x dt$ . Отсюда ясно, что  $c_x$  есть теплоемкость тела при постоянном  $x$ . Таким образом, у нас является обобщенное представление о теплоемкости. Формулы (31) и (38,b) дают легко

$$c_x = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_x + A p \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_x \dots \dots \dots (38,c)$$

В частных случаях  $x = v$  и  $x = p$  имеем теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$ , давно нам знакомые.

Мы видели, что  $dQ$  не есть дифференциал функции переменных  $x$  и  $y$ , определяющих состояние тела. Отсюда следует, что  $dQ = Xdx + Ydy$  представляет типичный пример того рода бесконечно малых величин, которые нами были рассмотрены на стр. 378, под буквою  $B$ .

Величина  $Q = \int dQ$  зависит от пути; для замкнутого пути, т. е. для кругового процесса  $\int dQ$  не равен нулю. Разность накрест взятых производных не равна нулю, т. е. мы имеем важное неравенство, см. (21), стр. 378,

$$\frac{\partial X}{\partial y} \neq \frac{\partial Y}{\partial x} \dots \dots \dots (39)$$

Мы выведем ниже два общих и ряд частных выражений для равенности этих двух производных.



Для случая, когда независимые переменные  $x$  и  $y$  суть две из трех величин  $v$ ,  $p$ ,  $t$ , мы введем, вместо (38,а) и (38,б) такие выражения:

$$dQ = kdv + ldp \quad (40, a)$$

$$dQ = a dv + c_v dt \quad (40, b)$$

$$dQ = e dp + c_p dt \quad (40, c)$$

Из предыдущего ясно, что коэффициенты при  $dt$  в двух последних формулах суть теплоемкости при постоянном объеме и при постоянном давлении. Формула (38,с) дает, при  $x = v$ ,

$$c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_v \quad (40, d)$$

При  $x = p$ , получается

$$c_p = \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_p + Ap \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_p + Ap \right] \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \quad (40, e)$$

Функции состояния  $a$  и  $e$  представляют большой интерес. Ими определяются те количества теплоты, которые тратятся на увеличение объема ( $a$ ) или упругости ( $e$ ), когда изменение состояния тела изотермическое ( $t = \text{Const.}$ ). Функцию  $a$  иногда называют скрытой теплотой расширения. Функцию  $e$  можно, пожалуй, назвать скрытой теплотой изменения давления. Легко сообразить, что вообще  $a > 0$ ,  $e < 0$ , ибо изотермическое увеличение объема может вообще произойти только, когда тело производит работу ( $dQ > 0$ ); изотермическое же увеличение упругости требует затраты работы внешних сил, при чем эквивалентное количество теплоты должно выделиться из тела. Функции  $a$  и  $e$  имеют противоположные знаки. На теоретическую возможность иного случая будет указано в последней главе этого отдела. Нетрудно выяснить себе значение функций  $k$  и  $l$ , полагая сперва  $p = \text{Const.}$ , а потом  $v = \text{Const.}$

Три выражения для  $dQ$ , соответствуя одному и тому же изменению состояния тел, должны быть тождественно равны между собою; они должны переходить одно в другое при замене одной пары независимых переменных другою. Это дает нам связи между шестью функциями  $k$ ,  $l$ ,  $a$ ,  $e$ ,  $c_v$  и  $c_p$ : четыре из них можно выразить через остальные две. При этом войдут производные (26), которые выражаются через коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , связанные уравнением (30). Таким образом, можно окончательно выразить  $k$ ,  $l$ ,  $a$ ,  $e$  и  $\gamma$  через  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c_v$  и  $c_p$ , т. е. через величины, наиболее нам знакомые. Введем в (40,б), вместо  $v$  и  $t$ , переменные  $p$  и  $t$ ; тогда  $v$  является функцией от  $p$  и  $t$ , и, след.,

$$dQ = a dv + c_v dt = a \left[ \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt \right] + c_v dt.$$

Это выражение должно тождественно равняться  $dQ = e dp + c_p dt$ , откуда получают равенства

$$e = a \frac{\partial v}{\partial p} \quad (41, a)$$

и  $c_p = a \frac{\partial v}{\partial t} + c_v$ , или

$$c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t} \dots \dots \dots (41, b)$$

Формула (41,а) ясно показывает, что  $a$  и  $e$  равногo знака, так как ее можно написать в виде  $e = -a\beta v$ . Сравнивая (40,а) с (40,б), получаем две формулы, из которых при помощи (27) легко вывести:

$$\left. \begin{aligned} l &= c_v \frac{\partial t}{\partial p} \\ k &= a + c_v \frac{\partial t}{\partial v} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (41, c)$$

Уравнения (41,а), (41,б), (41,с), (29) и (30) дают возможность выразить величины  $\gamma$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $a$ ,  $e$  через  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $c_v$ ,  $c_p$ , т. е. через коэффициенты расширения и сжатия и через две теплоемкости:

$$\gamma = \frac{\alpha v_0}{\beta p_0 v} \dots \dots \dots (41, d)$$

$$\left. \begin{aligned} k &= c_p \frac{\partial t}{\partial v} = \frac{c_p}{\alpha v_0} & a &= \frac{c_p - c_v}{\alpha v_0} \\ l &= c_v \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{\beta v c_v}{\alpha v_0} & e &= -\frac{(c_p - c_v) \beta v}{\alpha v_0} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (41, e)$$

Если ввести  $k$  и  $l$  в (40,а), то получается важная формула

$$dQ = c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp \dots \dots \dots (41, f)$$

**§ 9. Формулы, основанные на первом начале.** Первое начало гласит, что теплота есть форма энергии, что, следовательно, некоторое ее количество  $Q$  эквивалентно некоторой работе  $r$ , и что теплота тратится на производство работы. Оно выражается общим равенством  $Q = Ar$ , или формулою (31), в которой ясно изображено, что часть теплоты тратится на внешнюю работу. Сравнение формул (31) и (38,а) дает выражение для разности двух производных, входящих в неравенство (39). Мы имеем два выражения

$$dQ = dU + A p dv \quad \text{и} \quad dQ = X dx + Y dy.$$

Они должны сделаться тождественно равными, если в первое вставить  $dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy$  и  $dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy$ . Таким образом, получаются равенства  $X = \frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial x}$  и  $Y = \frac{\partial U}{\partial y} + A p \frac{\partial v}{\partial y}$ . Дифференцируя, имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial y} &= \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} + A \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} + A p \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x}; \\ \frac{\partial Y}{\partial x} &= \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + A \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + A p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}. \end{aligned}$$

Вычитая нижнее уравнение из верхнего и обозначая разность с правой стороны через  $AD(x, y)$ , имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} &= AD(x, y) \\ D(x, y) &= \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (42)$$

Это уравнение мы назовем первым основным уравнением. Оно может быть рассматриваемо, как наиболее общее выражение связи, вытекающей, как следствие из первого начала. Оно с особенною ясностью подтверждает неравенство (39), показывающее, что величина  $dQ = Xdx + Ydy$  не есть дифференциал функции двух переменных  $x$  и  $y$ , но представляет величину того рода, которая была рассмотрена на стр. 378 под буквою  $B$ . Для трех частных случаев (40) получаем, вместо (42), частные формулы:

1.  $x = v, y = p$ ;  $\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} = 1$ ;  $\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial x} = 0$ , ибо  $v$  и  $p$  независимы друг от друга переменная;  $D(v, p) = 1$ .

2.  $x = v, y = t$ ;  $\frac{\partial v}{\partial x} = 1$ ;  $\frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial t}$ ;  $\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0$ ; след.  $D(v, t) = \frac{\partial p}{\partial t}$ .

3.  $x = p, y = t$ ;  $\frac{\partial p}{\partial y} = 0$ ;  $\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t}$ ;  $\frac{\partial p}{\partial x} = 1$ ; след.  $D(p, t) = -\frac{\partial v}{\partial t}$ .

Таким образом, получаются формулы, впервые выведенные Клаузиус'ом и выражающие связи между производными функций  $k, l, a, e, c_v$  и  $c_p$  по  $p, v$ , и  $t$ :

$$\frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = A \dots \dots \dots (42, a)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial t} = A \gamma p_0 = A \frac{\alpha v_0}{\beta v} \dots \dots \dots (42, b)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -A \frac{\partial v}{\partial t} = -A \alpha v_0 \dots \dots \dots (42, c)$$

см. (29) и (30).

Мы предположили, что  $dL = A p dv$ . В общем случае мы должны положить

$$dL = L_x dx + L_y dy.$$

Тогда имеем

$$X dx + Y dy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + L_x dx + L_y dy.$$

Отсюда

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} + L_x,$$

$$Y = \frac{\partial U}{\partial y} + L_y$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial L_x}{\partial x} - \frac{\partial L_y}{\partial y} \dots \dots \dots (42, d)$$

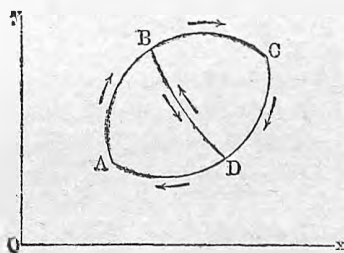
Эта формула представляет собою обобщение формулы (42).

§ 10. **Круговой процесс Карно.** Мы назвали круговым процессом совокупность таких изменений состояния тела, при окончании которых это тело находится в том же состоянии, в котором оно находилось в начале процесса, и мы назвали нагревателями и охладителями те тела, от которых тело получает или которым оно отдает теплоту. Далее, мы назвали процесс обратимым, когда тело может его пройти в одном направлении и в противоположном. В обоих случаях тело проходит через одни и те же состояния; но порядок, в котором эти состояния следуют одно за другим, в одном случае один, в другом — противоположный.

Условия обратимости и необратимости процессов были нами подробно рассмотрены.

Обратимся к рассмотрению некоторых свойств круговых процессов. Мы видели, что если обратимый процесс совершается сперва в одном, а потом в противоположном направлении, то окончательный результат есть „нуль“, т. е. совокупность обоих процессов не вызывает никаких изменений во вселенной. Тело, совершающее эти два процесса, приходит в прежнее состояние; нагреватели и охладители в первом процессе соответственно служили охладителями и нагревателями во втором, т. е. они получили отданные или отдали полученные количества теплоты. Отсюда следует, что такую совокупность двух процессов мы можем прибавить к данным процессам, не меняя их результата. На этом основана возможность деления данного кругового обратимого процесса на несколько процессов. Положим, что дан круговой процесс  $ABCD A$  (рис. 115); проведем произвольную линию  $BD$  и прибавим два процесса  $BD$  и  $DB$ . Ясно, что данный круговой процесс тождествен с совокупностью процессов  $ABDA$  и  $BCDB$ . Подобным же образом можно данный круговой процесс разделить и на произвольно большое число отдельных круговых процессов.

Рис. 115.



Если тело совершает круговой обратимый процесс, то оно в некоторых частях этого процесса получает теплоту от нагревателей, в других отдает теплоту охладителям. Обозначим первое количество через  $Q_1$ , второе через  $Q_2$ . Если  $Q_1 > Q_2$ , то мы говорим, что круговой процесс был совершен в прямом направлении.  $Q_1$  мы называем затраченной теплотой,  $Q_2$  перенесенной теплотой, т. е. перенесенной телом от нагревателей к охладителям. Разность  $Q_1 - Q_2 = q$  затрачена на производство работы; мы назовем теплоту  $q$  полезно затраченной. Итак, когда обратимый круговой процесс совершается в прямом направлении, то затраченная теплота  $Q_1$ , ввзятая от нагревателей, отчасти ( $Q_2$ ) переходит на охладители, отчасти ( $q = Q_1 - Q_2$ ) полезно затрачивается на производство работы.

Когда круговой процесс совершается в обратном направлении, то тело получает количество теплоты  $Q_2$  от охладителей, которые теперь играют

роль нагревателей, действуя на тело в таком порядке, что каждый следующий имеет температуру более высокую, чем предыдущий. Внешние силы совершают над телом работу, результатом которой является эквивалентное ей количество теплоты  $q$  в теле. Наконец, тело передает нагревателям, которые теперь играют роль охладителей, количество теплоты  $Q_1 = Q_2 + q$ .

Все сказанное представляется особенно наглядным, когда мы за независимые переменные примем  $v$  и  $p$ , и когда  $q = A\sigma$ , см. (37, d) и рис. 119, так что  $Q_1 = Q_2 + A\sigma$ , или

$$Q_1 - Q_2 = A\sigma \dots \dots \dots (43)$$

Отношение полезно затраченной теплоты  $q$  ко всей затраченной теплоте  $Q_1$  называется экономическим коэффициентом кругового процесса, безразлично, будет ли этот процесс обратимый или необратимый. Обозначая этот коэффициент через  $\eta$ , имеем

$$\eta = \frac{q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \dots \dots \dots (44)$$

Особенный интерес представляет круговой процесс, в котором тело получает теплоту  $Q_1$  от одного только нагревателя, температура которого  $t_1$ , и передает теплоту  $Q_2$  одному только охладителю, температура которого  $t_2$ ; полагаем  $t_1 > t_2$ .

Если такой круговой процесс совершается телом в прямом направлении, то результатом его является переход теплоты ( $Q_2$ ) от более теплого тела к более холодному и переход некоторого количества теплоты ( $q$ ) в работу, совершаемую самим телом (первая пара переходов).

Если такой круговой процесс совершается телом в обратном направлении, то в результате получается переход тепла ( $Q_2$ ) от более холодного тела к более тепловому и переход некоторого количества работы, совершаемой внешними силами над телом, в теплоту ( $q$ ) (вторая пара переходов).

Переходы тепла от одного тела к другому, а также переход тепла в работу и обратно мы будем называть превращениями. Если круговой процесс обратимый, то возможны и первая и вторая пара превращений; если он необратимый, то возможна только одна из них.

Из круговых обратимых процессов имеет особенное теоретическое и историческое значение круговой процесс или цикл Карно (Sadi Carnot, сын генерала Carnot времен первой французской революции и дядя президента французской республики, умер в 1832 году на 36-ом году жизни). Этот процесс, изображенный на рис. 116, состоит из двух изотермических и двух адиабатических процессов. Примем за независимые переменные  $v$  и  $p$  и начнем процесс от состояния, определяемого точкою  $A$ ; пусть при этом объем  $v_1$ , упругость  $p_1$  и температура  $t_1$ . Тело окружено нагревателем, температура которого  $t_1$ , и изотермически расширяется до объема  $v_2$ , при чем давление делается равным  $p_2$ . Этот процесс изображается изотермою  $AB$ .

Далее тело адиабатически расширяется до объема  $v_3$ , при чем упругость делается равною  $p_3$ . Температура тела понижается от  $t_1$  до  $t_2$ . Затем тело окружается охладителем, температура которого  $t_2$ , и сжимается до объема  $v_4$  и упругости  $p_4$ , выбранных так, чтобы через конец  $D$  изотермы  $CD$ , изображающей этот процесс, проходила та адиабата, которая проходит через точку  $A$ . Наконец, тело адиабатически сжимается до состояния  $v_1, p_1$ , при чем и температура делается равною  $t_1$ .

Вычислим экономический коэффициент кругового процесса Карно для случая идеального газа, пользуясь формулами, выведенными в т. I; эти формулы, впрочем, будут вновь выведены в следующей главе. Для работы  $r$  изотермического расширения идеального газа мы имели формулу (т. I)

$$r = RT \lg \frac{v_2}{v_1} \dots \dots \dots (45)$$

где  $R$  постоянная формулы Клапейрона  $pv = RT$ ,  $T$  абсолютная температура. Для адиабатических изменений мы имели формулу  $Tv^{k-1} = \text{Const}$ . Эта формула дает для адиабаты  $AD$  (рис. 116), если положить  $T_1 = t_1 + 273$ ,  $T_2 = t_2 + 273$ :

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1},$$

а для адиабаты  $BC$

$$T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}.$$

Эти две формулы дают замечательное соотношение

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4} \dots \dots (45, a)$$

Формула (45) дает

$$Q_1 = Ar_1 = ART_1 \lg \frac{v_2}{v_1} \quad \text{и} \quad Q_2 = Ar_2 = ART_2 \lg \frac{v_3}{v_4}.$$

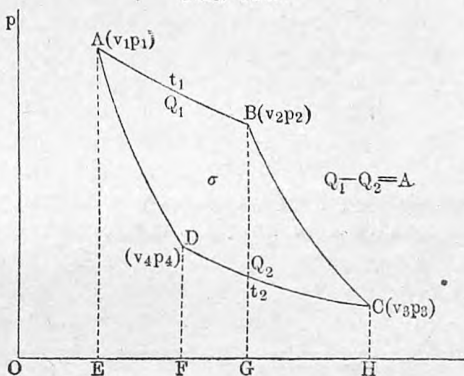
На основании (45) можем написать  $Q_2 = ART_2 \lg \frac{v_2}{v_1}$ . Вставив  $Q_1$  и  $Q_2$  в формулу (44) для  $\eta$  и сократив общие множители, получаем выражение для экономического коэффициента цикла Карно, совершаемого идеальным газом:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (46)$$

Он равен отношению разности температур нагревателя и охладителя к абсолютной температуре нагревателя. Если процесс совершается между парами кипящей воды и тающим льдом, то  $T_1 = 373$ ,  $T_2 = 273$  и

$$\eta = \frac{100}{373} = 0,268 \dots \dots \dots (46, a)$$

Рис. 116.



или приближенно  $\eta = \frac{4}{15}$ . Из формулы (46) можно вывести еще несколько интересных соотношений. Ее можно переписать так:

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

или

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Количества теплоты, полученное от нагревателя и поглощенное охладителем, относятся между собой, как абсолютные температуры этих двух источников теплоты. Последнюю формулу можно написать таким образом:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Изменим теперь обозначения. Пусть  $Q_1$  и  $Q_2$  означают количества теплоты, полученные от двух наших источников теплоты, при чем  $Q_2$  есть величина отрицательная (равная  $-Q_2$  при прежнем обозначении). Тогда последнее уравнение примет следующую форму:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \dots \dots \dots (46, b)$$

Из первого начала следует

$$Q_1 + Q_2 > 0 \quad \dots \dots \dots (46, c)$$

так как  $Q_1 + Q_2$  означает всю теплоту, полученную телом при круговом процессе и превращенную в механическую работу.

Следовательно, см. рис. 116,

$$Q_1 + Q_2 = A\sigma.$$

Итак, при обратимом круговом процессе Carnot сумма количеств теплоты, полученных телом, эквивалентна произведенной им работе, и, следовательно, не нуль, а сумма этих количеств теплоты, деленных каждое на абсолютную температуру соответственного источника теплоты, равна нулю.

§ 11. Второе начало термодинамики; основания работ Carnot и Clausius'a. В т. I, гл. третья, § 8 мы, под названием принципа III, дали некоторое понятие о втором начале; общее указание на его характер было нами дано в § 1 этой главы. Рассмотрим в историческом порядке основные работы, приведшие к введению в науку второго начала. При этом мы ограничиваемся главнейшими работами, далеко не исчерпывая сложного и многостороннего вопроса об истинном значении второго начала.

Считая теплоту за неразрушимый агент и изучая условия, при которых запас теплоты может дать работу (напр., в паровых двигателях), Carnot пришел к заключению, что теплота может произвести работу только в том случае, когда она переходит от более теплого тела к более холодному; иначе говоря, когда она падает от более высокой температуры

к более низкой. Аналогия с условием, при котором вода может давать работу, а именно, падение от более высокого уровня к более низкому, привела его к представлению о падении теплоты (*chute de la chaleur*), как об источнике работы. Теплота  $Q$ , взятая от нагревателя ( $t_1$ ), и целиком переходящая к охладителю ( $t_2$ ), является, как полагал Carnot, при своем падении источником работы  $r$ . Отношение

$$\eta = \frac{r}{Q} \dots \dots \dots (46, d)$$

составляет экономический коэффициент кругового процесса, во время которого тело берет  $Q$  от нагревателя, передает это  $Q$  охладителю и совершает работу  $r$ . При обратном процессе теплота  $Q$ , „поднимается“ с температурного уровня  $t_2$  к уровню  $t_1$ , на что требуется затрата работы  $r$  внешними силами. Исходя из очерченных здесь представлений, Carnot доказал следующую теорему.

**Теорема Carnot.** Экономический коэффициент кругового обратимого процесса, происходящего между одним нагревателем и одним охладителем, т. е. отношение работы  $r$  к количеству теплоты, перенесенной от нагревателя к охладителю, не зависит от рода, т. е. от вещества тела, совершающего этот процесс. Это значит, что если тела  $P$  и  $P'$  совершают процесс и перенесенные количества теплоты  $Q$  для обоих тел одни и те же, то и полученные работы  $r$  и  $r'$  должны быть одинаковыми. Carnot доказал эту теорему на основании принципа невозможности *perpetuum mobile*, т. е. получения работы без изменения чего-либо, из „ничего“. В достоверности этого принципа не сомневались задолго до возникновения учения об энергии и ее сохранении. Вот доказательство теоремы, данное самим Carnot. Положим, что  $r > r'$ ; совершим процесс с телом  $P$  в прямом, с телом  $P'$  в обратном направлении. Результат будет такой: тела  $P$  и  $P'$  возвратятся к прежним состояниям; теплота  $Q$  перейдет от нагревателя к охладителю и обратно, так что и в этих последних никакой перемены не произойдет. Далее, в первом процессе получается работа  $r$ , во втором тратится работа  $r'$ . Окончательный результат заключается в получении работы  $r - r'$  „из ничего“, что невозможно. Таким же путем Carnot доказал, что не может быть  $r < r'$ , и что, следовательно,  $r = r'$ .

Это доказательство основано на неправильном представлении о самом круговом процессе. Мы знаем, что теплота, взятая от нагревателя, не переходит целиком к охладителю, что некоторая ее часть является источником работы  $r$ . Таким образом, правильность самой теоремы остается сомнительной. Великая заслуга Carnot заключается, однако, в указании на то, что возможность получения работы насчет имеющегося запаса теплоты обусловлена переходом теплоты от более нагретого тела к более холодному. Его работа изложена в статье „*Sur la puissance motrice du feu*,“ вышедшей в 1824 г. В течение четверти столетия она была почти забыта и только Clapeyron развил (1834) за это время идеи Carnot, сделав их более понятными путем введения графического метода изображения



процессов. Clausius и W. Thomson (Lord Kelvin) почти одновременно (1850), изменив идеи Carnot, положили прочное основание тому, что ныне называется вторым началом термодинамики.

Когда возникло новое учение о теплоте, как о форме энергии, и выяснилось, что теплота тратится на производство работы, явилось задачей отыскать в исследованиях Carnot то, что действительно верно, перевести результаты этих исследований на язык нового учения. Clausius нашел, что теорема Carnot действительно верна, если только под экономическим коэффициентом понимать отношение работы или эквивалентной ей полезно затраченной теплоты  $q = Q_1 - Q_2$  ко всей затраченной теплоте  $Q_1$ , взятой от нагревателя. Но доказательство этой теоремы не может быть основано на принципе невозможности perpetual mobile; оно должно опираться на другой принцип, составляющий знаменитый постулат Clausius'a, на который можно смотреть, как на выражение второго начала, хотя и суженное, отнесенное к частному случаю. Мы покажем, как этот постулат обобщается.

**Постулат Clausius'a (1850):** Теплота не может „сама собою“ перейти от более холодного тела к более тепловому.

Слова „сама собою“ не выясняют, в чем тут дело. Смысл постулата будет понятен из такой его формулировки: единственным результатом какого-бы то ни было сочетания процессов, происходящих в мертвой или в живой природе, не может быть переход тепла от более холодного тела к более тепловому. Такой переход (или, как говорят, превращение) возможен, как результат некоторых процессов, но не иначе, как в сопровождении некоторых других превращений, наличие которых и является условием его возможности.

Итак, сущность постулата Clausius'a заключается в том, что переход теплоты от более холодного тела к более тепловому, хотя и вполне осуществим, но никогда не происходит один: его необходимо сопровождает другой физический процесс. Таким вторым, сопровождающим процессом, существование которого определяет самую возможность рассматриваемого перехода теплоты, может оказаться переход теплоты от более теплого тела к более холодному, переход работы в теплоту, диффузия двух газов (Boltzmann) и т. п.

Постулат Clausius'a может быть значительно обобщен следующим образом. Все мыслимые процессы или, как мы их условились называть, превращения могут быть разделены на две группы. Превращения первой группы назовем положительными или естественными, превращения второй группы — отрицательными или неестественными.

К положительным или естественным превращениям относятся, напр.:

Переход теплоты от более теплового тела к более холодному.

Переход работы в теплоту.

Взаимная диффузия двух газов.

К отрицательным или неестественным превращениям относятся, напр.:

Переход теплоты от более холодного тела к более теплomu.

Переход теплоты в работу.

Разделение двух газов, составляющих смесь.

Впоследствии мы дадим более точное определение положительных и отрицательных превращений.

Обобщенный постулат Clausius'a может быть выражен в виде следующих положений:

I. Положительные превращения могут происходить „сами собою“.

II. Отрицательные превращения не могут происходить „сами собою“, т. е. никогда не могут являться единственным результатом каких-либо процессов.

III. Отрицательное превращение может совершаться только тогда, когда одновременно с ним совершается положительное превращение.

Из указанных примеров положительных процессов непосредственно видно, что они могут происходить „сами собою“ и в обычном смысле этого слова, т. е. в виде отдельных, единичных процессов. Это, в действительности, постоянно и наблюдается. Что отрицательные превращения в этом смысле „сами собой“ происходить не могут, это для некоторых из них непосредственно ясно. Положение II гласит, что и комбинированием каких-либо процессов точно так же невозможно получить отрицательное превращение, как единственный результат всех произошедших процессов. Из этого не следует, что отрицательные превращения невозможны. Они могут быть осуществлены, но не иначе, как одновременно с положительным превращением. Это положительное превращение нельзя уничтожить, не произведя в каких-либо телах системы новых превращений, так как положительное превращение уничтожается отрицательным превращением, а последнее необходимо должно сопровождаться новым положительным превращением.

Легко пояснить высказанные три положения на нескольких примерах. При всяком ударе и при всяком трении мы видим, что работа сама собою переходит в теплоту; теплопроводность и лучеиспускание переносят теплоту от теплого тела к холодному. В прямом процессе Карно переход теплоты в работу сопровождается переходом теплоты от нагревателя к охладителю. В обратном процессе Карно переход теплоты от охладителя к нагревателю сопровождается затратою работы, результатом которой является эквивалентное количество теплоты.

Установив свой постулат, Clausius доказал справедливость теоремы Carnot, несколько изменив ее формулировку (см. стр. 407).

Теорема Carnot, измененная Clausius'ом: экономический коэффициент кругового обратимого процесса, происходящего между одним нагревателем и одним охладителем, т. е. отношение полезно затраченной теплоты  $q = Q_1 - Q_2$  ко всей затраченной теплоте  $Q_1$ , взятой от нагревателя, не зависит от рода, т. е. от вещества тела, совершающего этот процесс.

Доказательство: допустим, что тела  $P$  и  $P'$  совершают круговой обратимый процесс, при чем количество теплоты  $q$ , полезно затраченной на производство работы  $r$ , для них одинаковое, но перенесенные количества  $Q_2$  и  $Q'_2$  различны, и пусть  $Q'_2 > Q_2$ . Совершим с телом  $P$  круговой процесс в прямом, с телом  $P'$  — в обратном направлении. В результате имеем: 1) переход  $Q_2$  от нагревателя к охладителю и затрата теплоты  $q$ , взятой от нагревателя, на производство работы  $r$ , 2) переход  $Q'_2$  от охладителя к нагревателю и затрата работы  $r$ , переходящей в теплоту, которая отдается нагревателю. Окончательно тела  $P$  и  $P'$  возвратились в начальные состояния, работа  $r$  совершена телом и такая же работа совершена внешними силами над телом; кроме того, теплота  $Q'_2 - Q_2$  перешла от более холодного тела к более теплому. Этот переход есть единственный результат совокупности двух процессов, а след., он невозможен; допущение  $Q'_2 > Q_2$  невозможно. Таким же образом докажем, что  $Q'_2$  не  $< Q_2$ . Итак  $Q'_2 = Q_2$ ; отсюда следует, что  $Q'_1 = Q'_2 + q$  и  $Q_1 = Q_2 + q$  равны между собою; наконец, и экономические коэффициенты  $q : Q_1$  и  $q : Q'_1$  одинаковы, что и требовалось доказать. Ту же теорему можно доказать, полагая, что  $Q_1 = Q'_1$ , но  $Q'_2$  не равно  $Q_2$ , а след.,  $q$  и  $q'$  и работы  $r$  и  $r'$  не равны между собою. Доказательство будет основано на невозможности получения работы из теплоты, как единственного результата совокупности двух процессов.

Прилагая теорему к циклу Карно, мы видим, что значение экономического коэффициента (46) стр. 405, выведенное для случая идеального газа, т. е.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (47)$$

представляет экономический коэффициент цикла Карно для всякого тела, которое этот цикл совершает.

Докажем, что экономический коэффициент  $\eta$  цикла Карно имеет наибольшее возможное значение, т. е., что экономический коэффициент  $\eta'$  любого данного обратимого или необратимого процесса, совершаемого между тем же нагревателем и тем же охладителем, как и цикл Карно, не может быть больше  $\eta$ . Положим, что в обоих циклах  $Q_2$  переносится от нагревателя к охладителю, но что полезно затраченные количества теплоты суть  $q$  в цикле Карно и  $q' > q$  в данном цикле. Совершая данный цикл в прямом, а цикл Карно в обратном направлении, мы в результате получим, как единственный результат, превращение теплоты  $q' - q$  в работу, что невозможно. Отсюда следует, что  $q' : Q_2$  не может быть больше, чем  $q : Q_2$ , а отсюда, что  $\eta' = q : (Q_2 + q')$  не больше, чем  $\eta = q : (Q_2 + q)$ .

Также и для вполне произвольного кругового процесса, при котором  $T_1$  и  $T_2$  суть крайние температуры, можно показать, что  $\eta' < \eta$ . При этом число нагревателей и охладителей может быть произвольно велико, для обратимого процесса — бесконечно велико. Не останавливаясь на примерах, даваемых различными авторами. Valentiner показал,

каким условиям должен удовлетворять обратимый круговой процесс, чтобы  $\eta'$  получило максимальное значение  $\eta$ .

Мы видели, что цикл Карно дает между  $100^{\circ}$  и  $0^{\circ}$  величину  $\eta = 0,268 \dots$ , т. е. менее 27% теплоты, взятой от нагревателя, затрачивается полезно. Круговой процесс, которому подвергается вода в паровых машинах, весьма далек от идеального цикла Карно. Он сопровождается огромными побочными потерями тепла, а потому неудивительно, что для него  $\eta$  составляет еще значительно меньшую дробь. Отсюда ясно, что непосредственное получение работы насчет теплоты, играющее столь большую роль в современной технике, представляется не только практически, но и теоретически крайне неэкономичным.

Мы видели, что отрицательное превращение возможно только в сопровождении положительного, о котором мы говорим, что оно компенсирует отрицательное превращение. Отрицательное превращение и компенсирующее его положительное мы будем называть эквивалентными друг другу превращениями.

Цикл Карно указывает нам на условие эквивалентности положительного и отрицательного превращений. Понятие об эквивалентности двух явлений неразрывно связано с понятием об эквивалентных величинах, определяемых каждым из двух явлений. Эти величины должны быть равны по величине, но могут быть и не равны по знаку, когда явления эквивалентны. Эквивалент  $\sigma_1$  превращения теплоты  $q$  в работу или обратно, очевидно, должен быть вида  $\sigma_1 = \pm qf_1(T)$ , где  $T$  температура тела, отдающего теплоту  $q$ , или тела, которому теплота  $q$  передается. Знак (+) относится к положительному превращению работы в теплоту, знак (—) к отрицательному обратному превращению. Эквивалент  $\sigma_2$  перехода теплоты  $Q$  от теплого тела температуры  $T_1$  к более холодному телу температуры  $T_2$  или обратно, должен быть вида  $\sigma_2 = \pm Qf_2(T_1, T_2)$ , при чем знак (+) относится к первому, знак (—) ко второму переходу. Превращения эквивалентны, когда их эквиваленты по абсолютной величине равны между собою, т. е. когда  $qf_1(T) = Qf_2(T_1, T_2)$ , или когда

$$-qf_1(T) + Qf_2(T_1, T_2) = 0 \dots \dots \dots (47, a)$$

Для определения вида функций  $f_1$  и  $f_2$  обратимся к циклу Карно. В этом цикле, как и во всяком обратимом круговом процессе, сумма эквивалентов должна, очевидно, равняться нулю, ибо, если бы она была больше нуля, то мы для обратного процесса получили бы сумму, меньшую нуля, что невозможно. Для кругового процесса Карно мы имели формулу (46)

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1};$$

сократив на единицу, получаем

$$-\frac{Q_2}{Q_1} + \frac{T_2}{T_1} = 0 \dots \dots \dots : (47, b)$$

Но  $Q_1 = q + Q_2$ ; поэтому имеем

$$-\frac{q}{T_1} + Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = 0 \dots \dots \dots (47, c)$$

В процессе Карно теплота  $q$  источника температуры  $T_1$  переходит в работу, и теплота  $Q_2$  переходит от  $T_1$  к  $T_2$ . Поэтому равенство (47, a) принимает для случая процесса Карно такой вид

$$-q f_1(T_1) + Q_2 f_2(T_1, T_2) = 0.$$

Сравнивая это с (47, c), мы видим, что (опускаем множитель пропорциональности)

$$f_1(T) = \frac{1}{T}; \quad f_2(T_1, T_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \dots \dots \dots (48)$$

Итак, эквивалент перехода теплоты  $q$  в работу, или обратно, равен  $\pm \frac{q}{T}$ ; эквивалент перехода теплоты  $Q$  от  $T_1$  к  $T_2$ , или обратно, равен  $\mp Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ , при чем положительное превращение имеет положительный эквивалент, а отрицательное превращение — отрицательный.

Рассмотрим произвольный обратимый или необратимый круговой процесс, в котором ряд последовательных нагревателей, температуры которых  $T_1', T_1'', T_1'''$  и т. д., отдают количества теплоты  $Q_1', Q_1'', Q_1'''$  и т. д. Каждое такое количество распадается на две части:  $Q_1' = q' + Q_2', Q_1'' = q'' + Q_2''$  и т. д., при чем  $q', q'' \dots$  переходят в работу,  $Q_2', Q_2'' \dots$  передаются охладителям, температуры которых  $T_2', T_2''$  и т. д. Ничто не мешает сохранить эти обозначения и в том случае, когда  $Q_1' - q', Q_1'' - q''$  и т. д. распадаются каждое на несколько частей, которые передаются различным охладителям. Понятно, что вообще число охладителей может не равняться числу нагревателей. Постулат, в только что сформулированном виде, дает

$$-\sum \frac{q}{T_1} + \sum Q_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \geq 0,$$

или

$$\sum \frac{q + Q_2}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leq 0,$$

или

$$\sum \frac{Q_1}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Изменим наши обозначения. Пусть  $Q$  вообще обозначает количество теплоты, полученное от какого бы то ни было источника, который может быть нагревателем ( $Q > 0$ ) или охладителем ( $Q < 0$ ), и пусть  $T$  абсолютная температура источника. Тогда мы должны положить  $Q_1 = Q, Q_2 = -Q, T_1 = T, T_2 = T$ , и наше неравенство принимает вид

$$\sum \frac{Q}{T} \leq 0 \dots \dots \dots (49)$$

Когда число нагревателей и охладителей бесконечно велико, то вместо (49) получаем

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \dots \dots \dots (49, a)$$

Для обратимого процесса должен иметь место знак равенства. Действительно, если бы для обратимого процесса интеграл был меньше нуля, то он для того же процесса, пройденного в обратном направлении, был бы больше нуля, чего быть не может. Таким образом, мы получаем знаменитый вывод Clausius'a:

Во всяком обратимом круговом процессе

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \dots \dots \dots (50)$$

т. е. сумма количеств теплоты, полученных телом от источника, деленных каждое на абсолютную температуру источника, или, что то же самое — на абсолютную температуру тела (см. ниже), равна нулю. Для необратимых круговых процессов всегда

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \dots \dots \dots (50, a)$$

при чем  $T$  абсолютная температура источника, но не тела.

Для обратимых круговых процессов интеграл несомненно равен нулю, но не существует общего строгого доказательства того, что для необратимых круговых процессов интеграл всегда должен быть отрицательным. По этому вопросу существует обширная литература, из которой укажем здесь только интересную статью Carvallo (1899). Совершенно строго доказано, что интеграл (50, a) не может быть больше нуля. Во многих сочинениях можно найти доказательства того, что при необратимых процессах этот интеграл должен быть меньше нуля; но эти доказательства не представляются убедительными. Мы здесь имеем дело с частным случаем гораздо более общего положения, по которому, во всех термодинамических формулах, в которых две величины могут быть соединены только или знаком равенства или совершенно определенным знаком неравенства, и в которых при обратимых процессах несомненно возможен только знак равенства, при необратимых процессах непременно должен быть поставлен соответственный знак неравенства.

Мы видели (стр. 385), что при необратимых процессах параметры, определяющие состояние тела, становятся неопределенными. Если, напр., температура нагревателя или охладителя отличается на конечную величину от температуры тела, совершающего круговой процесс, то во время нагревания или охлаждения этого тела его температура не имеет определенного значения. Этим подтверждается, что в формуле (50, a)  $T$  не может быть температурой тела, как иногда ошибочно утверждают;  $T$  есть температура источников теплоты, которые мы представляем себе неисчерпаемыми.

Легко показать на примерах, что для необратимых процессов интеграл (50,а) меньше, чем для обратимых.

1. Пусть температура  $T$  нагревателя делается больше температуры тела на конечную величину; в этом случае положительные элементы интеграла уменьшаются.

2. Пусть температура  $T$  охладителя делается меньше температуры тела на конечную величину; в этом случае отрицательные элементы интеграла увеличиваются.

3. Пусть внешнее давление на конечную величину меньше давления тела, и, след., тело, расширяясь, совершает меньшую работу, чем в процессе обратимом, и меньше теплоты извлекает из нагревателей для производства работы; в этом случае положительные элементы уменьшаются.

4. Если внешнее давление на конечную величину больше давления тела, и, след., внешние силы, сжимая тело, совершают большую работу, чем в процессе обратимом, то эквивалентное количество тепла выделяется в теле и переходит к охладителям; в этом случае отрицательные элементы увеличиваются.

5. В случае трения или толчка выделяется избыток тепла на охладителях, или от нагревателей берется меньше тепла; и в этом случае наш интеграл, понятно, также уменьшается.

Из формулы (50) вытекает важное следствие, относящееся к обратимым процессам вообще:

Если  $A$  и  $B$  два состояния тела, то для всех обратимых процессов, которые переводят тело из состояния  $A$  в состояние  $B$ ,

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{Const.} \dots \dots \dots (50, b)$$

т. е. интеграл имеет одно и то же значение, ибо из двух таких

Рис. 117.

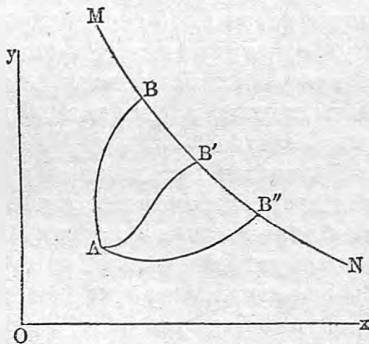
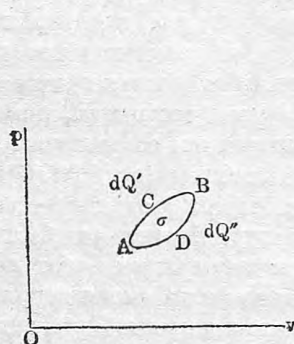


Рис. 118.



процессов можно составить обратимый круговой процесс, если одним процессом идти от  $A$  к  $B$ , а другим от  $B$  к  $A$ ; а для кругового процесса инте-

грал равен нулю. Полученный результат можно еще обобщить. Положим, что  $MN$  (рис. 117) адиабата. Легко видеть, что для всех обратимых процессов  $AB, AB', AB'', \dots$  значение интеграла (50,b) также постоянно: вдоль  $MN$  элементы интеграла нули, так как  $dQ = 0$ .

Мы вывели формулу (50), вводя понятие об эквивалентах различных превращений. Однако (в 1879 г.), Planck подвергнул критике учение Clausius'a об эквивалентах и показал, что при более строгом рассмотрении оно приводит к другим выводам. Поэтому мы докажем формулу (50) еще другим путем, хотя и не очень отличающимся от предыдущего. Сперва докажем следующее; пусть  $A$  и  $B$  (рис. 118) два бесконечно близких друг к другу состояния тела,  $ACB$  и  $ADB$  два обратимых процесса,  $dQ'$  и  $dQ''$  количества теплоты, поглощаемые телом при этих процессах; в таком случае  $dQ'$  и  $dQ''$  отличаются друг от друга на бесконечно малую величину второго порядка. Для доказательства примем  $v$  и  $p$  за независимые переменные.  $ACBDA$  представляет обратимый круговой процесс, для которого  $dQ' = dQ'' + A\sigma$ , см. (37,d) стр. 399. Но  $\sigma$ , как площадь, есть величина бесконечно малая второго порядка, а след., таковую должна быть и разность  $dQ' - dQ''$ .

Из равенства (46,c) мы уже вывели равенство (47,b), которое теперь напишем в виде

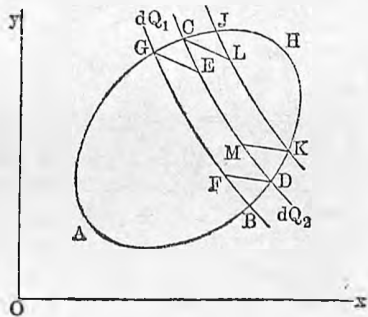
$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Если изменить обозначение и через  $Q_2$  обозначить теплоту, полученную от охладителя (конечно, отрицательную), то мы имеем

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \dots \dots \dots (50, c)$$

Положим, что тело совершает обратимый круговой процесс  $AGHBA$ . Проведем ряд бесконечно близких адиабат  $GB, CD, JK$  и т. д. (рис. 119). Они разделяют данный процесс на бесконечное множество круговых процессов,  $GCDBG, CJKDC$  и т. д., см. стр. 403. Проведем из точек  $G, C, J, \dots, K, D, B, \dots$  изотермы  $GE, CL, KM, DF$  и т. д., и рассмотрим один из процессов, напр.,  $GCDBG$ . Вдоль  $GC$  поглощается теплота  $dQ_1$  от нагревателя  $T_1$ ; вдоль  $DB$  поглощается  $dQ_2$  от охладителя. На основании только-что доказанного мы можем предположить, что  $dQ_1$  было поглощено при переходе  $GE$ , а  $dQ_2$  — при переходе  $DF$ , ибо вдоль  $CE$  и  $BF$  имеем  $dQ = 0$ . Отсюда ясно, что процесс  $GCDBG$  можно заменить бесконечно малым процессом Карно  $GEDFG$ , и что вообще всякий обратимый круговой процесс можно заменить бесконечным множеством беско-

Рис. 119.





нечно малых процессов Карно. Формула (50,с) дает

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0.$$

Такие же равенства напишем и для остальных процессов Карно *CLKMC* и т. д.; сложив все эти равенства, получаем:

$$\sum \left( \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \right) = 0.$$

Этим суммированием мы исчерпываем все количества  $dQ$ , полученные телом при круговом процессе, так что в пределе мы, вместо последней суммы, получаем

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

т. е. формулу (50).

§ 12. Второе начало термодинамики; работы Thomson'a, Boltzmann'a и др.; *perpetuum mobile* второго рода. Мы подробно остановились на работах Carnot и Clausius'a и лишь вкратце укажем на основные черты работ других ученых. W. Thomson (Lord Kelvin) положил в основание своих рассуждений следующий постулат.

**Постулат W. Thomson'a (1851);** невозможно получать при помощи неодушевленной материи работу от какой-либо части материи, охлаждая ее ниже температуры наиболее холодного из окружающих тел. Иначе: теплота наиболее холодного из данной системы тел не может служить источником работы. Сам W. Thomson указал, что этот постулат лишь по форме отличается от постулата Clausius'a.

Постулату W. Thomson'a можно дать иную, весьма интересную формулировку. На стр. 360 мы назвали *perpetuum mobile* первого рода машину, непрерывно дающую работу без затраты энергии, и указали, что первое начало, между прочим, может быть формулируемо, как начало невозможности *perpetuum mobile* первого рода.

Представим себе машину, которая непрерывно давала бы работу, затрачивая энергию какого-либо весьма обширного, практически неисчерпаемого источника тепла, температура которого, однако, не выше температуры различных тел, играющих роль при действии машины. Если бы такая машина была возможна, то мы могли бы пользоваться теплотой океанов, атмосферы или земной коры, как даровых, неисчерпаемых источников энергии, и эта машина принесла бы человечеству такую же пользу, как и *perpetuum mobile* первого рода. Называя такую машину *perpetuum mobile* второго рода, мы можем формулировать постулат W. Thomson'a таким образом:

*Perpetuum mobile* второго рода невозможно.

Таким образом, первое и второе начало термодинамики говорят, что невозможны *perpetuum mobile* ни первого, ни второго рода.

Несколько позже (1852) W. Thomson дал новую, также весьма остроумную формулировку второго начала. Переход тепла от теплого тела к холодному можно рассматривать, как стремление к равномерному распределению теплоты, к ее рассеянию. Переход работы в теплоту, т. е. других форм энергии, в особенности энергии видимого движения тел в энергию тепловую, которая затем рассеивается, также представляется как бы первым шагом к рассеянию имеющегося запаса энергии. Мы видели, что эти превращения происходят в природе „сами собою“, между тем как обратные превращения, которые сопровождаются сгущением энергии должны сопровождаться одним из превращений, приводящих к ее рассеянию. Отсюда W. Thomson вывел знаменитое положение, известное под названием постулата о рассеянии энергии (*dissipation of energy*); энергия, имеющаяся в мире, стремится к рассеянию, т. е. к переходу в равномерно распределенную энергию тепловую.

Ценность энергии заключается в ее способности дать механическую работу; мы видели, однако, что неравномерное распределение теплоты, т. е. наличие нагревателя и охладителя, есть условие возможности получения из нее работы. Стремление к рассеянию уменьшает запасы ценной энергии. На этом основании Pfaundler высказал мысль о стремлении материи, как носителя энергии, которая вне материи не существует, к обесценению (*Entwertung*); энергия же стремится к „вырождению“ (*Entartung*).

На стр. 390—392 мы уже познакомились с идеями Boltzmann'a по вопросу об обратимости физических процессов. Далее, мы указали на стр. 2 и 3, что тепловая энергия есть энергия равномерно беспорядочного движения, и мы видели, что это движение есть наиболее вероятное. Оно должно устанавливаться само собою, и к переходу в это движение должны стремиться все другие, более упорядоченные и потому менее вероятные движения. Boltzmann указывает, что все положительные превращения представляют переходы от менее вероятного к более вероятному состоянию, и что поэтому второе начало должно быть понимаемо, как стремление переходить от менее вероятных к более вероятным состояниям.

Весьма большой интерес представляет вопрос о границах области действия второго начала. Вопрос этот может быть рассматриваем с различных сторон. Так как, согласно вышесказанному, второе начало должно быть рассматриваемо, как следствие, полученное на основании теории вероятностей, то мы должны сказать, что подчинение этому началу всех явлений природы является в чрезвычайно высокой степени вероятным, но вместе с тем не являются абсолютно невозможными и случаи не подчинения этому началу. Примем, что вселенная, в которой совершаются процессы, аналогичные известным нам процессам, так велика, что весь доступный нашему наблюдению „астрономический“ мир относится к ней, как атом относится к телу, имеющему размеры земли. В таком случае возможно, что в каждый момент в этой вселенной заключаются такие области, для которых случайно второй принцип не имеет силы. На иной

точке зрения стоит Arrhenius в своем труде „Das Werden der Welten“ (есть русский перевод). Он развивает космогенетическую теорию, приводящую его к заключению, что в поверхностных слоях весьма обширной космической туманности, имеющей чрезвычайно малую плотность, господствуют такие условия, при которых возможен переход тепла от более холодного к более нагретому телу.

В прежнее время неоднократно делались попытки найти такие процессы, для которых второе начало оказалось бы неверным; более тщательный разбор этих процессов показывает, что отступления во всех случаях лишь кажущиеся. Сюда относится парадокс W. Wien'a (1894), который показал, что при прохождении света через две Николевы призмы (т. II), между которыми помещено тело, в котором происходит магнитное вращение плоскости поляризации (т. IV), второе начало оказывается не имеющим силы. Однако Brillouin (1898) и Planck (1900) показали, что противоречие со вторым началом исчезает, если точно исследовать все обстоятельства, в особенности (Planck) отражения света в призмах.

Другой пример представляет собою придуманная Corbino (1908) комбинация зеркал и тел, испускающих свет в магнитном поле (явление Zeeman'a, см. т. IV). Laue показал, что и в этом случае неприменимость второго начала является лишь кажущейся.

Совершенно иной характер имеют многочисленные попытки доказательства противоречия между вторым началом и явлением Brown'овского движения. Английский ботаник Brown в 1827 году заметил, что весьма малые тельца, взвешенные в жидкости, находятся в состоянии непрерывного, неправильного движения, имеющего характер как бы дрожания. Величина этих телец не должна превосходить  $4\mu = 0,004$  мм.; если она близка к  $0,01\mu$ , то наблюдается непрерывное, зигзагообразное движение, подобное тому, которое мы приписываем газовым молекулам. В настоящее время доказано, что эти видимые движения вызываются ударами молекул жидкости и что, таким образом, явление Brown'овского движения является подтверждением правильности современных молекулярно-кинетических гипотез. Мы не можем входить здесь в подробности относительно многочисленных работ, которые, в особенности за последние годы, были посвящены Brown'овскому движению. Большинство этих работ находится в связи с исследованиями коллоидов, при чем весьма большую роль сыграл ультрамикроскоп (т. II). Особенно важными являются теоретические исследования Einstein'a (1905), Smoluchowski (1906), Langevin'a (1908) и новейшие работы Svedberg'a, Ehrenhaft'a, Molisch'a, Zsigmond'y, Jahn'a, Bodaszewski, Seddig'a и французских ученых — Fredey, Henri, Duclaux, Dabrowsky, Langevin, Cotton и Mouton, de Broglie, Chaudesaignes и, в особенности, Perrin'a (1908, 1909).

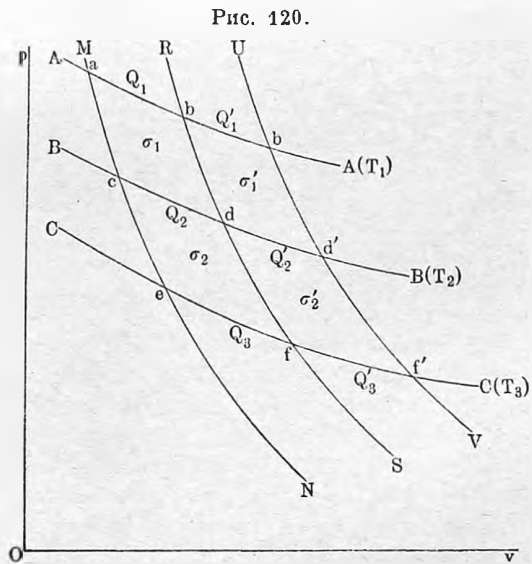
Gouy (1888) первый обратил внимание на то обстоятельство, что при Brown'овских движениях происходит переход теплоты (молекулярных движений) в работу без соответственной компенсации. Теоретически можно думать об использовании Brown'овского движения для при-

ведения им в движение особого механизма и о добывании движения таким путем. Подобные идеи были высказаны также Smoluchowski (1906) и Ostwald'ом (1907). Svedberg (1907) дал схематическое описание двух аппаратов, которые позволяют при помощи Brown'овского движения осуществить непрерывный переход теплоты от более холодного тела к более нагретому без соответственной компенсации. Оказывается, что для чрезвычайно малых областей возможны местные отклонения от второго начала, но величина этих отклонений во всех случаях всегда ничтожно мала. Helmholtz уже высказывал мысль о том, что при известных молекулярных процессах в живой клетке второе начало, может быть, оказывается не приложимым.

Мы будем говорить ниже (гл. XIII) об явлениях опалесценции, наблюдающихся в жидкостях вблизи критической температуры. Smoluchowski (1908) показал, что эти явления можно объяснить многочисленными малыми изменениями плотности, возникающими внутри жидкости. Kamerlingh-Onnes (1904) исследовал спектроскопически свет, испускаемый такими жидкостями при освещении, и показал, что результаты, полученные им, согласуются с теорией Smoluchowski.

§ 13. Абсолютная шкала температур, предложенная W. Thomson'ом (Lord Kelvin). Мы неоднократно указывали на абсолютную шкалу температур W. Thomson'a и на то, что шкала водородного термометра, в котором измеряется давление, а не объем газа, незаметно мало отличается от шкалы Thomson'a (см. стр. 7 и 15). Теперь мы имеем возможность познакомиться с этой последней. Она была предложена в 1848 г.; ее особенность и огромное преимущество заключается в том, что она не зависит от физических свойств какого-либо определенного вещества.

Возьмем какое-либо тело и заставим его изотермически изменяться при различных температурах, которые мы представляем себе определенными, напр., как точки плавления или кипения различных веществ, или о неизменности которых мы судим по постоянству показаний какого-либо термометра, показания и шкала которого, однако, никакого значения не имеют, так как у нас рациональной шкалы еще нет, а мы только намереваемся ее построить. Следя за изменениями состояния тела, мы можем начертить ряд изотерм  $AA, BB, CC$  и т. д. (рис. 120). На изотерме  $AA$



возьмем две точки  $a$  и  $b$ , и через них проведем адиабаты  $MN$  и  $RS$ , точки которых также определяются из наблюдений над изменениями состояния тела. Наконец, определим количество  $Q_1$  тепла, поглощаемого телом при изотермическом изменении  $ab$ .

Заставим тело совершать круговые процессы Карно  $abdca$ ,  $abfea$  и т. д., и пусть  $Q_2$ ,  $Q_3$  и т. д. количества тепла, переданные охладителям в этих процессах. Каково бы ни было взятое тело, эти количества будут всегда одни и те же, если  $Q_1$  дано и изотермы одни и те же, т. е. соответствуют одним и тем же температурам, определенным, как сказано выше. Эти температуры обозначим алгебраическими знаками  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  и т. д., и дадим одной из них, напр., температуре  $T_1$  определенное, от нашего выбора зависящее численное значение, не равное нулю и не отрицательное. Мы можем, напр., изотерме, соответствующей температуре таящего льда, приписать численное значение  $T_1 = 273$ , или какое-нибудь другое. В таком случае численные значения других температур по шкале Thomson'a получаются из пропорций:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}, \quad \frac{T_1}{T_3} = \frac{Q_1}{Q_3} \quad \dots \quad (51)$$

Для произвольных двух промежуточных температур  $T_n$  и  $T_m$  мы, очевидно, имеем

$$\frac{T_n}{T_m} = \frac{Q_n}{Q_m},$$

где  $Q_n$  и  $Q_m$  количества тепла, взятые от нагревателя и переданные охладителю в цикле Карно, совершаемом между температурами  $T_n$  и  $T_m$ .

Принимая источник  $T_1$  за охладитель, мы получим таким же образом численные значения по шкале Thomson'a для температур, лежащих выше  $T_1$ .

Формула (46), стр. 405 показывает, что шкала газового термометра, содержащего идеальный газ, тождественна с абсолютною шкалою Thomson'a. Свойства водорода, нагреваемого при постоянном объеме, весьма мало отличаются от свойств идеального газа; теперь понятно, почему эта шкала принята как основная.

Укажем на замечательное свойство абсолютной шкалы Thomson'a. Положим, что  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , ... суть равностоящие температуры, напр., целые градусы по этой шкале, так что  $T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4 =$  и т. д. Равенства (51) дают

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad \frac{T_2 - T_3}{T_2} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_2} \quad \text{и т. д.}$$

Разделив одну пропорцию на другую, получаем, так как  $T_1 : T_2 = Q_1 : Q_2$ ,

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = Q_3 - Q_4 = \text{и т. д.},$$

или

$$q_1 = q_2 = q_3 = \text{и т. д.},$$

где, как прежде,  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  ... количества тепла, превращенные в работу

в отдельных процессах Карно, совершенных между теми же двумя адиабатами  $MN$  и  $RS$  (рис. 120) и „равноотстоящими“ (не геометрически, конечно, а в отношении температур) изотермами. Во всех циклах Карно, совершаемых между двумя данными адиабатами и равноотстоящими изотермами, превращаются в работу одинаковые количества тепла. Если за независимые переменные принять  $v$  и  $p$  (рис. 120), и если площади четырехугольников  $abdc$ ,  $cdfe$  и т. д. обозначить через  $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ , то  $q_1 = A\sigma_1, q_2 = A\sigma_2, \dots$ , и т. д. (стр. 404). Равенство  $q_1 = q_2 = q_3 = \dots$  дает

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \dots,$$

т. е. площади  $abdc$ ,  $cdfe$  и т. д. равны между собою. Этот результат можно обобщить. Отыщем на изотерме  $T_1$  такую точку  $b'$ , чтобы количество теплоты  $Q_1'$ , поглощенное телом на пути  $bb'$ , равнялось  $Q_1$ . Через  $b'$  проведем адиабату  $UV$ , которая пересечет равноотстоящие изотермы в точках  $d', f'$  и т. д. Если  $Q_2', Q_3', \dots$  количества теплоты, поглощенные в процессах  $dd', ff', \dots$ , то из равенства  $Q_1' = Q_1$ , очевидно, следует  $Q_2' = Q_2, Q_3' = Q_3$  и т. д., см. (51). Адиабаты  $MN, RS, UV$  и т. д. мы назовем равноотстоящими.

Ясно, что  $\sigma_1' = \sigma_2' = \dots = \sigma_1 = \sigma_2 = \dots$ .

Если за независимые переменные принять  $v$  и  $p$ , то площади четырехугольников, образуемых сетью равноотстоящих адиабат и изотерм, равны между собою.

Весьма любопытно, что если взять различные тела, и сделать для них  $Q_1$  (рис. 120) одинаковыми, то  $Q_2, Q_3$ , и т. д., расположенные на произвольных других изотермах, также будут одинаковы для всех тел. Нетрудно формулировать соответствующую теорему.

**§ 14. Формулы, основанные на втором начале.** Малое количество теплоты  $dQ$ , поглощаемое телом, когда независимые переменные  $x$  и  $y$  получают приращения  $dx$  и  $dy$ , было нами выражено в виде (38,а), стр. 399,

$$dQ = Xdx + Ydy \dots \dots \dots (52)$$

где  $X$  и  $Y$  функции от  $x$  и  $y$ . Когда  $y = t$ , см. (38,б), мы пишем

$$dQ = X_x dx + c_x dt \dots \dots \dots (52, a)$$

где  $c_x$  одна из теплоемкостей тела. В частном случае, когда  $x$  и  $y$  две из величин  $v, p, t$ , мы ввели обозначения  $k, l, a, e, c_v$  и  $c_p$ , см. (40, а, б, с), стр. 400. Связи между этими функциями выражены формулами (41, а, б, с, d, f), стр. 401.

Первое начало дало нам общую формулу (42), стр. 402, и частные формулы (42,а, б, с), стр. 402. Второе начало приводит к новым выражениям для той же разности „накрест“ взятых производных. Наибольший интерес представляют, как мы увидим, соотношения, вытекающие из комбинации формул, основанных на первом и на втором начале. Мы видели, что  $dQ$  не есть полный дифференциал функции переменных

$x$  и  $y$ , ибо накрест взятые производные не равны между собою,  $\int dQ$  зависит от пути и для замкнутого пути не равен нулю.

Формулы (50) и (50, b) показывают, что для обратимых процессов величина

$$S = \int \frac{dQ}{T} \dots \dots \dots (52, b)$$

не зависит от пути и для замкнутого пути равна нулю. Отсюда следует, что для всякого бесконечно малого обратимого процесса под-интегральная величина равна полному дифференциалу некоторой функции величин  $x$  и  $y$ , которую обозначим через  $S$ .

Впоследствии мы ближе познакомимся с этою функцией, которая называется энтропией. Мы имеем

$$\frac{dQ}{T} = dS \dots \dots \dots (53)$$

т. е.  $\frac{dQ}{T}$  есть полный дифференциал, и в этом заключается простейшая математическая формулировка второго начала. Из (53) вытекает формула для разности накрест взятых производных от величин  $X$  и  $Y$ . Подставляя (52), мы видим, что

$$\frac{dQ}{T} = \frac{X}{T} dx + \frac{Y}{T} dy$$

есть полный дифференциал, а потому для этой величины накрест взятые производные должны быть равны:

$$\frac{\partial \left( \frac{X}{T} \right)}{\partial y} = \frac{\partial \left( \frac{Y}{T} \right)}{\partial x}, \quad \text{или} \quad \frac{T \frac{\partial X}{\partial y} - X \frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} = \frac{T \frac{\partial Y}{\partial x} - Y \frac{\partial T}{\partial x}}{T^2}.$$

Сокращаем знаменатель, переносим производные от  $X$  и  $Y$  в одну сторону и делим на  $T$ . Тогда получается

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{1}{T} \left( X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (54)$$

Комбинируя эту формулу с (42), получаем

$$\left. \begin{aligned} X \frac{\partial T}{\partial y} - Y \frac{\partial T}{\partial x} &= ATD(x, y) \\ D(x, y) &= \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (55)$$

Это одна из самых общих формул термодинамики, вытекающая из комбинации обеих ее начал.

Рассмотрим важный частный случай, когда одна из независимых переменных есть температура, т. е. когда  $y = t$ ,  $X = X$ ,  $Y = c_x$ , см. (52, a).

В этом случае  $\frac{\partial T}{\partial y} = 1$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ , и (54) и (55) дают

$$\frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_x}{\partial x} = \frac{X_t}{T} \dots \dots \dots (56, a)$$

$$X_t = AT \left( \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (56, b)$$

или сокращенно

$$X_t = ATD(x, t) \dots \dots \dots (56, c)$$

(56, b) показывает, что если за одну из независимых переменных принята температура, то в выражении для  $dQ$  коэффициент при дифференциале другой переменной  $x$  вполне определяется. Первое начало дает формулу, см. (42),

$$\frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_x}{\partial x} = AD(x, t) \dots \dots \dots (56, d)$$

Вставим (56, c) в (56, d); получается

$$\left( \frac{\partial c_x}{\partial x} \right)_t = AT \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} \dots \dots \dots (56, e)$$

Всегда может быть получена производная по  $x$  от теплоемкости при постоянном  $x$ .

Перейдем к трем частным случаям, когда  $x$  и  $y$  суть две из трех величин  $v, p, t$ . К этим случаям относятся формулы (40, a, b, c), стр. 400, (41, a, b, c, d, f), стр. 401, и (42, a, b, c), стр. 402.

1.  $x = v, y = p; X = k, Y = l; dQ = kdv + ldp; D(v, p) = 1$ , см. стр. 402. Формула (54) дает

$$\frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = \frac{1}{T} \left( k \frac{\partial t}{\partial p} - l \frac{\partial t}{\partial v} \right) \dots \dots \dots (57, a)$$

Из (42, a) или (55) получается

$$k \frac{\partial t}{\partial p} - l \frac{\partial t}{\partial v} = AT \dots \dots \dots (57, b)$$

Это весьма замечательная связь между функциями  $k$  и  $l$ .

2.  $x = v, y = t; X = a, Y = c_v; dQ = adv = c_v dt; D(v, t) = \frac{\partial p}{\partial t}$ .

Одна из переменных — температура; (56, a) дает

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{a}{T} \dots \dots \dots (58, a)$$

Комбинация этой формулы с (42, b), стр. 402,

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial c_v}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (58, b)$$

или прямо (56, c), дает:

$$a = AT \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (58, c)$$

Эта замечательная формула известна под названием формулы Thomson'a.



Вводя прежнее обозначение  $\frac{\partial p}{\partial t} = \gamma p_0$ , пользуясь формулой (41,d), в которой  $\alpha$  и  $\beta$  коэффициенты теплового расширения и объемного сжатия, мы можем (58,c) написать в виде

$$a = AT \frac{\alpha v_0}{\beta v} \dots \dots \dots (58, d)$$

Вставляя (58,c) в (58,b) или пользуясь прямо формулой (56,e), находим

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = AT \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \dots \dots \dots (58, e)$$

Эта интересная формула связывает зависимость теплоемкости при постоянном объеме от объема с зависимостью давления от температуры.

Если  $p$  есть линейная функция температуры, т. е. вида  $p = p_0(1 + \alpha_p t)$ , или, иначе, если термический коэффициент давления  $\alpha_p$  не зависит от температуры, то теплоемкость  $c$  не зависит от объема.

$$3. \quad v = p, \quad y = t; \quad X = e, \quad Y = c_p; \quad dQ = e dp + c_p dt; \quad D(p, t) = -\frac{\partial v}{\partial t}.$$

И здесь одна из переменных температура; (56,a) дает

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{e}{T} \dots \dots \dots (59, a)$$

Комбинируя эту формулу с (42,c), стр. 402,

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -A \frac{\partial v}{\partial t} \dots \dots \dots (59, b)$$

или прямо на основании (59,c), получаем

$$e = -AT \frac{\partial v}{\partial t} \dots \dots \dots (59, c)$$

Эта формула аналогична формуле (58,c). Вводя  $\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0$ , получаем еще проще

$$e = AT \alpha v_0 \dots \dots \dots (59, d)$$

Вставляя (59,c) в (59,b), или пользуясь формулой (56,c), находим

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \dots \dots \dots (59, e)$$

аналогично (58,e). Эта формула показывает, что если объем есть линейная функция температуры, т. е. если коэффициент расширения не зависит от температуры, то теплоемкость  $c_p$  не зависит от давления. (59,e) можно написать еще в таком виде:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -AT v_0 \frac{\partial \alpha}{\partial t} \dots \dots \dots (59, f)$$

Формулы (58,c) и (59,c) дают возможность написать новые выражения для  $dQ$  вместо  $dQ = adv + c_v dt$  и  $dQ = edp + c_p dt$ . Вставляя  $a$  и  $e$ , получаем весьма важные формулы

$$\left. \begin{aligned} dQ &= c_v dt + AT \frac{\partial p}{\partial t} dv \\ dQ &= c_p dt - AT \frac{\partial v}{\partial t} dp \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (60, a)$$

Если из (57,b) взять  $k$  или  $l$  и вставить в выражение  $dQ = kdv + ldp$ , то легко получаются формулы

$$\left. \begin{aligned} dQ &= (ldt + ATdv) \frac{\partial p}{\partial t} \\ dQ &= (kdt + ATdp) \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (60, b)$$

Выражения для  $k$  и  $l$  были даны в (41,c) и (41,f), стр. 401. Для  $dQ$  получается интересное выражение, если вставить для  $k$  и  $l$  значения (41,f):

$$dQ = c \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp \dots \dots \dots (60, c)$$

§ 15. Энергия тела. Формула Kirchhoff'a. Выводы предыдущего параграфа дают возможность составить формулу для энергии  $U$  тела. За независимые переменные примем какую-либо величину  $x$  и температуру  $t$ . В этом случае имеем:

$$\left. \begin{aligned} dQ &= X_t dx + c_x dt \\ X_t &= ATD(x, t) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (61, a)$$

см. (56,c);  $D(x, t)$  дано в (56,b). Пусть  $U(x_0, t_0) = U_0$ ; требуется найти  $U = U(x, t)$ . Значения функций  $c_x, v, p$  при  $x = x_0$  обозначим через  $c_0, v_0$  и  $p_0$ ; это суть функции от  $t$ , так что  $c_0 = c_x(x_0, t), v_0 = v(x_0, t), p_0 = p(x_0, t)$ . Имеем:

$$dQ = dU + A p dv = \left( \frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx + \left( \frac{\partial U}{\partial t} + A p \frac{\partial v}{\partial t} \right) dt.$$

Множители при  $dx$  и  $dt$  должны равняться  $X_t$  и  $c_x$ ; вставляя вместо  $X_t$  его значение, имеем

$$\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_t = ATD(x, t) - A p \frac{\partial v}{\partial x} \dots \dots \dots (61, b)$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_x = c_v - A p \frac{\partial v}{\partial t} \dots \dots \dots (61, c)$$

При  $x = v$  и при  $x = p$  получаются соответственно

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t &= AT \frac{\partial p}{\partial t} - A p = AT^2 \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p}{T} \right) \\ \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_t &= c_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (61, d)$$

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t &= -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p &= c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (61, e)$$

Ради полноты добавим еще две формулы:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = c_v \frac{\partial t}{\partial p} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = c_p \frac{\partial t}{\partial v} - Ap \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (61, f)$$

Содержащаяся в первой из формул (61,d) величина

$$T \frac{\partial p}{\partial t} - p$$

называется внутренним давлением, на основании следующих соображений. Если при  $t = \text{Const.}$  объем  $v$  увеличивается, то для этого должно быть затрачено количество теплоты  $dQ = adv = AT \frac{\partial p}{\partial t} dv$ , см. (58,c). Мы можем написать:

$$dQ = A \left( T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) dv + Ap dv.$$

Второй член правой части этого равенства представляет собою количество теплоты, затраченное на внешнюю работу. Первый же член, равный  $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right) dv$ , очевидно, представляет собою количество теплоты, затраченное на внутреннюю работу. Эта внутренняя работа равняется, следовательно,  $\left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) dv$ , тогда как внешняя работа равна  $p dv$ . Аналогично внешнему давлению  $p$  множитель при  $dv$  в выражении внутренней работы и называют внутренним давлением. Amagat (1894—1909) исследовал в ряде работ эту величину; в последнее время ею занимался также Leduc (1909). Сравнением с результатами непосредственных наблюдений Amagat находит, что для реальных газов внутреннее давление обратно пропорционально квадрату объема.

Вставляя  $D(x, t) = \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x}$ , легко преобразовать (61,b) и представить в виде:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = AT^2 \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right].$$

Это равенство дает:

$$U(x, t) = U(x_0, t) + AT^2 \int_{x_0}^x \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right) \right] dx.$$

Если в (61,c) подставить  $x = x_0$ , то получается

$$\frac{\partial U(x_0, t)}{\partial t} = c_0 - Ap_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}.$$

Отсюда

$$U(x_0, t) = U(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_0 - A p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}) dt.$$

Вставляя это выражение, имеем:

$$U(x, t) = U(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_0 - A p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}) dt + AT^2 \int_{x_0}^x \left[ \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{p}{T} \right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{p}{T} \right) \right] dx \dots \dots \dots (62)$$

Это формула Kirghhoff'a. Рассмотрим два частных случая, когда  $x = v$  и когда  $x = p$ .

1.  $x = v$ ;  $\frac{\partial v}{\partial x} = 1$ ;  $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$ ;  $\frac{\partial v_0}{\partial t} = 0$ ;  $c_0$  равно значению теплоемкости при постоянном объеме  $v = v_0$ , которую обозначим через  $(c_v)_0$ ; получается:

$$U(v, t) = U(v_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_v)_0 dt + AT^2 \int_{p_0}^p \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p}{T} \right) dv \dots \dots (62, a)$$

2.  $x = p$ ;  $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ ; второй интеграл легко упрощается; далее  $c_0$  есть теплоемкость при постоянном давлении  $p = p_0$ , которую обозначим через  $(c_p)_0$ ; давление  $p_0$  от  $t$  не зависит и потому

$$A \int_{t_0}^t p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t} dt = A p_0 [v(p_0, t) - v(p_0, t_0)].$$

Окончательно имеем:

$$U(p, t) = U(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t (c_p)_0 dt + A p_0 [v(p_0, t) - v(p_0, t_0)] - A \int_{p_0}^p \left( T \frac{\partial v}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) dp \dots \dots \dots (62, b)$$

Мы воспользуемся этими формулами в следующих главах.

§ 16. **Энтропия и ее свойства.** Положим, что  $A$  и  $B$  представляют два состояния данного тела, и допустим, что существует хотя бы теоретическая возможность перейти от  $A$  к  $B$  при помощи одного или нескольких различных обратимых процессов. Мы видели, что в этом случае значение интеграла

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \text{Const.},$$

т. е. не зависит от того, которым из обратимых процессов, ведущих от  $A$  к  $B$ , мы воспользовались. Отсюда следует, как уже было сказано

(стр. 422), что  $dQ:T$  есть полный дифференциал некоторой определенной функции состояния тела, т. е. функции независимых переменных  $x$  и  $y$ , определяющих состояние тела. Эта функция называется энтропией тела; мы ее обозначим через  $S$ . Тогда мы имеем  $S = f(x, y)$ , и далее

$$dS = \frac{dQ}{T} \dots \dots \dots (63, a)$$

$$dQ = T dS \dots \dots \dots (63, b)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \dots \dots \dots (63, c)$$

Здесь  $S_1$  и  $S_2$  значения функции  $S = f(x, y)$  в состояниях  $A$  и  $B$ . Отсюда явствует, что энтропия тела, как и его энергия, без добавочных гипотез определена быть не может, ибо мы не знаем состояния тела, при котором  $S = 0$ . Можно говорить только о разности значений энтропии в двух состояниях тела.

Далее, ясно, что такая разность только тогда имеет смысл, когда существует обратимый путь от  $A$  к  $B$ . Мы допускаем, что такой путь действительно всегда существует, и надо заметить, что предположение о возможности обратимых процессов для всех происходящих в природе изменений до сих пор не привело к каким-либо противоречиям.

Если тело совершает круговой процесс, то в конце процесса его энтропия, как и его энергия, принимает прежнее значение, так как обе величины суть функции состояния.

Положим, что существует необратимый процесс, ведущий от  $A$  к  $B$ . Тогда мы составим круговой процесс, идя от  $A$  к  $B$  по пути необратимому и от  $B$  к  $A$  по пути обратимому, всегда существующему. На основании формулы (50, a), стр. 413 имеем

$$(\text{необр.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} + (\text{обр.}) \int_B^A \frac{dQ}{T} < 0,$$

или, см. (63, c),

$$(\text{необр.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0,$$

$$(\text{необр.}) \int_A^B \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1 \dots \dots \dots (63, d)$$

Для необратимого процесса приращение энтропии больше интеграла  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ .

Мы можем сказать, что при необратимом процессе приращение энтропии равно этому интегралу, взятому по любому обратимому пути.

Отсюда вытекает важное следствие. Мы видели, что для обратимого бесконечно малого процесса  $dQ = dU + A p dv$ ; для необратимого процесса это равенство перестает иметь место. Но для всякого процесса  $dS = dQ : T$ , где  $dQ$  соответствует обратимому процессу. Отсюда следует, что, хотя для необратимого процесса равенство  $dQ = dU + A p dv$  не удовлетворено, однако, как для обратимого, так и для необратимого процесса

$$dS = \frac{dU + A p dv}{T} \dots \dots \dots (63, e)$$

Далее, для обратимого процесса

$$dS = \frac{dQ}{T} \dots \dots \dots (63, f)$$

для необратимого

$$dS > \frac{dQ}{T} \dots \dots \dots (63, g)$$

Назовем изэнтропическим такой процесс, в течение которого энтропия не меняется. Для обратимого адиабатического процесса имеем  $dQ = 0$ ; (63, c) дает  $S_2 = S_1$ , т. е.  $S = \text{Const}$ . Обратимый адиабатический процесс есть процесс изэнтропический. Формула (63, d) дает, при  $dQ = 0$ ,  $S_2 > S_1$ . Необратимый адиабатический процесс не есть процесс изэнтропический; при таком процессе энтропия растет.

Если тело поглощает теплоту, то его энтропия всегда растет, см. (63, f) и (63, g). Если тело отдает теплоту и процесс обратим, то энтропия тела убывает.

Для обратимых изотермических процессов  $T = \text{Const}$  и (63, c) дает

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \dots \dots \dots (63, h)$$

Для одного изолированного тела имеем  $dQ = 0$ ; (63, b) и (63, g) показывают, что энтропия изолированного тела может только расти или оставаться неизменной; но ни в каком случае энтропия изолированного тела не может убывать.

Переходим к вопросу об энтропии изолированной системы тел, внутри которой могут происходить разнообразные физические и химические процессы.

Обобщая полученный результат, получаем: в изолированной системе энтропия не может убывать; если в системе происходят обратимые процессы, то энтропия не меняется; она растет при необратимых процессах.

Выраженное в этих словах положение нельзя строго доказать, исходя из предыдущего. Но оно подтверждается эмпирически тем, что все получаемые из него выводы оказываются верными. Рассмотрим, напр., случай системы, состоящей из двух тел. Здесь, во первых, состояние каждого отдельного тела может подвергаться изменениям, при чем его энтропия не может убывать. Кроме того, может происходить тепловой

обмен между двумя телами, температуры которых обозначим через  $T_1$  и  $T_2$ , при чем  $T_1 > T_2$ . Если  $dQ$  перейдет от первого тела ко второму, то энтропия системы изменится на величину

$$dS = dQ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} dQ.$$

Если  $T_1$  и  $T_2$  бесконечно мало отличаются друг от друга, т. е. переход теплоты  $dQ$  представляет процесс обратимый, то  $dS = 0$ ; если  $T_1 - T_2$  величина конечная, то процесс необратим и  $dS > 0$ . Этот пример подтверждает, что энтропия  $S$  изолированной системы, состоящей из двух тел, не может уменьшаться.

Разбирая другие процессы, мы всегда приходим к тому же результату. А поэтому мы принимаем следующую новую формулировку второго начала термодинамики:

Энтропия изолированной системы тел не может убывать; она остается неизменной при обратимых, и растет при необратимых процессах, совершающихся в этой системе.

Мы приписываем каждому из тел, из которых состоит система, определенный состав, определенные свойства и, в каждый данный момент, определенную температуру. Когда в систему входят тела неоднородные или неравномерно нагретые, то мы их мысленно должны разделить на надлежащее, в крайнем случае бесконечно большое число частей, и под энтропией тела подразумевать сумму энтропий этих частей.

Clausius, обобщая теорему об энтропии изолированной системы, говорит: энтропия вселенной стремится к некоторому максимуму. Однако, такое обобщение нельзя считать допустимым.

Энтропия  $S$  есть функция независимых переменных  $x$  и  $y$ , но она и сама может быть принята за одну из независимых переменных, определяющих состояние тела. Выведем некоторые замечательные формулы, выражающие связи между величинами  $U$ ,  $S$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $t$ . Мы имели для всякого процесса, обратимого и необратимого формулу (63, c), которая дает

$$T dS = dU + A p dv \dots \dots \dots (64)$$

Отсюда

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial y} dy \right) = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + A p \left( \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right).$$

Это дает

$$\left. \begin{aligned} T \frac{\partial S}{\partial x} &= \frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial x} \\ T \frac{\partial S}{\partial y} &= \frac{\partial U}{\partial y} + A p \frac{\partial v}{\partial y} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (64, a)$$

Дифференцируем первое уравнение по  $y$ , второе по  $x$  и вычитаем. Получаем замечательную формулу

$$\frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} = A \left( \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial p}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (65)$$

Предоставляем читателю формулировать геометрическое значение этого равенства.

Переходим к частным случаям. Для ясности ставим производные в скобках и внизу знак той величины, которая остается постоянной.

1.  $x = v, y = t$ . Легко получается из (65)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t = A \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \dots \dots \dots (66, a)$$

Этот формулою определяется зависимость энтропии от объема  $v$  при постоянной температуре  $t$ .

2.  $x = p, y = t$ . Получается зависимость энтропии от давления  $p$  при постоянном  $t$ :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -A \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \dots \dots \dots (66, b)$$

3.  $x = v, y = S$ . Формула (65) дает

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -A \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_S \dots \dots \dots (66, c)$$

4.  $x = p, y = S$ . Получается

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = A \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S \dots \dots \dots (66, d)$$

5.  $x = v, y = p$  дает интересную формулу

$$\frac{\partial S}{\partial v} \frac{\partial T}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial T}{\partial v} = A \dots \dots \dots (66, e)$$

Еще две замечательные формулы получаются, если в (64,а) положить  $x = v, y = S$ ; тогда  $\frac{\partial S}{\partial x} = 0, \frac{\partial v}{\partial y} = 0, \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = 1$ ; получается:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S &= -A p \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v &= T \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (66, f)$$

Первая формула показывает, что давление есть мера убывания энергии, когда объем увеличивается изэнтропически; вторая говорит, что абсолютная температура есть мера увеличения энергии, когда энтропия растет при постоянном объеме.

Далее укажем на формулы, выражающие связь между энергией  $U$  и энтропией  $S$ ; они получаются, если в (64,а) вставить сперва  $x = v, y = t$ . Тогда  $\frac{\partial v}{\partial x} = 1, \frac{\partial v}{\partial y} = 0$ , так что получается

$$\left. \begin{aligned} T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t &= \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + A p \\ T \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (67, a)$$



Особенно замечательна вторая формула.

Если в (64,a) вставить  $x = p, y = t$ , то получается:

$$\left. \begin{aligned} T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_t &= \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_t + A p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_t \\ T \left( \frac{\partial S}{\partial t} \right)_p &= \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_p + A p \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (67, b)$$

Если во вторую формулу (67,a) и во вторую (67,b) вставить значения производных энергии, данные в (61,d) и (61,e), стр. 425, то получается:

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial S}{\partial t} \right)_v &= \frac{c_v}{T} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial t} \right)_p &= \frac{c_p}{T} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (67, c)$$

На стр. 427 мы вывели формулу (62) Kirchhoff'a для энергии. Выведем аналогичную формулу для энтропии в зависимости от  $x$  и  $t$ . Мы имеем:

$$dQ = X_t dx + c_x dt = T dS.$$

Отсюда

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial t} \right) = c_x \dots \dots \dots (68)$$

Формула (65) дает при  $y = t$

$$\frac{\partial S}{\partial x} = A \left( \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} \right);$$

отсюда

$$S(x, t) = S(x_0, t) + A \int_{x_0}^x \left( \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} \right) dx.$$

Полагая в (68)  $x = x_0$ , имеем

$$\frac{\partial S(x_0, t)}{\partial t} = \frac{(c_x)_0}{T},$$

и следовательно,

$$S(x_0, t) = S(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_x)_0}{T} dt.$$

Окончательно

$$S(x, t) = S(x_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_x)_0}{T} dt + A \int_{x_0}^x \left( \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} \right) dx \dots \dots (68, a)$$

Эту формулу также дал Kirchhoff. Вводя величины  $(c_v)_0$  и  $(c_p)_0$ , как на стр. 427, получаем частные формулы:

1.  $x = v$ .

$$S(v, t) = S(v_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_v)_0}{T} dt + A \int_{v_0}^v \frac{\partial p}{\partial t} dv \dots \dots (68, b)$$

2.  $x = p$ .

$$S(p, t) = S(p_0, t_0) + \int_{t_0}^t \frac{(c_p)_0}{T} dt - A \int_{p_0}^p \frac{\partial v}{\partial t} dp \dots \dots \dots (68, c)$$

§ 17. Свободная энергия и термодинамический потенциал. Благодаря работам Massieu, Helmholtz'a, Duhem'a, Gibbs'a, Planck'a, Natanson'a, van Laar'a и др. возникли обширные отделы термодинамики, имеющие огромное практическое и теоретическое значение. В России занимались относящимися сюда вопросами в особенности Умов, Шиллер, Голицын, Пильчиков и др. Massieu первый ввел две функции  $H = TS - U$  и  $H' = TS - U + Apv$  и показал их значение, а именно, первой для случая, когда независимые переменные  $x = v$  и  $y = t$ , второй — для случая  $x = p$ ,  $y = t$ . Через каждую из этих функций просто выражаются энергия  $U$ , энтропия  $S$ , теплоемкости, коэффициенты расширения, сжатия и т. д. Они, как мы увидим впоследствии на примерах, дают возможность свести вопрос о равновесии системы к простой минимум-задаче. Несколько позже Helmholtz ввел понятие о свободной энергии, которая только знаком отличается от функций  $H$  Massieu. Далее, Duhem ввел название термодинамического потенциала для  $-H$  и  $-H'$ , и показал значение этих функций для целого ряда вопросов, относящихся к явлениям диссоциации, растворимости, испарения и т. д. Gibbs в высокой степени расширил и обобщил эту теорию, играющую ныне важнейшую роль при разборе многих электрических и химических явлений, которых термодинамика до появления работ названных ученых, в особенности Helmholtz'a, Gibbs'a и Planck'a, не рассматривала. В последующих главах мы встретимся с многочисленными приложениями той теории, которая здесь излагается.

Ввиду неустановившейся терминологии мы назовем величину

$$F = U - TS \dots \dots \dots (69)$$

свободную энергией (Duhem называет эту величину термодинамическим потенциалом при постоянном объеме. Gibbs обозначает ее через  $\psi$ ).

Величину

$$\Phi = U - TS + Apv \dots \dots \dots (70)$$

мы назовем термодинамическим потенциалом (Duhem прибавляет „при постоянном давлении“; Gibbs обозначает ее через  $\zeta$ ). Покажем, прежде всего, каким образом различные физические величины выражаются через  $F$ , когда  $x = v$ ,  $y = t$ , и через  $\Phi$ , когда  $x = p$ ,  $y = t$ .

I. Независимые переменные  $v$  и  $t$ . Мы имели формулы (61,d), (66,a) и (67,a):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial v} &= AT \frac{\partial p}{\partial t} = Ap \\ \frac{\partial S}{\partial v} &= A \frac{\partial p}{\partial t} \\ \frac{\partial U}{\partial t} &= T \frac{\partial S}{\partial t} = c_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (71, a)$$

Из

$$F = U - TS \dots \dots \dots (71, b)$$

следует:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S \dots \dots \dots (71, c)$$

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T \frac{\partial S}{\partial v} \dots \dots \dots (71, d)$$

Формулы (71, a) и (71, b) дают отсюда легко:

$$\left. \begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial t} \\ U &= F - T \frac{\partial F}{\partial t} \\ p &= -\frac{1}{A} \frac{\partial F}{\partial v} \\ c_v &= -\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (72)$$

Нетрудно идти дальше, выражая через  $F$  величины  $a$ ,  $c_p$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д.II. Независимые переменные  $p$  и  $t$ . Воспользуемся формулами (61, e), (66, b) и (67, b):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial p} &= -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p} \\ \frac{\partial S}{\partial p} &= -A \frac{\partial v}{\partial t} \\ c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} &= \frac{\partial U}{\partial t} = T \frac{\partial S}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (73, a)$$

Из

$$\Phi = U - TS + Apv \dots \dots \dots (73, b)$$

получается

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S + Ap \frac{\partial v}{\partial t} \dots \dots \dots (73, c)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T \frac{\partial S}{\partial p} + Av + Ap \frac{\partial v}{\partial p} \dots \dots \dots (73, d)$$

(73, a) и (73, b) дают отсюда легко:

$$\left. \begin{aligned} S &= -\frac{\partial \Phi}{\partial t} \\ U &= \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial t} - p \frac{\partial \Phi}{\partial p} \\ v &= \frac{1}{A} \frac{\partial \Phi}{\partial p} \\ c_p &= -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (74)$$

И здесь можно идти дальше, выражая и другие физические величины через  $\Phi$ .

Заметим, что для системы тел, массы которых  $m_i$ , имеем:

$$\left. \begin{aligned} F &= \sum m_i F_i \\ \Phi &= \sum m_i \Phi_i \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (74, a)$$

где  $F_i$  и  $\Phi_i$  относятся к единицам массы. Эти равенства непосредственно вытекают из аналогичных выражений для энергии  $U$  и энтропии  $S$  системы и из формул, определяющих величины  $F$  и  $\Phi$ .

Перейдем к рассмотрению свойств свободной энергии  $F = U - TS$ , при чем выяснится и самый термин. Заметим, что Helmholtz делит всю энергию  $U$  системы на две части, полагая  $U = F + G$ , при чем он  $G$  называет несвободную энергию. Считаем нужным уже теперь указать, что оба термина имеют смысл только для процессов изотермических, т. е. когда температура системы не меняется. Очевидно,  $G = TS$  и, далее,

$$\left. \begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ dG &= TdS + SdT \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (75)$$

Обозначим, как прежде (стр. 396), внешнюю работу, произведенную системой, через  $L$ ; отрицательное  $L$ , т. е. работу внешних сил, произведенную над системой, удобнее будет обозначить особою буквою  $R$ . Кроме  $dQ = dU + dL$ , мы пишем еще  $dQ = dU + dR$ . Основное неравенство  $dQ \leq TdS$  дает

$$\left. \begin{aligned} dU - TdS &\leq dR \\ dU - TdS &\leq -dL \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (76)$$

(75) дает теперь

$$\left. \begin{aligned} dF &\leq -dL - SdT \\ dF &\leq dR - SdT \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (77, a)$$

$$dG \geq dQ + SdT \dots \dots \dots (77, b)$$

Для изотермических процессов:

$$dF \leq dR \dots \dots \dots (78, a)$$

$$-dF \geq dL \dots \dots \dots (78, b)$$

$$dG \geq dQ \dots \dots \dots (78, c)$$

Знак равенства во всех формулах относится к случаю процессов обратимых. Пусть  $F_1$  и  $G_1$  начальные,  $F_2, G_2$  изменившиеся значения  $F$  и  $G$ . (78, a) и (78, b) дают

$$F_2 - F_1 \leq R \dots \dots \dots (78, d)$$

$$F_1 - F_2 \geq L \dots \dots \dots (78, e)$$

$$G_2 - G_1 \geq Q \dots \dots \dots (78, f)$$

Эти формулы показывают, что при изотермических изменениях системы:

1) Вся внешняя работа  $L$ , совершаемая системой, производится исключительно на счет запаса свободной энергии.

Эта работа наибольшая, когда изменение системы (переход от  $F_1$  к  $F_2$ ) представляет процесс обратимый.

2) Работа  $R$  внешних сил только в обратимом процессе идет вся на увеличение запаса свободной энергии; след., она при обратимом процессе наименьшая.

3) Вся притекающая теплота идет на увеличение запаса несвободной энергии.

(77, *a*) и (77, *b*) дают:

4) При всяком повышении температуры часть  $SdT$  свободной энергии переходит в несвободную. Таким образом, энтропия  $S$  имеет как бы характер теплоемкости несвободной энергии.

Первые три теоремы вполне выясняют терминологию, введенную Helmholtz'ем; еще раз заметим, что она имеет смысл только для изотермических изменений. При адиабатических изменениях ( $dQ = 0$ ) работа  $dL$  совершается отчасти насчет свободной энергии  $F$ , отчасти насчет несвободной  $G$ , так как при охлаждении, сопровождающем это изменение, количество теплоты  $SdT$  переходит от  $G$  к  $F$ .

§ 18. Система, состояние которой определяется многими переменными; условия равновесия системы. Один из главных результатов работ Gibbs'a, Helmholtz'a, Duhem'a и Planck'a, наиболее характерный для новой эры истории термодинамики, заключается в распространении методов этой науки на сложные системы, состояние которых определяется многими переменными, а не только, напр., двумя из трех  $p$ ,  $v$  и  $t$ . Ограничимся двумя примерами. Положим, что определенное весовое количество  $JH$  приведено в парообразное состояние, при чем происходит диссоциация, т. е. часть молекул  $JH$  распадается по формуле  $2JH = J_2 + H_2$ . Количество  $\mu$  разложенных молекул представляет переменную величину, характерную для данного состояния вещества. Другой пример представляет система, состоящая из нерастворенной соли в насыщенном растворе той же соли, и из пара растворителя над раствором. Количества нерастворенной соли и пара суть переменные, также характерные для рассматриваемой системы. Для такой системы мыслимы изменения этих переменных при заданных  $v$  и  $t$  или  $p$  и  $t$ . Спрашивается, какого рода изменения в действительности возможны, и каким условиям должны удовлетворять эти переменные, чтобы система находилась в устойчивом внутреннем равновесии. Разберем сперва первый вопрос о возможных изменениях.

1 случай. Даны  $t$  и  $v$ , т. е. изменения могут быть только изотермические и без изменения объема (изохорические). Имеем общую формулу (76):

$$dU - TdS \leq dR \dots \dots \dots (79)$$

При  $v = \text{Const.}$  имеем  $dR = 0$ ;  $T = \text{Const.}$  дает

$$d(U - TS) \leq 0,$$

т. е.

$$dF \leq 0 \dots \dots \dots (80, a)$$

Свободная энергия может только оставаться неизменной или уменьшаться, когда  $t$  и  $v$  даны. Увеличение свободной энергии невозможно.

II случай. Даны  $t$  и  $p$ , т. е. изменения системы могут быть только изотермические и при неизменном давлении (изопиестические, или изопикнические). В (79) следует положить  $dR = -A p dv$ ; при  $p$  и  $t$  постоянных получаем

$$d(U - TS + A p v) \leq 0,$$

т. е.

$$d\Phi \leq 0 \dots \dots \dots (80, b)$$

Термодинамический потенциал может только оставаться неизменным или уменьшаться, когда  $t$  и  $p$  даны. Возрастание этой величины невозможно.

Переходим к фундаментальному вопросу об условиях равновесия системы. Мы видели (стр. 387), что условие обратимости бесконечно малого процесса заключается в том, чтобы между данным телом и окружающими его телами имело место равновесие, бесконечно мало нарушаемое. Соединяя данное и окружающие тела в одну систему, мы видим, что равновесие есть условие обратимости. Мы заключаем, что и наоборот: обратимость возможных процессов есть условие равновесия. И действительно, какой бы мы ни представили себе случай равновесия системы, при бесконечно малом нарушении этого равновесия возможны бесконечно малые процессы как в одну, так и в другую сторону. Если, напр., число разложенных молекул  $JH$  меньше числа, при котором система находится в равновесии, то это число может увеличиться, но не может уменьшиться; если же наступило равновесие, то это число можно и увеличить и уменьшить, меняя бесконечно мало состояние системы. Условие обратимости определяется знаками равенства в предыдущих формулах. Прилагая сказанное к двум случаям, к которым относятся формулы (80, a) и (80, b), получаем важнейшие теоремы:

I. Когда даны  $t$  и  $v$ , то система находится в равновесии при условии

$$dF = 0 \dots \dots \dots (81, a)$$

II. Когда даны  $t$  и  $p$ , то система находится в равновесии при условии

$$d\Phi = 0 \dots \dots \dots (81, b)$$

Здесь  $dF$  и  $d\Phi$  относятся к изменениям системы, мыслимым при заданных условиях ( $t$  и  $v$  или  $t$  и  $p$  неизменны) и согласным с внутренними условиями, т. е. с теми связями, которые существуют между другими переменными. Так, напр., изменения количеств  $JH$ ,  $J_2$  и  $H_2$  связаны условиями, что сумма масс должна оставаться неизменной, и что число молекул  $J_2$  должно равняться числу молекул  $H_2$ . В другом из вышеприведенных примеров масса нерастворенной + масса растворенной соли

должна оставаться постоянной, и то же самое относится к массе растворителя + масса пара.

Формулы (81,*a*) и (81,*b*) можно вывести иначе. Система, очевидно, будет находиться в устойчивом равновесии, когда все мыслимые изменения невозможны, т. е. дают  $dF > 0$  или  $d\Phi > 0$ . Отсюда следует, что система находится в равновесии, когда  $F$  или  $\Phi$  минимум, а это и выражается формулами (81,*a*) и (81,*b*). Отсюда ясно, что  $dF = 0$  или  $d\Phi = 0$  есть условие достаточное для равновесия; но не видно, чтобы это было условие необходимое. И действительно, наблюдаются случаи равновесия, при которых  $F$  или  $\Phi$  не минимум, но это суть случаи равновесия неустойчивого, легко нарушаемого по направлению уменьшающихся  $F$  или  $\Phi$ .

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

*Sadi Carnot.* Réflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824; новое издание (Paris 1878) содержит заметки, найденные после смерти Carnot.

*Robert Mayer.* Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. Lieb. Ann 42 p. 1, 1842; Gesam. Abhandl., Stuttgart 1892.

*Joule.* Proc. R. Soc. 4 p. 280, 1837—1843 (abstracts); 5 p. 517, 1843—1850; Phil. Mag. (3) 25 p. 1, 1844; 26 p. 369, 1845; 27 p. 205, 1845; 28 p. 205, 1846; 31 p. 173, 1847; 35 p. 335, 1849; (4) 2 p. 263, 347, 435, 1851. Собрание его статей вышло в немецком переводе *J. Sprengel'*я под заглавием „Das mechanische Wärmeäquivalent“. Braunschweig 1872.

*Helmholtz.* Ueber die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847 и Leipzig 1862.

*Clausius.* Pogg. Ann. 81 p. 168, 1850; 83 p. 118, 1851; 93 p. 481, 1854; 100 p. 353, 1857; 105 p. 239, 1858 и др. Собраны в Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1864.

*W. Thomson (Lord Kelvin).* Edinb. Trans. 20 p. 261, 289, 1851; Phil. Mag. (4) 4 p. 8, 105, 160, 304, 1852.

*Gibbs.* Trans. Connecticut Acad. 2 p. 309, 382, 1873; 3 p. 108, 343, 1875—1878; Sill. Journ. 16 p. 441, 1878; на немецком языке перевод *Ostwald'a* под заглавием „Thermodynamische Studien“, Leipzig 1892; на французском: *Le Chatelier.* Equilibre de systèmes chimiques. Paris 1899; *Roy.* Diagrammes et surfaces thermodynamiques. Paris 1903. (Scientia phys.-math. Nr. 22.)

*Helmholtz.* Berl. Ber. 1882, p. 23, 825; 1883, p. 647; Gesam. Abhandl. 2 p. 958, 979; 3 p. 92.

### К § 2.

*Rumford.* An Inquiry concerning the Weight of Heat. Phil. Trans. 1799; Complete Works 2 p. 2.

*Bacon.* De interpretatione naturae. Francofurti 1665; см. *Fischer.* Geschichte der Physik 1 p. 213.

*Boyle.* См. *Fischer.* Geschichte der Physik 2 p. 159.

*Newton.* Optice. Lib. III, quaest. XVIII, p. 280. Lausanne et Genève 1740; см.

*Fischer* 1. c. 3 p. 215.

*Black.* Lectures on the Elements of Chemistry 1 p. 33.

*Lavoisier et Laplace.* Mémoire sur la chaleur. Mém. de l'Acad. 1780.

*Humphry Davy.* Contributions to physical and medical knowledge, collected by *Beddoes.* Bristol 1799; Complete Works 2 p. 11; Elements of chemical Philosophy, p. 94; см. *Fischer* 1. c. 7 p. 588.

*Rumford.* Phil. Trans. 1789, p. 286.

- Th. Young.* Lectures on natural philosophy. London 1807.  
*Ampère.* Ann. chim. et phys. 58 p. 432, 1821.  
*R. Mayer.* Lieb. Ann. 42 p. 1, 1842.  
*Mohr.* Lieb. Ann. 24 p. 1, 1837; Phil. Mag. (5) 2 p. 110, 1876; Allgemeine Theorie der Bewegung и т. д. Braunschweig 1868, p. 34 и 84.  
*Séguin.* Etudes sur l'influence des chemins de fer. Paris 1839; см. Cosmos 26 p. 296, 1864.  
*Colding.* Vidensk. selsk. skrift. Kjobenhavn 2 p. 121, 167, 1851; Phil. Mag. (4) 27 p. 56, 1864.

## К § 3.

- R. Mayer,* см. к § 1.  
*Rowland.* Proc. Amer. Acad. 15 (New Series 7) p. 75, 1879—1880.  
*Perot.* C. R. 102 p. 1369, 1886; Journ. de phys. (2) 7 p. 129, 1888; Ann. chim. et phys. (6) 13 p. 145, 1888.  
*Joule.* (Способ трения.) Phil. Mag. (3) 31 p. 173, 1847; Phil. Trans. 1850, p. 61, 87; Proc. R. Soc. 27 p. 38, 1878; Phil. Trans. 1878, p. 365.  
*Day.* Phil. Mag. (5) 44 p. 169, 1897; 46 p. 1, 1898.  
*Favre.* C. R. 46 p. 337, 1858.  
*Miculescu.* Journ. de phys. (3) 1 p. 104, 1892; C. R. 112 p. 1308, 1891; Phys. Revue 1 p. 624, 1892.  
*Sahulka.* W. A. 41 p. 748, 1890.  
*Н. А. Смирнов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 39 p. 129, 1907.  
*Hirn.* Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, 1858, p. 20.  
*Barnes.* Proc. R. Soc. 82 p. 39, 1909.  
*Котурницкий.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 37 p. 11, 1905.  
*Joule.* (Сжатие газов.) Phil. Mag. (3) 26 p. 369, 1845. (Способ капил. трубок.) Phil. Mag. (3) 23 p. 38, 1843. (Способ электродинам. индукции.) Phil. Mag. (3) 23 p. 263, 343, 435, 1843. (Способ нагревания током.) Rep. Comm. El. Unit., London 1873, p. 175.  
*Rochuck.* Phys. Rev. (2) 2 p. 79, 1913.  
*Edlund.* Pogg. Ann. 114 p. 13, 1861; 126 p. 539, 572, 1865; Ann. chim. et phys. (4) 8 p. 257, 1866.

## К § 12.

- Planck.* Verh. d. d. phys. Ges. 2 p. 206, 1900.  
*Einstein.* Wied. Ann. (4) 17 p. 549, 1905; 19 p. 371, 1906.  
*Smoluchowski.* Wied. Ann. (4) 21 p. 756, 1906; 25 p. 205, 1908.  
*Svedberg.* Ztschr. f. phys. Chem. 59 p. 451, 1907; 67 p. 105, 1909.  
*Dabrowski.* C. R. 149 p. 477, 1909.  
*Perrin.* C. R. 146 p. 967, 1908; 147 p. 475, 530, 1908; Journ. de Phys. 1909, p. 609; Ann. d. chim. et phys. (8) 18 p. 5—114, 1909.

## К § 14.

- Kirchhoff.* Gesam. Abhandl. p. 454; Pogg. Ann. 103 p. 177, 1858.  
*Amagat.* C. R. 142 p. 31, 1906; 148 p. 1135, 1359, 1909; Journ. de phys. (3) 3 p. 307, 1894; 8 p. 353, 1899; (4) 5 p. 499, 1906; 8 p. 617, 1909.

## К §§ 17 и 18.

- Massieu.* C. R. 69 p. 858, 1057, 1869; Journ. de phys. (1) 6 p. 216, 1877.  
*Helmholtz.* Gesam. Abhandl. 2 p. 968, 1883; Brl. Ber. 1882, p. 23.  
*Duhem.* Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.  
*Gibbs* см. к § 1.



## ГЛАВА ДЕВЯТАЯ.

## Приложения термодинамики к явлениям, нами уже рассмотренным.

§ 1. Идеальные газы. Ко многим вопросам, которые были рассмотрены в т. I и в предыдущих главах этого тома, могут быть приложены формулы, выведенные в главе VIII. Такими приложениями мы теперь и займемся, оставляя однако вопрос о приложении термодинамики к явлениям, наблюдаемым в растворах, до последней главы этого тома. Обращаемся, прежде всего, к идеальным газам; выпишем некоторые из формул, которые были выведены в предыдущей главе. Мы имели:

$$(58, e) \text{ стр. 424} \dots \frac{\partial c_p}{\partial v} = AT \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \dots (1, a)$$

$$(59, e) \text{ стр. 424} \dots \frac{\partial c_p}{\partial p} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \dots (1, b)$$

$$(61, d) \text{ стр. 425} \dots \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_t = AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap \dots (1, c) \\ \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_v = c_v \dots (1, d) \end{array} \right.$$

$$(61, e) \text{ стр. 426} \dots \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_v = -AT \frac{\partial v}{\partial t} - Ap \frac{\partial v}{\partial p} \dots (1, e) \\ \left( \frac{\partial U}{\partial t} \right)_p = c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} \dots (1, f) \end{array} \right.$$

Мы в дальнейшем будем иметь дело с тремя свойствами идеальных газов, которые сперва укажем отдельно, а затем займемся важным вопросом об их взаимной связи. Эти три свойства суть:

1. Закон Бойля-Мариотта, гласящий, что для данного количества данного газа  $pv = \text{Const.}$ , если  $t = \text{Const.}$  Эта формула дает

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \dots (2, a)$$

2. Закон Гей-Люссака, по которому все газы имеют один и тот же коэффициент теплового расширения  $\alpha = \frac{1}{273}$ , не зависящий от состояния газа; итак,  $v = v_0 (1 + \alpha t)$ , где  $\alpha = \frac{1}{273}$ . Эта формула дает

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0 = \frac{\alpha v}{1 + \alpha t} = \frac{v}{1 + \frac{1}{\alpha}} = \frac{v}{T} \dots (2, b)$$

где  $T = t + \frac{1}{\alpha}$  абсолютная температура. Далее, имеем  $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$ . Тогда (1, b) указывает, что

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0 \dots (2, c)$$

Теплоемкость  $c_p$  не зависит от давления  $p$ . Это т. наз. закон Regnault. Понятно, что и обратно (2,c) дает  $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$ , откуда  $v = aT + b$ . Допуская  $v = 0$  при  $T = 0$ , получаем (2,b).

3. Закон Joule'я: энергия  $U$  идеального газа есть функция одной только температуры, т. е.

$$U = f(t) \quad \dots \dots \dots (3)$$

Опыты, подтверждающие верность этого закона, хотя бы в тех пределах, в которых справедливы первые два закона, будут рассмотрены ниже; теперь же укажем на следствия, вытекающие из формулы (3). Эта формула показывает, что энергия остается постоянною, когда объем или упругость меняются при постоянной температуре. Это означает, что притекающая теплота тратится только на нагревание и на внешнюю работу. Поэтому закон Joule'я говорит, что в идеальных газах внутренняя работа равна нулю. Обратимся к формулам; из (3) следует, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = \frac{\partial U}{\partial t} = f'(t).$$

Формулы (1,c,d,f) дают, если написать  $\varphi_1(t)$  вместо  $f'(t)$ ,

$$T \frac{\partial p}{\partial t} = p \quad \dots \dots \dots (3, a)$$

$$c_v = \varphi_1(t) \quad \dots \dots \dots (3, b)$$

$$c_p - c_v = A p \frac{\partial v}{\partial t} \quad \dots \dots \dots (3, c)$$

(3,b) показывает, что теплоемкость  $c_v$  есть функция одной температуры. Формула (3,a) дает

$$\frac{\partial p}{p} - \frac{\partial T}{T} = 0,$$

откуда  $p = CT$ , где  $C$  может зависеть только от объема, так что мы получаем

$$p = T\psi(v) \quad \dots \dots \dots (3, d)$$

Из закона Joule'я следует, что при постоянном объеме давление газа растет пропорционально абсолютной температуре, т. е. что

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad \dots \dots \dots (3, e)$$

Мы предположили, что  $U = f(t)$  и вывели  $c_v = \varphi_1(t)$  и  $p = p_0(1 + \alpha t)$ ; легко показать, что три закона, которые выражаются этими формулами, тождественны, ибо каждая из трех формул приводит к остальным двум. Действительно, положим, что дано  $c_v = \varphi_1(t)$ . Тогда (1,a) дает  $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$ , т. е.  $p = aT + b$ . Но допуская, что  $p = 0$  при  $T = 0$ , имеем  $b = 0$  и, след.,  $p = aT$ , или  $p = p_0(1 + \alpha t)$ . Далее, имеем  $\frac{\partial p}{\partial t} = a$ , след. (1,c) дает  $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0$ .

Наконец, (1,е), которое на основании тождества (27), стр. 382, можно написать в виде

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = \frac{\partial v}{\partial p} \left( AT \frac{\partial p}{\partial t} - Ap \right) = \frac{\partial v}{\partial p} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t,$$

дает  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0$ . Энергия есть функция только температуры.

Если считать данным равенство  $p = p_0(1 + \alpha t)$ , или  $p = aT$ , то те же формулы (1,а), (1,с) и (1,е) дает  $c_p = \varphi_1(t)$  и  $U = f(t)$ .

Рассмотрев три закона Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Joule'я, мы теперь докажем, что каждый из этих трех законов есть необходимое следствие двух других. Для доказательства напомним формулы (2,а), (2,б) и (3,а) в виде

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v}; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{v}{T}; \quad \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{T}{p}.$$

Перемножив эти три формулы, мы получаем

$$\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial p} = -1,$$

т. е. тождество (27), стр. 382. Отсюда и вытекает, что если какое-либо вещество следует двум из трех законов, то оно следует и третьему. Это доказательство принадлежит Ваккер'у. Интересно, однако, рассмотреть ближе, к каким еще следствиям приводит допущение о верности каких-либо двух из этих трех законов.

А) Законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака. Они дают

$$pv = RT \dots \dots \dots (4, a)$$

Отсюда

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v} = \frac{p}{T}; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}; \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \dots \dots \dots (4, b)$$

Формулы (1,с) и (1,е) дают  $U = f(t)$ ; затем (1,е) дает  $c_v = \varphi_1(t)$ . Из (1,д) и (1,ф) получается  $c_p - Ap \frac{\partial v}{\partial t} = c_v$ , т. е.

$$c_p - c_v = AR \dots \dots \dots (4, c)$$

Это знакомая нам формула (т. I). Но мы нашли  $c_v = \varphi_1(t)$ ; таким образом, получается еще

$$c_p = \varphi_2(t) \dots \dots \dots (4, d)$$

В) Закон Бойля-Мариотта и Joule'я. Первый дает  $pv = f_1(T)$ ; второй  $p = T\psi(v)$ ; отсюда

$$vT\psi(v) = f_1(T).$$

Это возможно только, когда  $v\psi(v) = \frac{1}{T}f_1(T) = R$ , где  $R$  постоянное число. Тогда обе формулы дают  $pv = RT$ , т. е. закон Гей-Люссака, а след., и формулу (4,д).

С) Законы Гей-Люссака и Joule'я. Первый дает  $v = T\omega(p)$ , второй  $p = T\psi(v)$ . Разделив одно равенство на другое, получаем  $p\omega(p) = v\psi(v)$ ; это показывает, что  $p\omega(p) = v\psi(v) = R$ , откуда опять получается  $p v = RT$ , т. е. закон Бойля-Мариотта, а затем и (4,d).

Весьма важно заметить, что связь между тремя законами обнаруживается только на основании второго начала.

Любопытно, что все три закона могут быть получены, как следствие допущения, что теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  суть функции только температуры. Предоставляем читателю сделать этот вывод на основании формул (1,a) и (1,b).

Полагая  $U = f(t)$ , мы имеем:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= c_v \\ dU &= c_v dt \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (5)$$

Обыкновенно допускают, что для идеальных газов теплоемкости  $c_v$  и  $c_p$  от  $t$  также не зависят, т. е., что они величины постоянные. Тогда  $U = c_v T + b$ ; полагая, что  $U = 0$  при  $T = 0$ , получаем

$$U = c_v T \dots \dots \dots (6)$$

Этот формулою мы пользовались в т. I, разбирая вопрос о внутренней энергии газа.

Опытные исследования, относящиеся к законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, были рассмотрены в т. I и в т. III. Обратимся к опытам, из которых было выведено, что энергия газов зависит только от температуры, или, что при расширении газа внутренняя работа равна нулю, вследствие чего температура газа не меняется, или он расширяется, не производя

Рис. 121.

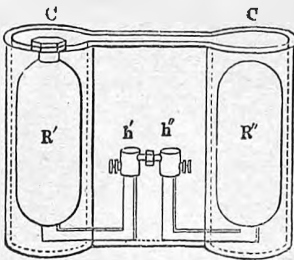
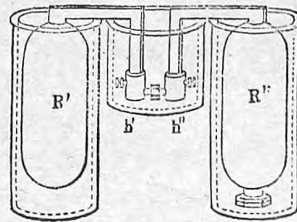


Рис. 122.

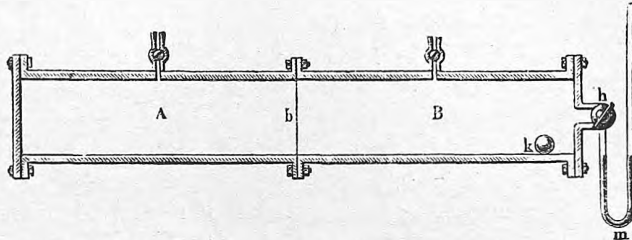


работы. Первые исследования в этом направлении были произведены Joule'ем. На стр. 372 был изображен прибор, которым Joule пользовался для определения механического эквивалента  $E$  теплоты. Воздух накачивался в сосуд С, помещенный в калориметр, при чем сравнивалась работа сжатия газа с нагреванием калориметра. Joule произвел, кроме описанных раньше, еще следующие опыты. Два металлических сосуда  $R'$  и  $R''$  (рис. 121), соединенные трубками с кранами  $h'$  и  $h''$ , помещены в общий

калориметр *СС*. В одном сосуде воздух сжат до 22 атмосфер, в другом по возможности разрежен. Когда краны *h'* и *h''* были открыты, воздух расширялся, не производя работы; при этом температура калориметра оставалась без заметного изменения, откуда Joule и заключил, что внутренняя работа расширения газа равна нулю. В другом опыте Joule поместил сосуды *R'* и *R''* в двух различных калориметрах (рис. 122). Оказалось, что в одном из них происходила такая же потеря теплоты, какая в другом замечалась прибыль. В первом сосуде газ, расширяясь, производит работу, результатом которой является живая сила движения газа в соединительной трубке. Во втором производится сжатие уже перешедшего газа; живая сила переходящего газа уничтожается, переходя в теплоту. Эти опыты Joule'я повторил впоследствии Regnault.

Hirn произвел опыт с прибором, изображенным на рис. 123. Трубка разделена на две части *A* и *B* перегородкою, которая легко разбивалась

Рис. 123.



шариком *k*. Сперва давление в *A* и *B* равно 1 атм., так что при открытом кране *h* манометр *m* остается в нормальном положении, изображенном на рисунке. Закрыв кран *h*, Hirn перегонял воздух, напр., из *A* в *B*, так что в *B* давление делалось равным  $1\frac{1}{2}$  атм. а в *A* равным  $\frac{1}{2}$  атм. Затем он раздроблял стенку *b* и тотчас же открывал кран *h*. Манометр оставался в покое, след., изменение объема воздуха не сопровождалось заметным изменением его температуры.

Допуская справедливость трех законов, рассмотренных выше, мы имеем основные уравнения для идеальных газов:  $pv = RT$  и  $dU = c_v dt$ . Вставляя второе выражение в формулу  $dQ = dU + A p dv$ , получаем

$$dQ = c_v dt + A p dv \quad \dots \dots \dots (7)$$

Сравнивая эту формулу с  $dQ = c_v dt + a dv$ , см. (40, b) стр. 400, получаем для идеальных газов

$$a = A p \quad \dots \dots \dots (7, a)$$

Тот же результат дает общая формула (58, c), если вставить  $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p}{T}$ , см. (4, b). Мы имели, далее, общую формулу  $c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$ , см. (41, b) стр. 401; вставляя  $a = A p$  и  $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p}$ , получаем

$$c_p - c_v = A R \quad \dots \dots \dots (7, b)$$

Эту же формулу получим, вводя в (7), вместо  $v$  и  $t$ , новые переменные  $p$  и  $t$ . Тогда

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt = -\frac{v}{p} dp + \frac{R}{p} dt.$$

Вставляя  $dv$  в (7), получаем

$$dQ = (c_v + AR) dt - Av dp \quad \dots \quad (7, c)$$

Но при  $p = \text{Const.}$ , т. е.  $dp = 0$ , имеем  $dQ = c_p dt$ , след.,  $c_v + AR = c_p$ , откуда и получается (7, b). Формула (7, c) дает

$$dQ = c_p dt - Av dp \quad \dots \quad (7, d)$$

Чтобы в (7) вместо  $v$  и  $t$  ввести  $v$  и  $p$ , следует подставить

$$dt = \frac{\partial t}{\partial v} dv + \frac{\partial t}{\partial p} dp = \frac{p}{R} dv + \frac{v}{R} dp.$$

Если воспользоваться еще формулою (7, b), то получается

$$dQ = \frac{c_v}{R} v dp + \frac{c_p}{R} p dv \quad \dots \quad (8, a)$$

(7) и (7, d) удобнее написать так, чтобы входили только две переменные величины. Равенство  $pv = RT$  дает

$$dQ = c_v dt + ART \frac{dv}{v} \quad \dots \quad (8, b)$$

$$dQ = c_p dt - ART \frac{dp}{p} \quad \dots \quad (8, c)$$

Если в три последние формулы подставить вместо  $R$  его значение из (7, b), то получается

$$dQ = \frac{Ac_p}{c_p - c_v} p dv + \frac{Ac_v}{c_p - c_v} v dp \quad \dots \quad (9, a)$$

$$dQ = c_v dt + (c_p - c_v) T \frac{dv}{v} \quad \dots \quad (9, b)$$

$$dQ = c_p dt - (c_p - c_v) T \frac{dp}{p} \quad \dots \quad (9, c)$$

Величины  $c_p$  и  $c_v$  будем считать за постоянные.

Чтобы нагреть газ при постоянном объеме от  $t_1^0$  до  $t_2^0$ , требуется количество теплоты  $Q = c_v (t_2 - t_1)$ , а при постоянном давлении — количество  $Q = c_p (t_2 - t_1)$ ; внешняя работа  $r$  во втором случае равна  $r = p (v_2 - v_1) = R (t_2 - t_1)$ , и на нее тратится количество теплоты, равное  $AR (t_2 - t_1)$ .

Изотермическое расширение газа мы уже рассматривали неоднократно; оно определяется равенством  $dQ = A p dv = ART \frac{dv}{v}$ . Отсюда

$$Q = ART \lg \frac{v_2}{v_1} = ART \lg \frac{p_1}{p_2}.$$

Формулы, относящиеся к адиабатическим изменениям состояния, были выведены в т. I. Они легко получаются из (9, a, b, c), если положить

$dQ = 0$ , и ввести величины  $c_p : c_v = k$ ; тогда получаются уравнения

$$\frac{dT}{T} = (k-1) \frac{dv}{v} = 0. \quad k \frac{dT}{T} - (k-1) \frac{dp}{p} = 0, \quad k \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Интегрируя, получаем уже знакомые нам формулы

$$\left. \begin{aligned} pv^k &= \text{Const.} \\ T v^{k-1} &= \text{Const.} \\ T^k : p^{k-1} &= \text{Const.} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (10)$$

Работа  $r$  адиабатического расширения равна

$$r = \int_{v_0}^v p dv = p_0 v_0^k \int_{v_0}^v \frac{dv}{v^k} = \frac{p_0 v_0}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{v_0}{v} \right)^{k-1} \right].$$

Убыль энергии газа равна  $Ar$ , ибо вся работа совершается на счет энергии газа. Та же формула дает работу сжатия газа от объема  $v$  до  $v_0$ .

Предлагаем читателю сравнить изменение упругости газа и затраченную работу при одинаковых изотермическом и адиабатическом уменьшениях объема.

Энтропия газа получается из формулы  $dS = \frac{dQ}{T}$ , при чем  $dQ$  должно относиться к обратному процессу. Формулы (8, a, b, c) дают, если в первую вместо  $v$  и  $p$  подставить их значения из равенства  $pv = RT$ ,

$$\left. \begin{aligned} dS &= c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} \\ dS &= c_v \frac{dt}{T} + AR \frac{dv}{v} \\ dS &= c_p \frac{dt}{T} - AR \frac{dp}{p} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11)$$

Отсюда уже легко получается, если считать  $c_v$  и  $c_p$  постоянными,

$$\left. \begin{aligned} S &= C_1 + c_v \lg p + c_p \lg v \\ S &= C_2 + c_v \lg T + AR \lg v \\ S &= C_3 + c_p \lg T - AR \lg p \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (12)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  и  $C_3$  постоянны, при чем, напр.,  $C_1 = S_0 - c_v \lg p_0 - c_p \lg v_0$ ; аналогичные выражения получаются для  $C_2$  и  $C_3$ .

Если газ нагревается при постоянном объеме, то его энтропия растет на величину

$$S - S_0 = c_v \lg \frac{T}{T_0} \dots \dots \dots (12, a)$$

Если нагревание происходит при постоянном давлении, то имеем:

$$S - S_0 = c_p \lg \frac{T}{T_0} \dots \dots \dots (12, b)$$

При изотермическом расширении энтропия увеличивается на величину

$$S - S_0 = AR \lg \frac{v}{v_0} = (c_p - c_v) \lg \frac{v}{v_0} \dots \dots \dots (12, c)$$

Если в (12) вставить  $AR = c_p - c_v$  и  $c_p : c_v = k$ , то  $S$  можно написать в виде

$$\left. \begin{aligned} S &= C_1 + c_v \lg(pv^k) \\ S &= C_2 + c_v \lg(Tv^{k-1}) \\ S &= C_3 + c_v \lg\left(\frac{T^k}{p^{k-1}}\right) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

(10) показывает, что адиабатические изменения суть в то же время изэнтропические, если процесс обратимый. Для необратимых процессов имеем  $dS > \frac{dQ}{T}$ . Положим, напр., что газ расширяется в пустоту, как в опыте Joule'я (стр. 443). Такой процесс необратимый адиабатический, но не изэнтропический. Температура газа не меняется, а потому мы найдем изменение энтропии, заменяя этот процесс обратимым изотермическим процессом (см. стр. 428). Отсюда следует, что хотя  $dQ = 0$ , энтропия все-таки растет, и притом на величину, определяемую формулою (12,с).

Свободная энергия  $F$  газа и его термодинамический потенциал  $\Phi$  определяются из формул  $F = U - TS$  и  $\Phi = U - TS + Apv$ . Энергию напишем в виде  $U = U_0 + c_v(T - T_0) = Y + c_v T$ , где  $Y = U_0 - c_v T_0$ . Величину  $S$  возьмем из (12), написав  $C$  вместо  $C_2$ , т. е.  $S = C + c_v \lg T + AR \lg v$ . Вставляя  $U$  и  $S$ , получаем:

$$F = (Y - TC) + c_v T(1 - \lg T) - ART \lg v \dots \dots \dots (14)$$

$$\Phi = (Y - TC) + c_v T(1 - \lg T) - ART(1 - \lg v) \dots \dots \dots (14, a)$$

Величина  $R$  обратно пропорциональна плотности газа (т. I). Формула (14) дает

$$dF = -(C + c_v \lg T + AR \lg v) dT - Ap dv \dots \dots \dots (14, b)$$

Отсюда ясно, что при изотермическом ( $dT = 0$ ) расширении газа вся работа производится на счет свободной энергии  $F$ , которая непрерывно убывает, хотя вся энергия  $U$  остается постоянною. Вся притекающая теплота переходит в энергию несвободную  $G$ . Когда  $v$  делается весьма велико (газ очень разрежен), то  $F$  приближается к нулю; газ теряет способность производить работу, хотя его энергия  $U$  осталась прежняя. Все это вполне согласно с тем, что было сказано на стр. 435 и сл.

Из второй формулы (12) следует, что при изотермическом расширении газа его энтропия увеличивается. Отсюда вновь следует, что если газ расширяется в пустоту, то это процесс необратимый.

Рассмотрим весьма интересный вопрос о взаимной диффузии газов.

Gibbs доказал (см. Planck, Thermodynamik, 3-ье изд. 1911, p. 244; русский перевод, Спб. 1900, стр. 186), что энтропия смеси нескольких газов равна сумме энтропий отдельных газов, занимающих каждый весь объем  $v$  смеси. Отсюда следует, что взаимная диффузия двух разнородных газов (находящихся при одинаковом давлении), при которой их объемы  $v_1$  и  $v_2$  увеличиваются до общего объема  $v = v_1 + v_2$ , есть процесс необратимый, ибо он сопровождается увеличением энтропии. Действи-



тельно, при диффузии каждый из газов расширяется изотермически, не входя ни в какие термические или механические (работа) связи с другими телами, а потому его энтропия увеличивается, откуда и следует, что энтропия смеси, получаемой после диффузии, больше суммы энтропий газов до диффузии. Вычислим изменение энтропии, происходящее при взаимной диффузии газов. Положим, что мы имеем произвольное число различных газов, которые все находятся при температуре  $T$  и под давлением  $p$ ; обозначим через  $n_i$  число грамм-молекул (т. I)  $i$ -того газа и через  $S_i$  его энтропию до смешения. Третья формула (12) дает, если вместо  $C_3 n_i$  написать  $c_i$  и через  $m_i$  обозначить молекулярный вес  $i$ -того газа:

$$S_i = n_i \{ m_i c_p \lg T - A R_i m_i \lg p + c_i \}.$$

Произведение  $A R_i m_i = H$  не зависит от рода газа. Обозначив еще теплоемкость при постоянном давлении грамм-молекулы газа  $m_i c_p$  через  $c_p$ , получаем

$$S_i = n_i \{ c_i \lg T - H \lg p + c_i \}.$$

Отсюда получается первоначальное значение  $S_0$  энтропии всех газов до их смешения

$$S_0 = \sum n_i \{ c_i \lg T - H \lg p + c_i \} . . . . . (15)$$

После смешения  $i$ -тый газ будет находиться под парциальным давлением  $p h_i$ , где  $h_i = n_i : \sum n_i$ , и потому энтропия  $S$  смеси будет

$$S = \sum n_i \{ c_i \lg T - H \lg (p h_i) + c_i \} . . . . . (15, a)$$

Вычитая (15) из (15, a), получаем

$$S - S_0 = -H \sum n_i \lg h_i . . . . . (15, b)$$

Все  $h_i$  суть правильные дроби, и потому  $S > S_0$ , т. е. энтропия при смешении газов действительно возросла. Формула (15, b), очевидно, может относиться только к случаю смешения газов химически неоднородных, ибо для химически одинаковых газов мы должны иметь  $S = S_0$ . Таким образом, увеличение энтропии при диффузии есть признак химической неоднородности. Это увеличение вовсе не зависит от рода газов, если только эти газы химически неоднородны, напр., пары двух химически весьма близких друг другу металлов. Отсюда Планк остроумно заключает, что „химическая разница“ двух газов не может быть представлена, как величина, непрерывно меняющаяся и доходящая до нуля. Это величина разрывная, между тем как „физические различия“ различных тел всегда могут быть представляемы, как величины, меняющиеся непрерывно и до нуля. В этом заключается глубокое отличие между физическими и химическими свойствами вещества.

§ 2. Реальные газы. Свойства газов, встречаемых в природе, отличаются от свойств идеальных газов. Реальные газы не следуют строго закону Бойль-Мариотта; отступления от него были рассмотрены нами

в т. I. Мы видели, что формула  $p v = R T$  была заменяема другими, а именно, напр., формулами

$$\text{Regnault} \dots \dots \frac{p_0 v_0}{p v} = 1 + B \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right) + C \left( \frac{v_0}{v} - 1 \right)^2 \dots \dots \dots (16, a)$$

$$\text{Van der Waals}'a \dots \dots \left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = R T \dots \dots \dots (16, b)$$

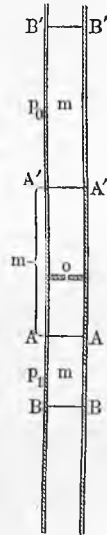
$$\text{Clausius}'a \dots \dots \dots \frac{p}{R T} = \frac{1}{v - b} - \frac{a}{R T^2 (v + \beta)^2} \dots \dots \dots (16, c)$$

Дальнейшие формулы будут приведены в 13-ой главе.

Выше мы рассмотрели вопрос об отступлениях газов от закона Гей-Люссака. В нем было показано, каких отступлений следует ожидать на основании формулы Van-der-Waals'a и были изложены опыты, подтвердившие существование этих отступлений. Теперь нам остается рассмотреть классические опыты Joule'я и W. Thomson'a (Lord Kelvin), показавшие, что реальные газы не следуют закону

Рис. 124.

Joule'я, что в них внутренняя работа не равна нулю, и что они, следовательно, обладают не только кинетической, но и потенциальной энергией. Чтобы понять идею этих опытов, обратимся к рис. 124. Длинная труба, поддерживаемая при постоянной температуре, содержит перегородку с малым отверстием  $O$ . Газ, находящийся при первоначальном давлении  $p_1$ , притекает со стороны  $B B$  и, пройдя через отверстие  $O$ , расширяется, при чем его давление делается равным  $p_0 < p_1$ . Положим, что мы в  $A A$  еще имеем давление  $p_1$ , а в  $A' A'$  уже установилось давление  $p_0$ , и пусть  $m$  масса газа, постоянно находящаяся между  $A A$  и  $A' A'$ . Такая же масса занимает объем  $v_1 = B B A A$ , когда она вся находится при давлении  $p_1$ , и объем  $v_0 = A' A' B' B'$ , когда ее давление  $p_0$ . Газ, занимающий в некоторый момент объем  $B B A' A'$ , займет через малый промежуток времени объем  $A A B' B'$ . Работа внешних сил при рассматриваемом перемещении равна  $p_1 \sigma \times A B - p_0 \sigma \times A' B'$ , где  $\sigma$  площадь поперечного сечения трубы. Очевидно, что  $\sigma \times B A = v_1$ ,  $\sigma \times A' B' = v_0$ , так что эта работа равна  $p_1 v_1 - p_0 v_0$ , т. е. она равнялась бы нулю, если бы газ строго следовал закону Бойль-Мариота. Газ, расширяясь, тратит часть своей энергии на производство внутренней работы; вследствие этого энергия  $U$  изменяется на некоторую величину  $\Delta U$ , и температура газа понижается на  $\theta^\circ$ , если внутренняя работа в газе больше работы внешних сил. Если мы примем массу газа  $m = 1$ , то охлаждение газа соответствует потере количества теплоты, равной  $c_p \theta$ , и мы имеем, очевидно,



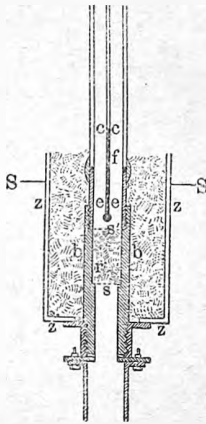
$$\Delta U = - c_p \theta + A (p_1 v_1 - p_0 v_0) \dots \dots \dots (17)$$

т. е. изменение энергии равно потере тепла, сложенной с тепловым эквивалентом работы внешних сил. Для идеальных газов  $p_1 v_1 = p_0 v_0$ , и внутренней работы нет; следовательно,  $\Delta U = 0$  и  $\theta = 0$ . Опыты Joule'я и

Thomson'a показали, что  $\theta$  не нуль, что газ охлаждается, и что при его расширении часть энергии тратится на внутреннюю работу, так что  $\Delta U < 0$ .

Прибор, которым пользовались Joule и Thomson, изображен на рис. 125; в нем отверстие в перегородке заменено пористой пробкой из ваты или шелка, помещенной между двумя металлическими сетками  $s$  и  $s'$ . Трубка окружена более широкой цинковой трубкой  $zz$ , заполненной ватой; весь прибор окружен до уровня  $SS$  водой. Верхняя часть трубки стеклянная, через ее стенку наблюдаются показания чувствительного термометра  $f$ . Давления  $p_1$  и  $p_0$  указывались особыми манометрами.

Рис. 125.



Опыты показали, что  $\theta$  пропорционально разности ( $p_1 - p_0$ ), так что можно положить

$$\theta = \beta (p_1 - p_0) \quad \dots \quad (18)$$

где множитель  $\beta$ , различный для различных газов, указывает на положение температуры, когда давление меняется на 1 атм. Значение  $\beta$  оказалось (около  $17^\circ$ ) для воздуха равным  $0,262$ , для  $CO_2$  равным  $1,225$ . Для водорода было получено на нагревание при расширении, т. е.  $\beta < 0$ .

Далее оказалось, что  $\beta$  обратно пропорционально  $T^2$ , так что можно положить

$$\beta = \frac{\theta}{p_1 - p_0} = \frac{n}{T^2} \quad \dots \quad (19)$$

Для воздуха  $n = 0,267 \cdot (273)^2$ , для углекислоты  $n = 1,391 \cdot (273)^2$ .

Таким образом,  $n$  равняется значению  $\beta$  при  $0^\circ$  или при  $T_0 = 273^\circ$ . Мы рассмотрим теперь опыты, произведенные для определения величины  $\beta$  после Joule'я и Thomson'a. Особенно интересен вопрос о зависимости величины  $\beta$  от начального давления  $p$ . Первые опыты E. Natanson'a (1887) с  $CO_2$  при  $20^\circ$  привели к заключению, что  $\beta$  медленно возрастает с увеличением давления  $p$  по формуле

$$\beta = 1,18 + 0,0126 p.$$

К противоположному результату пришел Kester (1905), который также исследовал  $CO_2$ , изменяя  $p$  в пределах от 5 до 40 атмосфер; температуры он измерял термоэлектрическим путем. Он нашел, что

$$\beta = 1,19 - 0,0015 p,$$

т. е., что охлаждение убывает при возрастании давления. В 1904 году появились три работы — E. Vogel'я, Bradley и Hale'я и Rudge'a. E. Vogel исследовал воздух приблизительно при  $12^\circ$ ; давление он выражал в килограммах на квадрат. сантиметр. Мы будем в этом случае обозначать давление через  $p'$ , а охлаждение при изменении  $p'$  на единицу чрез  $\beta'$ . Vogel изменял давление  $p'$  от 1,08 до 153,0;  $\beta'$  при этом уменьшалось от  $0,264^\circ$  до  $0,135^\circ$ , так что можно положить

$$\beta' = 0,280 - 0,000932 p'.$$

Bradley и Hale исследовали воздух при давлениях  $p$  между 68 и 204 атм. и при температурах между  $+20^\circ$  и  $-120^\circ$ . Они нашли, что  $\beta$ , как функция  $p$  и  $T$ , выражается весьма запутанными формулами, которые мы здесь не приводим. Мы ниже укажем только на род зависимости  $\beta$  от  $T$ . Но предварительно рассмотрим следствия, которые могут быть получены термодинамическим путем из формулы (17).

Выражение (17) можно написать в виде

$$-c_p \theta = \Delta U + A(p_0 v_0 - p_1 v_1) \dots \dots \dots (19, a)$$

Предположим, что изменение давления бесконечно малое; вместо  $\theta$  напишем  $\frac{d\theta}{dp} dp$ , при чем (19) дает

$$\frac{d\theta}{dp} = \beta = \frac{n}{T^2} \dots \dots \dots (20)$$

Далее, имеем  $\Delta U = \frac{\partial U}{\partial p} dp$ ;  $A(p_0 v_0 - p_1 v_1) = A d(pv) = A p \frac{\partial v}{\partial p} dp + A v dp$ . Таким образом, сократив еще на  $dp$ , получаем, вместо (19, a),

$$-c_p \frac{\partial \theta}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} + A p \frac{\partial v}{\partial p} + A v \dots \dots \dots (20, a)$$

Сюда можно подставить  $\frac{\partial U}{\partial p}$ ; при  $dt = 0$  мы имеем  $dQ + \frac{\partial U}{\partial p} dp + A p \frac{\partial v}{\partial p} dp$ . С другой стороны при  $dt = 0$ , см. формулу (60, a), стр. 425,  $dQ = -AT \frac{\partial v}{\partial t} dp$ ; следовательно  $\frac{\partial U}{\partial p} + A p \frac{\partial v}{\partial p} = -AT \frac{\partial v}{\partial t}$ . Таким образом, (20, a) принимает вид

$$c_p \frac{\partial \theta}{\partial p} = AT \frac{\partial v}{\partial t} - Av \dots \dots \dots (21)$$

Это весьма важное уравнение было впервые выведено Thomson'ом. Для идеальных газов ( $pv = RT$ ) правая сторона равна нулю.

Если вместо  $\frac{\partial \theta}{\partial p}$  подставить эмпирически найденное выражение (19), то получается

$$AT \frac{\partial v}{\partial t} - Av = c_p \frac{n}{T^2} \dots \dots \dots (22)$$

Помножая обе стороны на  $\frac{dt}{T^2}$ , мы получаем два полных дифференциала (слева дифференциал от  $A \frac{v}{T}$ ); интегрируя, мы считаем  $c_p$  постоянным, что в добавочном члене, во всяком случае, допустимо. Получается:

$$\frac{v}{T} = -\frac{nc_p}{3AT^2} + H.$$

Постоянную  $H$  можно определить, допуская, что при очень большом  $T$  газ приобретает свойства идеального газа, для которого  $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$ . Пренебрегая при очень большом  $T$  первым членом справа, находим  $H = \frac{R}{p}$ ; это дает уравнение состояния реального газа на основании опытов Joule'я и Thomson'a:

$$pv = RT - \frac{nc_p}{3A} \cdot \frac{p}{T^2} \dots \dots \dots (23)$$

Н. Н. Шиллер дал более общее решение уравнения (22), принимая  $c_p$  за функцию от  $T$  и  $p$ . Он находит для  $c_p$  общее решение вида

$$c_p = T^2 F(T^3 - 3np),$$

где  $F$  знак произвольной функции.

Пользуясь уравнением  $\frac{\partial c_p}{\partial p} = -A T \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ , см. (1, b) стр. 440, мы получаем из (23) уравнение

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{2c_p n}{T^3},$$

откуда

$$\lg c_p = \frac{2np}{T^3} + \text{Const.}$$

Если  $p$  весьма мало, то  $c_p$  наверное от  $T$  не зависит и равно некоторому  $c_p'$ ; отсюда получается легко

$$\lg c_p = \lg c_p' + 2n \frac{p}{T^3}.$$

Наблюдения Joule'я и Thomson'a дают возможность вычислить отношение  $x$  внутренней работы ко внешней при изотермическом расширении газа. Формулы (17) и (18) дают

$$\Delta U = -c_p \beta (p_1 - p_0) - A (p_0 v_0 - p_1 v_1).$$

Эта потеря энергии эквивалентна внутренней работе, между тем как внешняя работа эквивалентна  $A p \Delta v$ , если расширение весьма мало. Формула Regnault (18, a) дает, если ограничиться одним добавочным членом,

$$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1 + B \frac{v_0 - v_1}{v_1},$$

откуда  $p_0 v_0 - p_1 v_1 = B p_1 (v_0 - v_1)$ , так что

$$\Delta U = -c_p \beta (p_1 - p_0) - AB (v_0 - v_1).$$

Вычисление показывает, что отношение  $x$  внутренней работы к внешней при изотермическом расширении имеет следующие значения, если газ расширяется от давления, немного превышающего атмосферное, до атмосферного:

	Воздух	$CO_2$
$x =$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{125}$

Эти числа быстро возрастают, если начальная упругость  $p_1$  значительно больше одной атмосферы, а  $p_0 = 1$  атм.сф.

Наблюдения Joule'я и Thomson'a хорошо согласуются с выводами из формулы Van-der-Waals'a

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \dots \dots \dots (24)$$

Здесь  $\frac{a}{v^2}$  внутреннее давление газа, вызванное „сцеплением“ газовых молекул (т. 1); поэтому внутренняя работа при расширении равна

$$\int_{v_1}^{v_0} \frac{a dv}{v^2} = a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0} \right).$$

Пренебрегая членом, содержащим  $ab$ , мы из (24) легко получаем выражение для  $p_0 v_0 - p_1 v_1$ ; если в добавочных членах, содержащих  $a$  и  $b$ , вставить  $v_1$  и  $v_0$  из равенств  $p_1 v_1 = R T_1$  и  $p_0 v_0 = R T_0$ , то получается формула

$$p_0 v_0 - p_1 v_1 = R (T_1 - T_0) + \left( \frac{a}{R T_0} - b \right) (p_1 - p_0).$$

Такова внешняя работа расширения; для внутренней мы находим

$$a \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0} \right) = \frac{a}{R T_0} (p_1 - p_0).$$

Вся работа эквивалентна  $c_v (T_1 - T_0)$ , так что имеем  $c_v (T_1 - T_0) = -AR(T_1 - T_0) + A \left( \frac{2a}{R T_0} - b \right) (p - p_0)$ . Но  $c_v + AR = c_p$ , след.,

$$c_p (T_1 - T_0) = A \left( \frac{2a}{R T_0} - b \right) (p - p_0).$$

Принимая атмосферу за единицу давления, имеем для воздуха  $a = 0,002312$ ,  $b = 0,001970$ ,  $c_p = 0,2377$ . Тогда последняя формула дает

$$T_1 - T_0 = 0,265 (p_1 - p_0),$$

что весьма близко к числу 0,267, найденному Joule'ем и Thomson'ом.

Особый интерес представляет вопрос относительно инверсии, т. е. изменения знака величины  $\beta$  при определенной температуре и относительно зависимости этой температуры от начального давления  $p$ . Мы видели выше, что для водорода при обычных температурах величина  $\beta$  отрицательна.

Rose-Innes показал, что наблюдения Joule'я и Thomson'a могут быть изображены также формулою вида

$$\beta = \frac{a}{T} - \gamma.$$

Для водорода  $\alpha = 64,1$ ,  $\gamma = 0,331$ . Это дает  $\beta = 0$  при  $t = -79,3^\circ$ . Ольшевский (1901) подтвердил этот вывод, заставляя водород расширяться при низких температурах. Он нашел, что при  $t = -80,5^\circ$  изменение температуры при расширении меняет знак.

За последние годы появилось большое число работ, посвященных рассматриваемому явлению. Сюда относятся исследования, которые производили E. Vogel (1910), R. Planck (1914—1917), Shames, F. A. Schulze (1916), Noell (1913) и др. Ограничиваемся указанием результата опытной работы F. A. Schulze, который вычислил для воздуха инверсионные

температуры  $\vartheta$  при различных начальных давлениях  $p$ , и притом для случая малых изменений давления. Он нашел следующие числа:

$\vartheta = -100^\circ$	$-50^\circ$	$0^\circ$	$+50^\circ$	$100^\circ$	$150^\circ$	$200^\circ$	$300^\circ \text{C}$
$p = 206,7$	$350,1$	$380,8$	$381,1$	$357,5$	$315,5$	$248,7$	$137,5 \text{ атм.}$

Каждому  $p$  соответствуют два значения  $\vartheta$ .

§ 3. Газовый термометр. В гл. II был рассмотрен способ измерения температур при помощи газового термометра. Показания этого прибора вполне соответствовали бы шкале абсолютных температур Thomson'a, если бы газ обладал свойствами идеального газа.

Мы теперь можем решить вопрос о том, насколько шкала газового термометра отличается от шкалы Thomson'a, и, далее, вопрос о температуре таяния льда по этой последней шкале. Обратимся вновь к опытам Joule'я и Thomson'a, в которых газ, переходя от давления  $p_1$  к  $p_0$ , охлаждался на  $\theta^\circ$ . Предположим, что изменения давления бесконечно малы, и что они вызывают изменение температуры  $dt$ . Формула (21), стр. 451, дает ( $d\theta = dt$ ):

$$-c_p dt = A \left( v - T \frac{\partial v}{\partial T} \right) dp.$$

Предположим, что температура  $t$  измеряется газовым термометром, и пусть  $\alpha$  коэффициент, полученный по формуле  $p v = C(1 + \alpha t)$ , откуда

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{C\alpha}{p}.$$

Это выражение можно вставить вместо  $\frac{\partial v}{\partial T}$ , и тогда получается, если ввести и для  $v$  его значение,

$$-c_p dt = [1 - \alpha(T - t)] \frac{AC}{p} dp.$$

Интегрируя это уравнение, при чем  $T - t$  можно считать постоянным, и обозначая полное понижение температуры через  $\theta$ , получаем

$$c_p \theta = [1 - \alpha(T - t)] AC \lg \frac{p_0}{p_1},$$

откуда

$$T = t + \frac{1}{\alpha} + \frac{c_p \theta}{AC \alpha \lg \frac{p_1}{p_0}} \dots \dots \dots (25)$$

По этой формуле можно вычислить абсолютную температуру  $T$ , соответствующую температуре  $t$ , указываемой газовым термометром, для которого  $0^\circ$  и  $100^\circ$  определяются температурами тающего льда и кипящей воды при давлении в 760 мм.

Kamerlingh-Onnes и De Haas (1912) дают следующие поправки  $\Delta t$  к показаниям  $t$  водородного термометра при весьма низких температурах:

$t = -252,59$	$-255,45$	$-257,24 \text{ C}$
$\Delta t = +0,118$	$+0,125$	$+0,144 \text{ К.}$

§ 4. Поверхностное натяжение. Мы видели, что увеличение поверхности  $s$  жидкости требует затраты работы, равной

$$ds = \alpha ds,$$

см. т. I, где  $\alpha$  поверхностное натяжение. Это работа внешних сил, действующих против внутренних сил сцепления частиц жидкости. Отсюда следует, что

$$dQ = dU - A\alpha ds \dots \dots \dots (26)$$

Примем за независимые переменные температуру  $t$  и  $s$ , и положим

$$dQ = cdt + bds \dots \dots \dots (27)$$

где  $c$  теплоемкость жидкости при постоянной поверхности,  $b$  скрытая теплота увеличения поверхности. Два выражения для  $dQ$  дают

$$dU = cdt + (b + A\alpha) ds.$$

Эта величина должна быть полным дифференциалом, т. е.

$$\frac{\partial c}{\partial s} = \frac{\partial b}{\partial t} = A \frac{\partial \alpha}{\partial t},$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = A \frac{\partial \alpha}{\partial t} \dots \dots \dots (28)$$

Второе начало дает

$$\frac{\partial \left(\frac{c}{T}\right)}{\partial s} = \frac{\partial \left(\frac{b}{T}\right)}{\partial t} \text{ или } T \frac{\partial c}{\partial s} = T \frac{\partial b}{\partial t} - b,$$

т. е.

$$\frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = -\frac{b}{T} \dots \dots \dots (29)$$

Сравнивая (28) с (29), получаем

$$b = -AT \frac{\partial \alpha}{\partial t} \dots \dots \dots (29, a)$$

Вставив это выражение в (27) и (28), имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial s} = -AT \frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \dots \dots \dots (30)$$

$$dQ = cdt - AT \frac{\partial \alpha}{\partial t} ds \dots \dots \dots (30, a)$$

Мы знаем, что поверхностное натяжение жидкостей уменьшается с температурю; след., (29, a) дает

$$b > 0 \dots \dots \dots (31)$$

Для исследованных жидкостей  $\alpha$  представляется в виде

$$\alpha = \alpha_0(1 - \beta t),$$



т. е.  $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\alpha_0 \beta$ ,  $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$ . Последнее равенство и (30) показывают, что  $c$  от  $s$  не зависит. Вводя  $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$ , мы находим

$$b = AT\alpha_0\beta \dots \dots \dots (32)$$

Для воды в *C. G. S.* системе  $\alpha_0 = 80 \frac{\text{дин.}}{\text{сант.}}$  (т. I),  $A = 1:42 \times 10^6$  эргов; далее  $\beta = \frac{1}{550}$ ; отсюда  $b = \frac{1}{10^6}$ . Это показывает, что для увеличения поверхности воды на 1 кв. см. требуется затрата одной миллионной доли малой калории. Приложением термодинамики к явлениям капиллярности занимались Gibbs, Van der Waals, Duhem, R. Helmholtz, Warburg, Stefan, v. Lang, Einstein, Bakker, Lewis (1908), Whittaker (1908), Kleeman (1909) и др. Большую роль при этих исследованиях играет величина, которую можно назвать поверхностной энергией; мы будем обозначать ее через  $U_s$ . Мы имеем выше формулу

$$dU = c dt + (b + A\alpha) ds.$$

Положим теперь  $b + A\alpha = U_s$ ; тогда формула (29, a) дает

$$U_s = A\alpha - AT \frac{\partial \alpha}{\partial t},$$

или

$$A\alpha = U_s + T \frac{\partial (A\alpha)}{\partial t} \dots \dots \dots (33)$$

Эта формула напоминает формулу (72) стр. 434

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial t},$$

где  $U$  означает полную энергию,  $F$  — свободную энергию. Таким образом,  $A\alpha$  представляет собою ту часть общей поверхностной энергии  $U_s$ , которая при изотермических процессах может переходить в работу.

Whittaker (1908) вычислил величину  $U_s$  для эфира, метилформиата,  $CCl_4$ , бензола и хлор-бензола. Оказалось, что при критической температуре  $T_c$  как энергия  $U_s$ , так и  $\alpha$  равны нулю. При понижении  $T$  величина  $U_s$  возрастает сначала очень быстро; когда  $T_c - T$  равно 50—60°,  $U_s$  продолжает возрастать, но медленно. Приблизительно при  $T_c - T = 180^\circ$   $U_s$  становится постоянной и далее начинает снова уменьшаться. Чисто эмпирическим путем Whittaker находит замечательное соотношение

$$U_s = K e_i T \dots \dots \dots (34)$$

где  $e_i$  означает скрытую теплоту, идущую на внутреннюю работу при испарении, которую мы ближе рассмотрим в главе XI, § 5,  $K$  — постоянная, имеющая различные значения для различных жидкостей.

Kleemann (1909) вычислил зависимость величины  $K$  от свойств жидкости, воспользовавшись формулой Еёtvös'a (т. I, гл. V § 11),

$$c(Mv)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T - d),$$

в которой  $M$  обозначает молекулярный вес,  $k$  и  $d$  — постоянные, приблизительно одинаковые для всех жидкостей, при чем, в среднем,  $k = 2,12$  и  $d = 6$ . Кроме того Клеemann воспользовался еще вышеупомянутой формулой для величины  $\rho_c$  и пришел к выражению

$$K = \frac{CM^{\frac{1}{3}}\delta_c^{\frac{2}{3}}}{T_c} \dots \dots \dots (35)$$

в котором  $\delta_c$  означает плотность при критической температуре  $T_c$ , а  $C$  есть постоянная, одинаковая для всех жидкостей. При этом  $C = 0,557$ .

§ 5. Адиабатическое изменение состояния жидких и твердых тел. Рассмотрим влияние внезапного изменения давления на объем и температуру твердых и жидких тел. Мы будем пользоваться буквою  $S$  в виде значка, чтобы отметить, что величины относятся к адиабатическим изменениям, при которых энтропия  $S$  остается неизменною. Три выражения (60, a) и (60, c) стр. 425 для  $dQ$ , дают при  $dQ = 0$

$$\left. \begin{aligned} c_v dt_s + AT \frac{\partial p}{\partial t} dv_s &= 0 \\ c_p dt_s - AT \frac{\partial v}{\partial t} dp_s &= 0 \\ c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv_s + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp_s &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (36, a)$$

Отсюда, вставляя  $\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha v_0}{\beta v}$ , получаем:

$$\left. \begin{aligned} dt_s &= -\frac{AT}{c_v} \frac{\alpha v_0}{\beta v} dv_s \\ dt_s &= \frac{AT}{c_p} \alpha v_0 dp_s \\ dv_s &= -\frac{1}{k} \beta v dp_s \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (36, b)$$

Если из (36, a) определить  $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s$ ,  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s$  и  $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s$  и принять во внимание формулу  $c_p - c_v = AT \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}$ , то получаются замечательные формулы:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s &= -\frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s &= \frac{1}{k} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_s &= \frac{k}{k-1} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (36, c)$$

Если положить  $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_s = \alpha_s v_0$  и  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s = -\beta_s v$ , то  $\alpha_s$  и  $\beta_s$  можно назвать адиабатическими коэффициентами теплового расширения (вернее, сжатия) и объемного сжатия. Тогда (36, c) дает:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_s &= -\frac{1}{k-1} \alpha \\ \beta_s &= \frac{1}{k} \beta \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (37)$$

Особенно замечательна вторая формула, показывающая, что адиабатическое сжатие тел в  $k$  раз меньше сжатия изотермического.

Пусть  $\theta$  повышение температуры тела, происходящее, когда внешнее давление внезапно увеличивается на  $P$  атмосфер. Мы можем принять в формуле (36,с) величины  $T$ ,  $c_p$  и  $\alpha$  за постоянные и вместо бесконечно малых изменений температуры и давления подставить конечные изменения температуры и объема  $\theta$  и  $P$ , так как  $\theta$  в действительности всегда мало. Таким образом, мы приходим к формуле Thomson'a

$$\theta = 10333 \frac{AT\alpha v_0}{c_p} P \dots \dots \dots (38)$$

Если давление на тело внезапно уменьшится на  $P$ , то его объем возрастет на величину  $\Delta v_s$ , а температура понизится на  $\theta^0$ ; если оно затем нагревается на  $\theta^0$ , то его объем увеличится еще на величину  $\frac{\alpha\theta}{1+\alpha t} v$ ; полное увеличение объема, очевидно, будет равно изотермическому сжатию  $\Delta v_t$ . Итак,

$$\Delta v_s + \frac{\alpha\theta}{1+\alpha t} v = \Delta v_t.$$

Разделим все члены на  $vP$  и положим  $\theta = P\theta_1$ , где  $\theta_1$  определяется формулой (38), если положить в ней  $P = 1$ . Так как оба  $\Delta v$  суть увеличения объема, то  $\Delta v_s = \beta_s vP$   $\Delta v_t = \beta vP$ , и мы получаем:

$$\left. \begin{aligned} \beta_s + \frac{\alpha\theta_1}{1+\alpha t} &= \beta \\ \theta_1 &= 10333 \frac{AT\alpha v_0}{c_p} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (39)$$

Эти формулы дают возможность определить  $\beta$ , измеряя адиабатический коэффициент сжатия  $\beta_s$ .

Drescher проверил эту формулу, наблюдая в пнезомере величины  $\beta$  и  $\beta_s$  и вычисляя  $\beta$  по формуле; он нашел прекрасное согласие наблюдений с теорией.

Формула (38) показывает, что если тело при нагревании расширяется ( $\alpha > 0$ ), то оно при сжимании нагревается ( $\theta > 0$ ); если же тело при нагревании сжимается ( $\alpha < 0$ ), то оно при сжимании охлаждается ( $\theta < 0$ ).

Grüneisen (1908) развил теорию, исходя из допущения, что взаимодействие двух молекул имеет потенциал вида  $1 : r^n$ , где  $r$  расстояние молекул друг от друга. Он нашел, что все одноатомные жидкие и твердые тела должны претерпевать одинаковое повышение температуры при одинаковом адиабатическом сжатии.

Joule проверил формулу (38) для воды и для китового жира, при чем действительно обнаружилось охлаждение воды при ее сжатии, когда  $t < 4^\circ$ . Испытуемое вещество помещалось в медном сосуде, соединенном с цилиндром, снабженным поршнем, на который накладывались грузы; изменения температуры измерялись при помощи термоэлектрического элемента, помещенного внутри сосуда. Не входя в дальнейшие подробности, приводим результаты наблюдений и рядом величины, вычисленные по формуле (38) самим Joule'ем, а для воды Joule'ем и затем Wuellner'ом (Lehrbuch, 5-ое изд. ч. II, стр. 599, 1896 г.). В нижеследующих таблицах  $p$  обозначает увеличение давления, выраженное в кгр. на кв. см.;  $t$  начальная температура.

Вода.

$p$	$t^\circ$	$\theta$ набл.	$\theta$ вычисл. (Joule)	$\theta$ вычисл. (Wuellner)
26,19	1 <sup>o</sup> ,20	— 0 <sup>o</sup> ,0083	— 0 <sup>o</sup> ,0071	— 0 <sup>o</sup> ,0069
26,19	5,00	+ 0,0014	+ 0,0027	+ 0,0025
26,19	11,69	0,0205	0,0197	0,0193
26,19	30,00	0,0544	0,0563	0,0547
16,17	40,40	0,0450	0,0476	0,0434

Китовый жир.

$p$	$t^\circ$	$\theta$ набл.	$\theta$ вычисл.
8,19	16 <sup>o</sup> ,0	0 <sup>o</sup> ,0792	0,0886
29,17	16,27	0,2663	0,2837

После Joule'я производили опытные определения величины  $\theta$  Creelmann и Crocket (1884), Burton и Marshall (1891) и Roebuck (1913, вода).

§ 6. Растяжение твердых тел. Положим, что проволока закреплена одним концом; на другой конец действует растягивающая сила  $p$ . Изменение силы  $p$  вызывает изменения температуры проволоки, которые могут быть определены теоретически. Пусть  $l$  длина части проволоки, масса которой единица; за независимые переменные, определяющие состояние стержня, примем  $t$  и  $p$ . Чтобы увеличить  $l$  на  $dl$ , необходимо произвести работу  $pdl$  против внутренних сил стержня, и результатом этой работы является увеличение энергии стержня. Поэтому

$$dQ = dU - A p dl \dots \dots \dots (40, a)$$

Далее, пишем  $dQ$  в виде:

$$dQ = c_p' dt + h dp \dots \dots \dots (40, b)$$

где  $c_p'$  теплоемкость при постоянной нагрузке. Два выражения для  $dQ$  дают

$$c_p' = \frac{\partial U}{\partial t} - A p \frac{\partial l}{\partial t}, \quad h = \frac{\partial U}{\partial p} - A p \frac{\partial l}{\partial p}$$

Отсюда

$$\frac{\partial c_p'}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t} = -A \frac{\partial l}{\partial t} \dots \dots \dots (40, c)$$

Второе начало дает  $\frac{\partial \left( \frac{\partial c_p'}{T} \right)}{\partial p} = \frac{\partial \left( \frac{h}{T} \right)}{\partial t}$ , откуда

$$\frac{\partial c_p'}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{h}{T} \dots \dots \dots (40, d)$$

Из (40, c) и (40, d) получается

$$h = AT \frac{\partial l}{\partial t} \dots \dots \dots (40, e)$$

след., (40, b) дает

$$dQ = c_p' dt + AT \frac{\partial l}{\partial t} dp \dots \dots \dots (41)$$

Подставляя (40, e) в (40, c), получаем

$$\frac{\partial c_p'}{\partial p} = AT \frac{\partial^2 l}{\partial t^2} \dots \dots \dots (41, a)$$

Обозначая коэффициент линейного расширения при постоянной нагрузке  $p$  чрез  $\eta$ , имеем

$$\left( \frac{\partial l}{\partial t} \right)_p = \eta l_0 \dots \dots \dots (41, b)$$

и, следовательно, на основании (41, a),

$$\left( \frac{\partial c_p'}{\partial p} \right)_t = AT l_0 \left( \frac{\partial \eta}{\partial t} \right)_p \dots \dots \dots (41, c)$$

Длина  $l$  есть функция величин  $t$  и  $p$ ; при этом

$$dl = l_0 \left( \eta dt + \frac{1}{E} dp \right) \dots \dots \dots (41, d)$$

где  $E$  модуль Юнга (т. I). Очевидно,

$$\left( \frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_t = \left( \frac{\partial \left( \frac{1}{E} \right)}{\partial t} \right)_p$$

или

$$\left( \frac{\partial E}{\partial t} \right)_p = -E^2 \left( \frac{\partial \eta}{\partial p} \right)_t \dots \dots \dots (41, e)$$

Формулы (41 c) и (41, e) были выведены впервые Benton'ом (1903). Первая из них указывает, что если коэффициент линейного расширения проволоки при постоянном напряжении возрастает (убывает) с повышением температуры, то теплоемкость  $c_p'$  (при постоянном напряжении) при изотермическом возрастании напряжения возрастает (убывает). Вторая из этих формул дает следующее положение: если коэффициент линейного расширения при изотермическом возрастании напряжения возрастает (убывает), то модуль Юнга  $E$  с возрастанием температуры убывает (возрастает). Так как вообще у всех металлов  $E$  с возрастанием температуры убывает, то, следовательно, коэффициент линейного расширения растянутых металлических проволок больше

того же коэффициента проволок не растянутых. Это подтверждается опытами Dahlander'a (1872). R. Wagner (1907) нашел, что для эбонитового стержня  $E$  с возрастанием температуры возрастает, и  $\eta$  с возрастанием напряжения заметно уменьшается. Даваемое (41.c) изменение теплоемкости  $c_p'$  с изменением напряжения весьма мало. Для  $Sn$ , по вычислению Benton'a,  $\Delta c_p' = 2,89 \cdot 10^{-6}$ , когда  $\Delta p = 1$  кгр. на 1 квадрат мм. Столь малое изменение  $\Delta c_p'$  не может быть измерено на опыте.

Для адиабатического расширения мы имеем из (41)

$$c_p' dt + AT \frac{\partial l}{\partial t} dp = 0 \quad \dots \dots \dots (41, f)$$

или же, в силу (41,b),

$$c_p' dt + AT l_0 \alpha dp = 0 \quad \dots \dots \dots (41, g)$$

Считая  $c_p'$  и  $\eta$  за величины постоянные, мы из (41,a) получаем изменение  $\theta$  температуры для случая, когда  $p$  внезапно увеличивается на  $P$  кгр.

$$\theta = - \frac{AT \eta l_0}{c_p'} P \quad \dots \dots \dots (42)$$

Эта формула вполне аналогична формуле (38) стр. 458. Знак величины  $\theta$  зависит от знака  $\eta$ . Формула (42) показывает, что если стержень при нагревании удлиняется, то он при растяжении охлаждается; если он при нагревании укорачивается, то он при растяжении нагревается.

Уже растянутая каучуковая лента при нагревании укорачивается; такая лента при внезапном дальнейшем растяжении действительно нагревается

Измерения величины  $\theta$  произвел впервые Joule (1859), но они не отличались большою точностью и дали результаты, мало согласные с формулою (42). Более точные опыты Edlund'a (1865) были произведены по способу, изложенному на стр. 374, и с прибором, изображенным на рис. 109. Его числа также не согласуются с формулою (42).

Verdet и St. Robert полагали, что одна из причин несогласия заключается в том, что коэффициент расширения  $\eta$  натянутой проволоки не равен коэффициенту расширения проволоки ненатянутой, определяемому из наблюдений и взятому вместо  $\eta$  при вычислении. Однако опыты Dahlander'a показали, что, хотя действительно  $\eta$  зависит от  $p$ , но введение соответствующей поправки еще увеличивает разногласие между наблюдениями Edlund'a и теорией. Это разногласие вполне исчезло, когда Haga (1882) определил все величины, входящие в формулу (42), для той самой проволоки, которая подвергалась растяжению. Приводим числа, найденные этим наблюдателем:

	$\theta$ набл.	$\theta$ вычисл.
Стальная проволока . . . . .	— 0°,1076	— 0°,1047
Нейзильберовая проволока . . . . .	— 0°,1405	— 0°,1422.

Согласие можно считать полным. Подобные измерения производили Anderson (1898), Wachsmuth (1888—1904), Bell (1905), R. Wagner

(1907), Compton и Webster (1915) и др. Последние из названных ученых исследовали стальную проволоку, которую они вводили в мост Витстона, определяя изменение ее температуры при растяжении на основании наблюдаемого изменения ее электропроводности. Они, прежде всего, определили величину  $\eta$  для различных нагрузок; при  $p = 4,5$  кгр. они нашли  $\alpha = 0,00001109$ , а при  $p = 9,5$  кгр.  $\alpha = 0,00001115$ . Согласно результатов опыта с теорией видно из следующих чисел:

	$P = 5$	10	15 кгр.
$\theta$ вычисл. =	0,1366	0,2738	0,4122° С
$\theta$ набл. =	0,1369	0,2737	0,4106° С.

Wagner нашел, что стержень из чистого серебра, имеющий отрицательный коэффициент расширения, нагревается при растяжении, т. е. обнаруживает ту же особенность, что и растянутый каучуковый стержень. Дальнейшие теоретические исследования относительно термических влияний не только растяжения, но также кручения и изгиба, были произведены в последнее время Wassmuth'ом, Slotte (1908) и, в весьма общем виде, Brillouin'ом (1909). Slotte нашел, что кручение вызывает охлаждение; для цилиндрического железного стержня в 1 м. длиною и в 3,6 мм. толщиною это охлаждение равняется  $0,0039^\circ$  при кручении на  $90^\circ$ .

Все формулы, выводимые здесь термодинамическим путем, понятно, имеют силу лишь для обратимых упругих процессов, т. е. для таких процессов, при которых предел упругости остается не достигнутым. Оказывается, что, как при растяжении, так и при сжатии, переход за предел упругости сопровождается внезапным весьма сильным нагреванием стержня. Динник (1908) определил предел упругости для различных металлических стержней, растягивая их постепенно возрастающим грузом и измеряя их температуру с помощью термоэлемента; первоначальное охлаждение переходило внезапно в сильное нагревание. Так определенные пределы упругости оказались вполне совпадающими с полученными иным путем (прибором кн. Гагарина, см. т. I).

§ 7. Давление лучистой энергии и закон Стефана. Представим себе полость, т. е. пространство, со всех сторон ограниченное твердыми стенками, температура которых  $T$ ; она свободна от материи, ее объем обозначим через  $v$ . Внутри полости мыслимы всевозможные лучистые явления, отличающиеся друг от друга направлением лучей, направлением и амплитудой колебаний и количественным распределением длин волн  $\lambda$ . Эти мыслимые состояния характеризуются различною степенью существующего в пространстве порядка. Мы имели бы полный порядок излучения, если бы существовали только стоячие волны одного направления; высокая степень порядка была бы и в случае вполне монохроматических лучей, т. е. везде одинакового  $\lambda$ .

Мы видели, что при движении весьма большого числа молекул наиболее вероятным оказывается вполне беспорядочное движение. Оно соответствует тепловому движению, и всякое другое, менее беспорядочное движение имеет тенденцию перейти во вполне беспорядочное, тепловое

движение. Эта тенденция к наиболее вероятному состоянию и есть тенденция к состоянию максимальной энтропии.

Нечто вполне аналогичное относится к лучистому состоянию в пространстве  $\nu$ . Каждое такое состояние обладает определенной степенью вероятности и определенной степенью порядка. Наибольшею вероятностью обладает состояние вполне беспорядочное, и всякое другое состояние имеет тенденцию перейти в это последнее. Итак, существует вполне определенное „лучистое состояние“ (Strahlungszustand), которое само собою устанавливается в пространстве  $\nu$ . Оно вполне беспорядочное; все направления распространения лучей, а также колебаний в пространстве играют одинаковую роль. Оказывается возможным определить некоторую величину, энтропию излучения, которая в этом состоянии имеет максимальное значение.

Лучистая энергия в единице объема является при этом некоторой функцией температуры  $\psi(T)$ . Все значения  $\lambda$  встречаются в этом излучении; но энергия  $\psi(T)$  распределена между различными  $\lambda$  по вполне определенному закону, который и есть закон абсолютно черного излучения, рассмотренный в т. II.

Докажем, что лучистая энергия должна производить давление на стенки полости  $\nu$ , которую мы представим себе в виде вертикально поставленного цилиндра, закрытого сверху абсолютно черным телом  $A$  температуры  $T_1$ , а снизу таким же телом  $D$  температуры  $T_2 < T_1$ ; боковые стенки цилиндра вполне отражают все лучи и теплоту не пропускают. Внутри цилиндра находятся две поперечные пластинки  $B$  и  $C$ , стороны которых также вполне зеркальны и теплоту не пропускают. Пластинки  $B$  и  $C$  могут быть выдвинуты через боковые поверхности цилиндра; пластинка  $B$  находится близ верхнего тела  $A$ ; пластинка  $C$  может двигаться вдоль цилиндра, подобно поршню.

Сначала  $C$  вынута,  $B$  находится внутри цилиндра около  $A$ , так что весь цилиндр заполнен энергией  $\Psi(T_2)$ . Вставляем  $C$  в самом низу, вынимаем  $B$  и поднимаем  $C$  почти до соприкосновения с  $A$ . При этом вся энергия  $\nu\psi(T_2)$ , наполняющая цилиндр, поглощается черным телом  $A$ . Затем мы вставляем  $B$  и вынимаем  $C$ , при чем восстанавливается первоначальное состояние. Повторяя эту манипуляцию, мы можем неограниченное число раз брать теплоту от более холодного тела  $D$ , превращать ее в лучистую энергию  $\nu\psi(T_2)$  и передавать в виде теплоты более теплому телу  $A$ . По второму началу это возможно только при наличии компенсирующего положительного процесса. Единственным, при описанной манипуляции, подобным процессом была бы затрата особой работы при поднятии пластинки  $C$ . Такая работа должна существовать, т. е. пластинка  $C$  должна быть подвержена большему давлению сверху, чем снизу. Отсюда следует, что лучистая энергия, находящаяся с двух сторон от пластинки  $C$ , производит на нее давление, и что это давление возрастает с повышением температуры. В т. II мы описали опыты П. Н. Лебедева, впервые доказавшего путем опыта существование этого давления.



Электромагнитная теория света приводит к результату, что при нормальном падении лучей на черную поверхность, это давление на единицу поверхности равно  $\psi(T)$ , т. е. равно энергии единицы объема. Если поверхность вполне зеркальна, то давление вдвое больше. При совершенно беспорядочном состоянии лучистой энергии, лучи падают под всевозможными углами. Boltzmann показал, что в этом случае давление на абс. черную поверхность равно  $\frac{4}{3}\psi(T)$ ; его вывод подобен выводу Clausius'a формулы для давления газа (т. II).

Обращаемся к выводу закона Стефана, который гласит, что интегральное лучеиспускание абс. черного тела пропорционально четвертой степени абсолютной температуры. Мы видели, что это испускание тождественно с тем, которое само собою устанавливается в замкнутой полости, и плотность энергии которого мы обозначили через  $\psi(T)$ . Итак, требуется доказать, что

$$\psi(T) = CT^4 \dots \dots \dots (43)$$

Представим себе опять цилиндр, в котором находится подвижная пластинка (поршень); пусть  $v$  объем между пластинкою и дном цилиндра;  $T$  температура лучистой энергии, наполняющей цилиндр, т. е. температура черного тела, испускающего совершенно такую же по составу ( $\lambda$ ) и напряжению лучистую энергию. Вся энергия в объеме  $v$  равна  $U = \psi v$ . Произведем бесконечно малое изменение состояния, при чем пластинка передвигается, и объем меняется на  $dv$ . Лучистая энергия производит при этом работу  $dr = \frac{1}{3}\psi dv$ , так как давление равно  $\frac{1}{3}\psi$ . Измеряя теплоту и энергию в механических единицах, мы получаем:

$$dQ = dU + dr = d(\psi v) + \frac{1}{3}\psi dv = v d\psi + \frac{4}{3}\psi dv \dots \dots (44)$$

Здесь  $\psi$  функция температуры и от  $v$  не зависит. В случае изотермического расширения от  $v = v_1$  до  $v = v_2$ , имеем очевидно ( $d\psi = 0$ ),

$$Q = \frac{4}{3}\psi(v_2 - v_1) \dots \dots \dots (44, a)$$

При адиабатическом изменении  $dQ = 0$ , и мы получаем:

$$\frac{d\psi}{\psi} + \frac{4}{3}\frac{dv}{v} = 0$$

$$\psi v^{\frac{4}{3}} = \text{Const.} \dots \dots \dots (45)$$

Этим замечательным уравнением определяется связь между давлением и объемом запаса лучистой энергии при адиабатическом изменении ее состояния. Согласно второму началу, величина  $dQ : T$  равна полному дифференциалу энтропии  $S$ . Итак,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{v}{T} d\psi + \frac{4\psi}{3T} dv \dots \dots \dots (46)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \left( \frac{v}{T} \right)}{\partial v} = \frac{\partial \left( \frac{4}{3} \frac{\psi}{T} \right)}{\partial \psi}.$$

Это дает  $T = 4 \psi \frac{\partial T}{\partial \psi}$  или  $\frac{\partial \psi}{\psi} = 4 \frac{\partial T}{T}$ , т. е.

$$\psi = CT^4 \dots \dots \dots (47)$$

Таким образом, закон Стефана доказан. Если подставить (47) в (45), то получается

$$T v^{\frac{1}{3}} = \text{Const.} \dots \dots \dots (48)$$

Формулы (45) и (48) удивительно напоминают формулы  $p v^k = \text{Const.}$  и  $T v^{k-1} = \text{Const.}$ , которые относятся к адиабатическому изменению состояния идеальных газов, и в которых  $k = c_p : c_v$ . В (45) и (48) имеем  $\frac{4}{3}$  вместо  $k$ . Из (47) следует  $T = b \psi^{\frac{3}{4}}$ , где  $b = C^{-\frac{3}{4}}$  новая постоянная. Вставляя  $T$  в (46), получаем

$$dS = d \left( \frac{4}{3b} v \psi^{\frac{3}{4}} \right) = d \left( \frac{4}{3} C v T^3 \right).$$

Отсюда для энтропии лучистой энергии получаем:

$$S = \text{Const.} + \frac{4}{3b} v \psi^{\frac{3}{4}} \dots \dots \dots (49, a)$$

$$S = \text{Const.} + \frac{4}{3} C v T^3 \dots \dots \dots (49, b)$$

§ 8. Теория Нернста. В 1906 г. появилась замечательная работа Nernst'a о химических равновесиях, в которой он высказал некоторую гипотезу относительно свойств вещества при температурах, весьма близких к температуре абсолютного нуля. Эта гипотеза оказалась в высшей степени плодотворной в самых различных областях физических и физико-химических явлений. Мы должны здесь ограничиться самым кратким изложением этой гипотезы, не входя в дальнейшие из нее выводы.

Мы имели в гл. VIII, § 19 формулу вторую (72,g), или (78,g):

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \dots \dots \dots (50)$$

связывающую полный запас энергии  $U$  со свободною энергиею  $F$ . Если  $U$  известно, как функция температуры  $T$ , то из (50) все-таки нельзя определить  $F$ , так как при интегрировании получается неопределенная постоянная, которую обозначим через  $k$  и которая в окончательном результате дает в выражении  $F$  член вида  $kT$ . Это видно уже из того, что если  $F = f(T)$  удовлетворяет уравнению (50), то  $F = f(T) + kT$  также ему удовлетворяет. Уравнение (50) можно написать в виде

$$-F + T \frac{\partial F}{\partial t} = -U, \text{ или } T^2 \frac{\partial \left(\frac{F}{T}\right)}{\partial T} = -U, \text{ откуда}$$

$$\frac{F}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dt + k, \text{ т. е.}$$

$$F = -T \int \frac{U}{T^2} dT + kT \dots \dots \dots (51)$$

Неопределенность в выражении  $F$  не дает возможности довести до конца решения целого ряда разнообразных проблем.

Nernst заметил, что разность  $U - F$  уменьшается с понижением температуры, и он высказал, прежде всего, гипотезу, что при  $T = 0$  мы имеем

$$F = U \dots \dots \dots (52)$$

Ту же гипотезу принял, впрочем, еще раньше Van't Hoff (1904). Равенство (52) возможно только в случае, когда  $\frac{\partial F}{\partial t}$  в (50) величина конечная, т. е. не бесконечно большая; итак,

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \text{конечн. величине} \dots \dots \dots (52, a)$$

Nernst останавливается, прежде всего, на случаях химических реакций, или физических превращений из одного состояния в другое. В этом случае

$$\frac{\partial U}{\partial T} = c_1 - c_2 \dots \dots \dots (52, b)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  теплоемкости системы до и после реакции. Для  $U$  можно принять формулу вида

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots \dots \dots (53)$$

В большинстве случаев можно ограничиться первыми тремя членами, но мы сохраним еще четвертый. Вставляя (53) в (51), мы находим

$$F = U_0 - \alpha T \lg T - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 + kT \dots \dots \dots (54)$$

Далее, мы имеем

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -\alpha - \alpha \lg T - 2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 + k \dots \dots \dots (54, a)$$

Условие (52, a) дает  $\alpha = 0$ , т. е.

$$U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 \dots \dots \dots (55, a)$$

$$F = U_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 + kT \dots \dots \dots (55, b)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = 2\beta T + 3\gamma T^2 \dots \dots \dots (55, c)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 + kT \dots \dots \dots (55, d)$$

Nernst предполагает, что равенство  $F = U$  имеет место не только при  $T = 0$ , но и при весьма малых  $T$ , т. е., что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{T=0} \dots \dots \dots (56)$$

и в этом заключается сущность его гипотезы. Из (55,d) следует теперь, что

$$k = 0 \dots \dots \dots (57)$$

и далее

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_{T=0} = 0 \dots \dots \dots (58)$$

Это означает, что  $F$  и  $U$ , как функции от  $T$ , изображаются кривыми, которые при  $T = 0$  имеют общую касательную, параллельную оси абсцисс. Неопределенная постоянная интегрирования  $k$ , таким образом, определена, и мы имеем:

$$F = U_0 - \beta T^2 - \frac{1}{2} \gamma T^3 \dots \dots \dots (59, a)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2 \dots \dots \dots (59, b)$$

Nernst относит все изложенное к „конденсированной“ системе, состоящей исключительно из твердых и жидких веществ; к газообразной системе гипотеза Nernst'a непосредственно не прилагается.

Planck (1911) идет несколько дальше, чем Nernst в своей первой работе. Он полагает, что при  $T = 0$  энтропия всякого твердого или жидкого тела равна нулю. Если принять для  $U$  выражение (55,a), а след. для  $F$  выражение (59,a), то первая из формул (72) главы VIII, а именно,  $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$  действительно дает  $F = 0$  при  $T = 0$ . Далее, Planck рассматривает не свободную энергию  $F$ , но величину, равную  $\Phi : T$ , где  $\Phi = U - TS + p v$  — термодинамический потенциал. Это приводит его к результату, что при  $T = 0$  теплоемкость  $c_p = 0$  для всякого твердого или жидкого тела, что и подтверждается исследованиями Nernst'a и его учеников, о чем уже было сказано в гл. IV.

В позднейшей работе Nernst (1911) говорит, что вблизи  $T = 0$  все физические величины делаются независимыми от  $T$ . Сюда относится  $U$ , а потому  $c_p = c_v = 0$ ; далее, об'ем, так что коэффициент расширения делается равным нулю. Сжимаемость должна при малых  $T$  оказаться независимой от  $T$ , что подтверждается опытами Grüneisen'a (1911).

Мы здесь не можем входить в подробности, относящиеся к интересным выводам из гипотезы Nernst'a; в обзоре литературы указаны некоторые дальнейшие исследования.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

Bakker. Ztschr. phys. Chem. 14 p. 671, 1894; 17 p. 171, 1895; Journ. de phys. (3) 7 p. 152, 1898.

Joule. Phil. Mag. (3) 26 p. 369, 1845.

- Regnault*. C. R. 36 p. 680, 1853.  
*Hirn*. Théorie mécanique de la chaleur. 2-ое изд., т. I, p. 52.  
*Thomson и Joule*. Phil. Trans. 143 p. 357, 1853; 144 p. 321, 1854; 152 p. 579, 1862.  
*Natanson*. W. A. 31 p. 502, 1887.  
*Schüller*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 22 p. 110, 1890; W. A. 40 p. 149, 1890.  
*Jochmann*. Schloemilchs Ztschr. f. Phys. u. Math. 5 p. 106, 109, 1860.  
*Rose-Innes*. Phil. Mag. (5) 45 p. 227, 1898; 50 p. 251, 1900; (6) 2 p. 130, 1901; 6 p. 353, 1903; 15 p. 301, 1908.  
*Olszewski*. Wied. Ann. (4) 7 p. 818, 1902; Phil. Mag. (6) 3 p. 535, 1902.  
*Bradley и Hale*. Phys. Rev. 29 p. 258, 1909.  
*R. Planck*. Phys. Ztschr. 1914, p. 904; 1916, p. 521; 1917, p. 33.  
*Shames*. Elster-Geitel Festschr. p. 287, 1915; Phys. Ztschr. 1917, p. 33.  
*Noell*. Münch. Ber. 1913, p. 213.  
*F. A. Schulze*. Wied. Ann. (4) 49 p. 585, 1916.  
*Leduc*. C. R. 164 p. 1003, 1917.  
*E. Vogel*. Diss. München 1910.  
*Rudge*. Proc. Camb. Phil. Soc. 16 p. 48, 1911.  
*Kester*. Phys. Ztschr. 1905, p. 44.

## R § 4.

- Gibbs*. Thermodynamische Studien, p. 258.  
*Van-der-Waals*. Ztschr. phys. Chem. 13 p. 657, 1894.  
*Duhem*. C. R. 102 p. 1548, 1886.  
*R. v. Helmholtz*. W. A. 27 p. 508, 1886.  
*Warburg*. W. A. 28 p. 394, 1886.  
*Stefan*. W. A. 29 p. 655, 1886.  
*o. Lang*. Wien. Ber. 99 IIa, p. 809, 1891.  
*Einstein*. W. A. (4) 4 p. 513, 1901.  
*Kleemann*. Phil. Mag. (6) 18 p. 39, 1909.  
*Lewis*. Phil. Mag. (6) 15 p. 499, 1908; 17 p. 466, 1909.

## R § 5.

- Joule*. Phil. Trans. 149 p. 133, 1859; Phil. Mag. (4) 15 p. 17, 1858.  
*Creelmann u Crocket*. Proc. R. Soc. Edinb. 13 p. 311, 1884.  
*Burton и Marshal*. Proc. R. Soc. 50 p. 130, 1891.  
*Grüneisen*. Wied. Ann. (4) 26 p. 393, 1908.  
*Roebuck*. Phys. Rev. (2) 2 p. 299, 1913.

## R § 6.

- Joule*. Phil. Trans. 149 p. 91, 1859.  
*Edlund*. Pogg. Ann. 126 p. 539, 1865.  
*Dahlander*. Pogg. Ann. 145 p. 147, 1872.  
*Haga*. W. A. 15 p. 1, 1882.  
*Wassmuth*. Wien. Ber. 98 p. 1393, 1889; 111 p. 1012, 1902; 112 p. 578, 1903; W. A. 33 p. 52, 1888; (4) 11 p. 146, 1903; 13 p. 182, 1904; Boltzmann-Festschr. 1904, p. 555.  
*Диммин*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 40 p. 335, 1908.  
*Compton и Webster*. Phys. Rev. (2) 5 p. 159, 1915.

## R § 7.

- Nernst*. Gött. Nachr. 1906, p. 1; Berl. Ber. 1906, p. 933; 1909, p. 247, 1911, p. 65; 1912, p. 1172; Applications of Thermodynamic to Chemistry. London 1907; Theoret. Chemie, 6-ое изд. p. 699—713, 732—736, 1910; Ztschr. f. Elektrochem. 1909, p. 687; 1910, p. 96; Phys. Ztschr. 12 p. 976, 1911; Journ. de phys. (4) 9 p. 721, 1910.  
*Planck*. Thermodynamik. 3 изд. p. 266, 1911.  
*Sackur*. Wied. Ann. (4) 34 p. 455, 1911.  
*Broenstedt*. Ztschr. f. phys. Chem. 56 p. 645, 1906.

- Van't-Hoff.* Boltzmann-Festschrift p. 233, 1904.  
*Grüneisen.* Verh. d. d. phys. Ges. 1911, p. 426 (см. p. 501).  
*Weinstein.* Wied. Ann. (4) 53 p. 47, 1917.  
*Epstein.* Wied. Ann. (4) 53 p. 67, 1917.  
*Lewis и Gibson.* Amer. Chem. Soc. 39 p. 2554, 1917.  
*Polanyi.* Verh. d. d. phys. Ges. 1915, p. 350.

## ГЛАВА ДЕСЯТАЯ.

### Переход из твердого состояния в жидкое и обратно. Приложение термодинамики к общему случаю перехода вещества из одного состояния в другое.

§ 1. Общие замечания. Фаза. В предыдущих главах мы расширили обычное понятие о состоянии вещества, определяя это состояние совокупностью физических свойств вещества и подразумевая под изменением состояния изменение хотя бы одной из величин, определяющих эти физические свойства, напр., температуры, объема и т. д. Теперь мы для краткости будем говорить о перемене состояния тела в обычном смысле, подразумевая переход тела из одного из трех состояний, твердого, жидкого или газообразного, в другое. В этой главе мы рассмотрим переход вещества из состояния твердого в жидкое и обратно, т. е. так называемые явления плавления и затвердевания, при чем мы ограничиваемся теми случаями, когда переходы вызваны изменениями температуры или давления. Интересный случай, когда переход вызван соприкосновением веществ между собою, т. е. явление растворения мы рассмотрим отдельно в последней главе.

В явлениях перехода тел из одного состояния в другое мы, впрочем, также имеем дело с соприкосновением тел физически разнородных, хотя и одинаковых по химическому составу. Здесь будет уместно познакомиться ближе с термином „фаза,“ который был введен по предложению Gibbs'a, и о котором уже было упомянуто выше. Если мы имеем несколько соприкасающихся веществ, или, как иногда говорят, систему (или комплекс) веществ, то каждое вещество, которое может быть удалено из этой системы чисто механическим способом, называется фазой. Если мы имеем лед, плавающий в воде, то перед нами две фазы: твердая и жидкая; если над ними находится еще пар, то это третья фаза. Раствор одного вещества в другом представляет одну фазу, ибо составные части такого раствора не могут быть отделены друг от друга механическим способом. Ненасыщенный раствор и пар над ним представляют две фазы. Насыщенный раствор соли с избытком соли нерастворенной и пар над ними — это три фазы. При охлаждении раствора могут получиться четыре фазы: соль, лед, раствор и пар.

При нагревании многих твердых тел замечается, что они при некоторой определенной температуре переходят в жидкое состояние; это явление называется плавлением. Температура  $t$ , при которой оно совер-

шается, называется точкою плавления. При этой же температуре происходит, вообще говоря, и обратный переход из жидкого состояния в твердое, если от жидкости отнимать теплоту; таким образом точка затвердевания (о воде говорят, что она замерзает) тождественна с точкою плавления. Весьма трудно нагреть твердое тело выше точки плавления, соответствующей его химическому составу и тем внешним физическим условиям, от которых, как мы увидим ниже, эта точка зависит, без того, чтобы тело расплавилось: жидкое же тело при некоторых условиях может быть охлаждено значительно ниже точки плавления и затвердевания, не переходя при этом в твердое состояние. Это явление переохлаждения жидкостей.

Температура плавления  $t$  зависит от давления  $p$ , под которым вещество находится, так что можно писать

$$t = F(p) \dots \dots \dots (1)$$

или наоборот

$$p = f(t) \dots \dots \dots (2)$$

Впрочем, эта зависимость не очень заметна в обыденном смысле слова, т. е. температура  $t$  мало меняется при значительных изменениях давления  $p$ .

Если к твердому телу непрерывно притекает теплота, то его температура поднимается до точки плавления, и затем остается постоянною в течение всего времени, пока происходит переход из твердого состояния в жидкое. Этот переход никогда не происходит мгновенно, но продолжается некоторое время, зависящее от количества твердого вещества и от быстроты притока к нему теплоты. Когда все вещество расплавилось, вновь начинается повышение температуры массы, теперь уже жидкой. Теплота, притекающая в период плавления, и не вызывающая поднятия температуры, тратится на внутреннюю работу, на увеличение потенциальной энергии вещества. При обратном переходе из жидкого состояния в твердое замечается обратное явление: охлаждение жидкости прекращается, когда достигается точка затвердевания и когда действительно начинается затвердевание, во время которого температура остается постоянною. Часть потенциальной энергии жидкой массы переходит в энергию тепловую, которая и пополняет собою убыль теплоты, вызванную продолжающимся ее утеком. Понижение температуры вновь начинается, когда вся масса перешла в твердое состояние. Теплота, поглощаемая при плавлении, или равная ей выделяемая при затвердевании, называется скрытою теплотою плавления или затвердевания; мы ее обозначим через  $q$ . Обыкновенно ее относят к весовой единице вещества. Мы будем ее относить к одному килограмму и выражать в больших калориях. Скрытая теплота  $q$  зависит от температуры  $t$ , при которой происходит переход вещества из одного состояния в другое, или от того давления  $p$ , под которым вещество находится, так что можно написать

$$q = \varphi(t) \dots \dots \dots (3)$$

или

$$q = \varphi_1(p) \dots \dots \dots (4)$$

Начальное, равномерное с течением времени поднятие температуры твердого тела, внезапное прекращение этого поднятия, полное постоянство температуры за все время плавления и, наконец, внезапное возобновление равномерного, хотя и с другою скоростью, поднятия температуры — все это представляет идеальную картину плавления, наблюдаемую только при плавлении веществ кристаллических, напр., льда. Понятно, что при этом предполагается равномерный приток теплоты. Для таких кристаллических тел величины  $t$  и  $q$  имеют вполне определенное и ясное значение. При плавлении тел некристаллических, каковы жиры, воск, стекло, сургуч и т. д., картина меняется. Замечается, прежде всего, замедление поднятия температуры до достижения точки плавления, которая, однако, достаточно резко определяется продолжительным постоянством температуры во время плавления. При этом замечается, что тело до начала плавления делается мягким и как бы постепенно переходит из твердого состояния в жидкое. Для таких тел понятие о скрытой теплоте перестает иметь вполне определенное значение; увеличение внутренней работы, а след., и поглощение скрытой теплоты начинается ранее заметного перехода в жидкое состояние. Очевидно следует причислить к скрытой и ту теплоту, которая расходуется на размягчение твердого тела. Для некоторых тел переход из твердого состояния в жидкое происходит так постепенно, что он отмечается только сперва замедленным, а затем вновь ускоренным нагреванием. Определенной точки плавления не существует, если не принимать за таковую ту, при которой изменение температуры происходит наиболее медленно.

**§ 2. Точка плавления. Иден Тамманна.** Явления, описанные в предыдущем параграфе, привели Тамманна к мысли, что только кристаллическое состояние вещества соответствует тому особому состоянию, которое можно назвать твердым (*fest*). Оно существенно отличается от жидкого и газообразного тем, что в последних двух состояниях распределение частиц вполне беспорядочное, а в нем оно определенным образом упорядочено (т. I). В аморфных телах, которые могут быть твердыми (*hart*) в обыкновенном смысле слова, распределение частиц также вполне беспорядочное.

Между состояниями газообразным, жидким и аморфным возможны, поэтому, непрерывные, т. е. без скачков, переходы. При критической температуре газ и жидкость без перерыва переходят друг в друга, т. е. без изменения объема и без поглощения скрытой теплоты. При переохлаждении жидкость может непрерывно делаться все гуще и наконец становится твердой, как стекло, переходя в аморфное „твердое“ тело.

Но переход от жидкого или от аморфного состояния к твердому никогда не может происходить непрерывно, и то же самое относится к переходу от одной кристаллической формы в другую, когда существует полиморфизм (т. I).



Тамманн рассматривает все аморфные тела, как переохлажденные жидкости и считает, что только кристаллы находятся в особом „твердом“ состоянии. Переход жидкое — твердое никогда не может происходить непрерывно, а потому для этого перехода не существует критической температуры.

Для определения точки плавления наблюдают температуру постепенно охлаждающегося расплавленного тела. Она сперва понижается, затем остается некоторое время постоянною, и наконец, снова понижается. Ее значение во втором из этих трех периодов и дает искомую точку плавления, если только не происходит переохлаждения. Если же жидкость переохлаждается, то ее можно охладить ниже точки плавления и одним из способов, указанных ниже, заставить внезапно затвердеть, при чем ее температура мгновенно повышается до точки плавления, как мы увидим ниже. В главе VI была упомянута работа Burgess'a (1908), посвященная вообще кривым нагревания или охлаждения тела около перехода их из одного состояния в другое.

Малые количества вещества помещаются внутри капиллярной трубки, которая вместе с термометром помещается в подходящую, постепенно нагреваемую жидкость, напр., в воду, серную кислоту, масло, расплавленный парафин и т. д. Момент плавления наблюдается непосредственно по изменению вида вещества, а иногда и по тому, что вещество, делаясь жидким, начинает стекать внутри вертикально поставленной трубки. Вопросом о точнейшем определении точки плавления занимались многие ученые.

De Thierry (1905) определял точки плавления не-проводников электричества, помещая их между двумя контактами таким образом, что при плавлении ток замыкался. Жуков и Курбатов (1907) пользовались короткой проволокой из исследуемого металла, включая ее в основную цепь батареи; при плавлении проволоки основная цепь разрывалась, при чем в побочной цепи начинал звонить электрический звонок.

Точка плавления элементов меняется периодически, в зависимости от их атомного веса. Эти периоды выражены не резко, но все же оказывается, что в каждом из восьми рядов системы Менделеева замечается возрастание температуры плавления с возрастающим атомным весом.

Простые законы, которыми определялись бы точки плавления, до сих пор не найдены. Были найдены лишь немногие правила, из которых мы укажем одно, довольно любопытное. Ваеуер указал, что в гомологических рядах четные и нечетные члены резко отличаются друг от друга своими точками плавления. Приводим точки плавления для ряда янтарной кислоты:

$C_4H_6O_4$	. . . . .	180°		$C_8H_{14}O_4$	. . . . .	140°
$C_6H_8O_4$	. . . . .	97°		$C_9H_{16}O_4$	. . . . .	106°
$C_8H_{12}O_4$	. . . . .	148°		$C_{10}H_{18}O_4$	. . . . .	127°
$C_7H_{13}O_4$	. . . . .	103°		$C_{11}H_{20}O_4$	. . . . .	108°.

На другие правильности указали Th. Petersen, Марковников, Lenz, Солонина, Franchimont, Mills и др.

Некоторые тела затвердевают лишь при весьма низких температурах. Так, жидкий водород затвердевает при  $-258^{\circ}$ , жидкий азот при  $-210^{\circ},5$ , жидкий хлор при  $-102^{\circ}$ ; дальнейшие примеры мы приведем в статье об ожигении газов. Из тел, жидких при обыкновенных температурах, упомянем: сернистый углерод  $-112^{\circ},8$ , метиловый алкоголь  $-97^{\circ},8$ , этиловый алкоголь  $-112,3^{\circ}$ , хлористый этил  $-141,6^{\circ}$ . Ртуть затвердевает по новейшим исследованиям Wilhelm'a (1916) при  $-38^{\circ},873$ ; точность наблюдений около  $0^{\circ},005$ . Henning (1914) нашел  $-38,89^{\circ}$ . Наоборот существуют тела, точки плавления которых расположены очень высоко; они называются тугоплавкими; некоторые тела, повидимому, до сих пор вовсе не удалось расплавить. К весьма тугоплавким телам принадлежат некоторые металлы и их окислы. Sainte-Claire-Deville, один из первых, расплавил платину и кремний; Gaudin первый воспользовался для этой цели водородным пламенем, в которое вдувалась струя кислорода. Ему удалось расплавить известь и кварц. Depretz расплавил кремний, бор, титан и молибден, пользуясь электрическим током. Наиболее замечательные опыты были произведены в этом направлении Moissan'ом, построившим особого рода электрическую печь, в которой при помощи сильных электрических токов достигается в небольшом пространстве весьма высокая температура. В этой печи, повидимому, плавятся все металлы и металлоиды, при чем образуются определенные химические соединения металлов с кремнием, бором и в особенности с углеродом. По степени тугоплавкости Moissan распределяет металлы в такой ряд: *Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, Va*, при чем *Va* имеет наиболее высокую точку плавления. Алмаз в электрической печи разбухает и чернеет. В последние годы, в особенности с 1905, многочисленные исследователи старались определить с возможно большей точностью точки плавления ряда тугоплавких металлов, преимущественно, золота, меди, платины и палладия. Главной целью этих исследований являлось точное определение высоких постоянных термометрических точек, которые могли бы послужить для построения точной шкалы, доходящей до высоких температур.

Для точного определения температур плавления употреблялись разнообразныe методы, рассмотренные нами в главе, посвященной пирометрии. За последние годы особенно часто применялись методы оптической пирометрии (гл. II, § 13). Полученные таким путем результаты зависят, однако, от численного значения постоянных, входящих в формулы излучения, что делает эти результаты до некоторой степени не достоверными. Например, при употреблении формулы (47) стр. 62, окончательный результат оказывается зависящим от постоянной *s*, которую мы приняли равной 14500, тогда как различные исследователи принимали ее равной иным, немного отличным числам.

Мы приведем сперва результаты измерений, относящихся к *Au, Cu, Pt* и *Pd*.

I. Золото. Старые определения давали следующие числа для точки плавления: Holborn и Wien (1895)  $1072^{\circ}$ , Neuscock и Neville  $1061,7^{\circ}$ , D. Berthelot (1898)  $1064^{\circ}$ , Callendar (1899)  $1061^{\circ}$ , Roberts Austen

и Rose (1900)  $1063^{\circ}$ , Holborn и Day (1901)  $1063,5^{\circ}$  (в  $CO_2$ ). Из этих исследователей D. Berthelot пользовался особым оптическим методом, описанным нами в гл. II, § 11, IV и в начале § 13. Holborn и Day пользовались термоэлементом ( $Pt - Pt + Rh$ ). Из новых работ упомянем прежде всего работу Jасquerod и Perrot (1905), которые измеряли температуру при помощи газового термометра (воздух,  $N$ ,  $O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ). Приводя результаты, полученные D. Berthelot и Holborn и Day'ем, к абсолютной шкале температур Jасquerod и Perrot дают, как среднее,  $1066^{\circ}$ .

Дальнейшее исследование было произведено Day и Clement'ом (1908); они пользовались термоэлементом, шкала которого была определена при помощи кислородного термометра. Они получили несколько меньшее число  $1059,3^{\circ}$ .

II. Медь. Интересно, что точки плавления  $Cu$  и  $Au$  лежат друг к другу настолько близко, что первоначально было трудно решить, которая из них лежит выше. Определения точки плавления  $Cu$  дали следующие результаты.

Holborn и Wien . . . . .	$1082^{\circ}$
Heусock и Neville . . . . .	$1080,5^{\circ}$
Holborn и Day . . . . .	$1084,1^{\circ}$
Day и Clement . . . . .	$1081,0^{\circ}$

Эти числа относятся к случаю плавления без доступа воздуха; для плавления на открытом воздухе Holborn и Day нашли значительно более низкое число —  $1064,9^{\circ}$ .

III. Платина и палладий. Из старых определений приведем лишь нижеследующие;

	$Pt$	$Pd$
Holborn и Wien . . . . .	$1780^{\circ}$	$1587^{\circ}$
Holmann, Laurence и Barr . . . . .	$1760^{\circ}$	—

В последнее время были получены следующие результаты:

	$Pt$	$Pd$
Harker (1905) . . . . .	$1710^{\circ}$	—
Holborn и Henning (1905) . . . . .	$1710^{\circ}$ — $1729^{\circ}$	$1540^{\circ}$ — $1549^{\circ}$
Nernst и Wartenberg (1906) . . . . .	$1745^{\circ}$	$1541^{\circ}$
Holborn и Valentiner (1906) . . . . .	$1789^{\circ}$	$1575^{\circ}$
Waidner и Burgess (1907) . . . . .	$1753^{\circ}$	$1546^{\circ}$
Mendenhall и Ingersoll (1907) . . . . .	—	$1548^{\circ}$ или $1576^{\circ}$
Waidner и Burgess (1909) . . . . .	$1770^{\circ}$	—

Критическое исследование различных методов определения точки плавления  $Pt$  произвели Féry и Chéneveau (1909); они указали на большое влияние окружающего газа.

Nernst и Wartenberg пользовались оптическим пирометром Warner'a (гл. II, § 13), который они подвергли тщательному исследованию.

Для постоянной  $c$  они приняли число 14600. Holborn и Valentiner приняли  $c = 14200$ ; в этом предположении измерения Nernst'a и Wartenberg'a дают следующие числа:

$$Pt \dots 1775^{\circ}; \quad Pd \dots 1563^{\circ}.$$

Числа, найденные Holborn'ом и Valentiner'ом, лежат близко к этим. Mendenhall и Ingersoll получили для  $Pd$  два числа, так как они исходили из температуры плавления  $Pt$  и для последней принимали два вышеприведенных числа  $1745^{\circ}$  и  $1789^{\circ}$ .

Warburg (1916) дает следующие числа, как наиболее достоверные.

<i>Sb</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>
630°	960°,5	1063°	1083°	1557°	1764° С.

Burgess и Wartenberg (1914) дают:

<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Vd</i>	<i>Ti</i>
1452°	1478°	1530°	1260°	1520°	1720°	1795°.

IV. Иные тугоплавкие вещества. Из дальнейших работ ниже следующие представляют большой интерес.

Waidner и Burgess (1907), Bolton (1907) и Wartenberg (1907) получили следующие результаты для вольфрама, тантала и ниобия:

	<i>Wo</i>	<i>Ta</i>	<i>Nb</i>
Waidner и Burgess . . . . .	3080°	2910°	—
Wartenberg . . . . .	2800°—2850°	—	—
Bolton . . . . .	—	—	1950°

Forsythe (1911) находит для  $Wo$  числа  $2974^{\circ}$  и  $3030^{\circ}$ , для  $Ta$   $2798^{\circ}$ . Далее, Pirani и Meyer (1912) для  $Wo$   $3100^{\circ}$ , для  $Mo$   $2450^{\circ}$ ; Langmuir (1915) для  $Wo$   $3267^{\circ} \pm 30^{\circ}$  и Luckay (1917) для  $Wo$   $3350^{\circ}$  при 1 атм. и  $3327^{\circ}$  при 28 атм.

Mendenhall и Ingersoll нашли для точки плавления стерженька лампы Nernst'a (т. IV) температуру  $2380^{\circ}$  и  $2490^{\circ}$  (см. выше). Они же получили для родия и иридия следующие числа:

родий —  $1907^{\circ}$  или  $1968^{\circ}$ ; иридий —  $2292^{\circ}$  или  $2388^{\circ}$ .

Godwin и Mailey (1907) нашли для чистой магнезии ( $MgO$ ) с помощью пирометра Wanner'a температуру плавления равной  $1910^{\circ}$ .

Ruff, Seiferheld и Suda (1913) исследовали 14 различных окислов металлов  $Be$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Al$ ,  $Zr$ ,  $Yt$ ,  $Sn$ ,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Ce$ ,  $Th$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Cr$  и  $La$ . Только для  $Al_2O_3$  получилась определенная точка плавления около  $2010^{\circ} \pm 10^{\circ}$  и отчасти для окиси бериллия около  $2525^{\circ}$  и циркона около  $2585^{\circ}$ . Наконец, Kunolt (1914) нашел точки плавления для

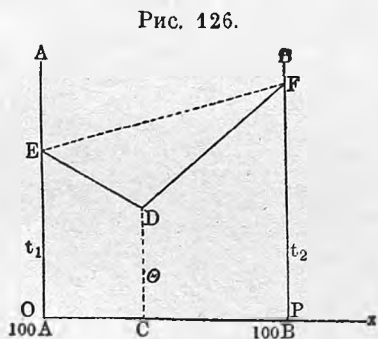
<i>MgO</i>	<i>GaO</i>	<i>Al_2O_3</i>	<i>Cr_2O_3</i>
2800°	2572°	2050°	1990° С.

Stein (1907) нашел, что чистая  $SiO_2$  при  $1600^\circ$  становится вязкой, а при  $1750^\circ$  текучей.

Углерод до сих пор расплавить не удалось. Исследования Moissan'a привели к заключению, что углерод, почти всегда может плавиться только под высоким давлением. Опыты La Rosa (1909) привели, однако, к заключению, что при определенных условиях и при нормальном давлении может происходить расплавление углерода в электрической поющей вольтовой дуге (т. IV) и в электрической искре. Lummer'у (1914), повидимому, удалось наблюдать жидкий углерод на положительном полюсе вольтовой дуги при давлениях между 0,25 и 2 атм. Плотников (1917) указал на опыты сгибания толстых накаливаемых угольных стержней.

§ 3. Точка плавления сплавов. Сплавами мы называем однородные смеси твердых тел, полученные „сплавлением“, т. е. смешиванием составных частей при достаточно высокой температуре, когда все эти части находятся в жидком состоянии. Обыкновенно, говоря о сплавах, имеют в виду сплавы металлические; но могут быть также сплавы, составленные из нескольких кристаллов, из жиров или из других сплавляющихся веществ. Строго говоря, сюда же могут быть отнесены и растворы, если только растворимое и растворитель, отдельно взятые, имеют определенные точки затвердевания. И, действительно, оказывается, что сплавы и растворы во многих отношениях обладают вполне аналогичными свойствами. В главе о растворах мы увидим, что точка затвердевания растворов лежит ниже точки затвердевания растворителя, и мы познакомимся с формулой van't Hoff'a, определяющей величину понижения этой точки. Впрочем, эта формула уже была приведена в т. I. Оказывается, что эта формула, хотя и в ограниченной степени, приложима и к сплавам, как показали исследования Tammann'a и Heusock и Neville'я.

Обращаемся прежде всего к сплавам металлов. Добавление небольшого количества одного металла к другому, вообще, понижает точку плавления первого, играющего роль растворителя. Отложим на оси  $Ox$



(рис. 126) процентное содержание металла  $B$  в сплаве его с металлом  $A$ , так что точка  $O$  соответствует чистому металлу  $A$  (100 частей), и пусть точка  $P$  соответствует чистому металлу  $B$ . На ординатах откладываем температуры плавления сплавов, так что  $OE = t_1$  и  $PF = t_2$  температуры плавления металлов  $A$  и  $B$ . Если к металлу  $A$  постепенно прибавлять металл  $B$ , то точки плавления определяются почти прямой линией  $ED$ ; другая прямая  $FD$  получается, если к металлу  $B$  постепенно прибавлять металл  $A$ . Точка  $D$  соответствует определенному сплаву, который Guthrie назвал эвтектическим. При охлаждении одного из сплавов  $OC$  затвердевают сперва массы, более богатые металлом  $A$ , между тем как из сплавов  $CB$  выделяются массы, более богатые металлом  $B$ . Если эти

массы удалять, то от сплава любого процентного содержания всегда в конце концов останется сплав эвтектический, затвердевающий при определенной температуре  $\theta = CD$ , как целое. Мы увидим ниже, что эвтектические сплавы вполне аналогичны так называемым криогидратам, которые получаются из водных растворов. Gautier нашел, что линия  $EDF$  заменяется прямою  $EF$ , когда металлы  $A$  и  $B$  изоморфны. Изображенный на рис. 126 простой ход „кривой плавления“  $EDF$  в весьма многих случаях заменяется несравненно более сложным. Если существует определенное химическое соединение между металлами, то линия  $EDF$  принимает более сложный вид; на ней появляется максимум, соответствующий этому соединению, и два минимума, соответствующие двум эвтектическим сплавам. Максимум может даже лежать выше более высокой из точек плавления двух составных частей сплава. Сюда относится открытый Roberts-Austen'ом сплав  $Au$  и  $Al$  пурпурового цвета, соответствующий формуле  $Al_2Au$ ; его точка плавления выше, а по новейшим исследованиям Neusock и Neville'я как раз равна точке плавления чистого золота. Другой пример, а именно  $Hg - Na$  и  $Hg - K$  исследовали впервые Merz и Weith.

Как мы уже упоминали выше, начиная с 1905 года появились многочисленные работы, посвященные определению точек плавления сплавов, произведенные преимущественно в России, Германии и Франции. В России большая часть исследований была произведена Курнаковым и его учениками; эти исследования опубликованы в Журнале Русского Физико-Химического Общества и в Zeitschrift für Anorganische Chemie. Громадное число исследований было произведено Tammann'ом и его учениками в Геттингене; эти работы почти все опубликованы в Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Tammann (1908) опубликовал обзор работ своих и своих учеников. В весьма интересной таблице он сопоставил около 120 несомненных данных для металлических соединений.

Wright, Gautier и Aubel исследовали сплав  $Sb - Al$ . Сплав формулы  $SbAl$  плавится при  $1080^\circ$  ( $Sb$  при  $630^\circ$ ,  $Al$  при  $660^\circ$ ); его плотность 4,2176, между тем как она равнялась бы 5,2246, если бы при образовании сплава не произошло большого увеличения объема.

Курнаков, отчасти вместе с Пушиным, исследовал множество сплавов. Из полученных им результатов рассмотрим два.  $Na$  плавится при  $97^\circ$ ,  $Hg$  при  $-39^\circ$ . Если постепенно прибавлять  $Hg$  к  $Na$ , то кривая плавления сперва падает до  $21^\circ,25$  при 15 атомных процентах. Затем кривая поднимается, распадаясь на четыре дуги, отделенные друг от друга перегибами; она доходит до  $346^\circ$  при 66,74 %  $Hg$ , что соответствует формуле  $NaHg_2$ ; далее кривая опять опускается. Не менее удивителен сплав  $Na - K$  ( $Na$  плавится при  $97^\circ$ ,  $K$  при  $62^\circ,5$ ). Сплав  $Na:K = 1,497:1$  плавится при  $6^\circ,88$ , а сплав  $Na:K = 2:1$  даже при  $-12^\circ,5$ .

Некоторые сплавы отличаются необычайно низкой точкой плавления. Укажем на их состав; в скобках приведены точки плавления составных частей.

	Сплав Rose	Сплав Darcet	Сплав Wood'a	Сплав Lippowitz'a
<i>Bi</i> (260°)	48,66%	52,5%	52,2%	50,66%
<i>Pb</i> (325°)	24,00 „	32,0 „	26,0 „	24,97 „
<i>Sn</i> (230°)	37,34 „	15,5 „	14,8 „	14,24 „
<i>Cd</i> (320°)	—	—	7,0 „	10,13 „
Точка плавления:	96°8	96°2	68°5	75°5

В последнее время найдены сплавы тех же четырех металлов — *Bi*, *Sb*, *Sn* и *Pb*, еще более легкоплавкие, нежели вышеуказанные. Два сплава 25 *Pb* 12,5 *Sn* + 50 *Bi* + 12,5 *Cd* и 12 *Pb* + 16 *Sn* + 60 *Bi* + 12 *Cd* плавятся уже при 55,5°.

Hallock'y удалось получить жидкий сплав, нагревая (при небольшом сдавливании) до 100° смесь порошкообразных составных частей сплава Wood'a.

Вопросом о плавлении амальгам занимались Schuetz (1892) и, в особенности, Бахметьев и Вахаров. Работы последних содержат обстоятельный разбор и литературу вопроса о плавлении сплавов и амальгам.

Выше уже было указано, что неметаллические сплавы обладают во многих случаях такими же свойствами, как и сплавы металлические. Сюда относятся, напр., сплавы солей. Так, Schaffgotsch нашел, что сплав из 54,3%  $KNO_3$  и 45,7%  $NaNO_3$  плавится при 226°, между тем как точки плавления составных частей 338° и 313°. Подобные же исследования производил Guthrie. Spring'y удалось расплавить при 100° смесь солей  $KNO_3$  и  $NaC_2H_3O_2$  (уксуснокислый натр), которые отдельно плавятся при температурах, лежащих выше 300°.

Heinz, Batelli и Palazzo, Batelli и Martinelli, Сапожников и др. исследовали сплавы органических веществ. Приводим некоторые числа:

Нафталин . . .	79°3	Нафталин . . .	79°3	Нафталин . . .	79°3
Парафин . . .	52°4	Спермацет . . .	43°9	Стеарин . . .	54°8
1 ч. нафтал. . .	} 45°2	1 ч. нафтал. . .	} 36°6	1 ч. нафтал. . .	} 46°3
3 ч. параф. . .		3,5 ч. спермац. . .		3 ч. стеарина . . .	

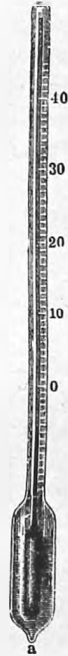
Здесь приведены эвтектические сплавы; другие сплавы имеют, кроме указанной, еще одну более высокую точку плавления.

§ 4. Переохлаждение. Мы упомянули (стр. 470), что при медленном охлаждении можно довести жидкость до температуры, лежащей значительно ниже температуры плавления, или равной ей обычной температуры затвердевания. Такая жидкость обыкновенно затвердевает, если ее подвергнуть сильному встряхиванию или перемешиванию, напр., стеклянною палочкою, если в нее вдуть струю воздуха, или если в нее бросить маленький кусочек того твердого вещества, плавлением которого была получена жидкость. Прежде думали, что спокойное состояние жидкости есть необходимое условие возможности ее переохлаждения. Однако Despretz

и Monti нашли, что жидкость и во время сильного движения может достигнуть значительного переохлаждения. Monti охладил прокипяченную воду до  $-7^{\circ}$ , подвергая ее все время сильному перемешиванию. Этим уничтожается гипотеза о неустойчивом расположении частиц переохлажденной жидкости, которое будто бы разрушается механическим действием сотрясений.

Первый, заметивший, что воду можно охладить ниже  $0^{\circ}$ , был Fahrenheit (1724); затем Gay-Lussac показал, что если покрыть воду слоем, масла, то ее можно охладить до  $-12^{\circ}$ . Despretz охлаждал воду в термометренных трубках даже до  $-20^{\circ}$ . Прибор, изображенный на рис. 127, удобен для показания переохлаждения воды. Он состоит из термометра, резервуар которого окружен стеклянным сосудом, содержащим воду. Если медленно охлаждать нижнюю часть прибора, погрузив ее в охлаждающую смесь, или окружив ее кисеею, которую обливают эфиром, то нетрудно охладить воду до  $-8^{\circ}$ . Если затем встряхнуть прибор, то вода внезапно затвердевает, при чем термометр поднимается до  $0^{\circ}$ . Переохлаждение воды происходит и в природе; так, напр., морская вода иногда переохлаждается. Когда она затем внезапно замерзает, может быть под влиянием движения, вызванного в ней рыбой, то образуются в огромном количестве отдельные куски льда — так называемое сало.

Рис. 127.



Переохлаждение легко удаётся с жидкими каплями, плавающими внутри другой жидкости (как в известных опытах Plateau, см. т. 1). Dufour охладил водяные капли, плававшие внутри смеси хлороформа и миндального масла, до  $-20^{\circ}$ . Капли серы в растворе хлористого цинка удалось охладить до  $20^{\circ}$ , хотя точка плавления серы  $110^{\circ}$ . Фосфор, плавящийся при  $44^{\circ}$ , можно охладить под водою до  $25^{\circ}$  без того, чтобы он затвердел. При этом любопытно, что малейший кусочек белого фосфора, попавший в переохлажденную жидкость, вызывает ее затвердевание, между тем как красный фосфор такого действия не производит.

Сюда же можно отнести переохлаждение расплавленных солей, каковы глауберова соль ( $Na_2SO_4 + 10H_2O$ ), серноватистонатриевая соль ( $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ ) и др. Однако, здесь мы при нагревании получаем растворы солей в кристаллизационной воде, т. е. переохлажденные растворы. Если в такую жидкость бросить малейший кусочек той же соли, то кристаллизация немедленно начинается; через некоторое время вся масса затвердевает, при чем выделяется значительное количество теплоты.

В последнее время появился ряд замечательных исследований Тампльа и его учеников по вопросу о переохлаждении жидкостей. Мы видели, что переохлажденная жидкость иногда без перерыва переходит в аморфную стекловидную массу. В других случаях происходит кристаллизация, и притом либо само собою, либо при введении частицы твердого



вещества. Тамман исследовал 153 вещества, из них 53 переходили в аморфное стекловидное состояние.

Начавшаяся в какой-либо точке кристаллизация распространяется в переохлажденной жидкости с некоторою скоростью, которую обозначим через  $v$ . Тамман (1897) показал, что с понижением температуры, т. е. с увеличением степени переохлаждения, скорость  $v$  сперва растет, потом остается постоянной, а затем быстро падает, делаясь практически равной нулю для весьма сильно переохлажденной жидкости. Далее Тамман показал, что кроме скорости  $v$ , следует еще рассматривать способность к кристаллизации, которая измеряется числом  $n$  ядер, или центров кристаллизации, которые образуются в данный промежуток времени в единице объема переохлажденной жидкости. Это число также имеет максимум при определенной степени переохлаждения, при чем максимум  $n$  находится при более низкой температуре, чем максимум  $v$ . Так напр., бетол (салициловый эфир  $\beta$  — нафта,  $C_6H_4(OH)COO.C_{10}H_7$ ) плавится при  $95^\circ$ . Скорость  $v$  наибольшая около  $75^\circ$ ; число  $n$  равно нулю выше  $30^\circ$  и ниже  $-2^\circ$ , его максимум при  $16^\circ$  и большие числа  $n$  находятся только между  $20^\circ$  и  $10^\circ$ . Чтобы определить  $n$  при низкой температуре  $t$ , где  $v = 0$ , следует держать жидкость некоторое время при  $t^0$  и затем быстро нагреть до  $75^\circ$ . Образовавшиеся при  $t^0$  ядра при  $75^\circ$  быстро растут, делаются видимыми и могут быть сосчитаны.

§ 5. Изменение объема тел при плавлении. Переход тел из твердого состояния в жидкое или обратно сопровождается иногда весьма значительным изменением объема, происходящим внезапно, или, по крайней мере, во время весьма малого изменения температуры около точки плавления. Для большинства тел замечается увеличение объема при плавлении. Обратное явление, т. е. уменьшение объема при плавлении замечается на немногих телах и составляет как бы исключение из общего правила. Некоторые тела обнаруживают неправильные изменения объема вблизи точки плавления, указывающие на изменения внутреннего строения вещества, предшествующие его переходу из твердого состояния в жидкое.

Наибольший интерес представляет уменьшение объема вещества  $H_2O$  при переходе из твердого состояния в жидкое, т. е. при переходе льда в воду. Ermann первый (1827) точнее исследовал это явление, определив плотности льда и воды около  $0^\circ$ . Он нашел, что объем воды при  $0^\circ$  равен 0,9 объема воды при той же температуре.

Весьма тщательные исследования объема льда и других веществ в момент плавления произвел Корр (1855); он нашел, что 1 куб. см. воды при  $0^\circ$  дает, 1,102 куб. см. льда, или что один объем льда дает 0,908 объема воды. Отсюда плотность  $\delta$  льда при  $0^\circ$  равна  $\delta = 0,9073$  сравнительно с водою при  $4^\circ$ . Pluecker и Geissler нашли  $\delta = 0,9158$ ; Brunner дает число  $\delta = 0,918$ . Bunsen нашел  $\delta = 0,91674$ , при чем плотность воды при  $0^\circ$  принята равною 0,99988. Dufour определил плотность смеси масла и хлороформа, внутри которой лед при  $0^\circ$  оставался в покое, и нашел  $\delta = 0,9178$ ; величину расширения он определил равною 0,0895. Zakrzewski повторил опыты Bunsen'a и нашел  $\delta = 0,91666$ .

В последнее время Nichols, Barnes, Vincent, Leduc и Roth вновь определили плотность льда при 0°. Они нашли следующие числа:

Nichols (1899) . . . . .	}	0,9161 (искусствен. лед).
		0,9181 (речной лед).
Barnes (1901) . . . . .		0,9166 (речной лед).
Vincent (1902) . . . . .		0,9160 (искусствен. лед).
Leduc (1906) . . . . .		0,9176 (искусствен. лед).
Roth (1908) . . . . .		0,9168 (искусствен. лед).

Число 0,9170 можно ныне принять, как плотность чистого льда при 0°.

Petterson исследовал затвердевание воды, уксусной кислоты и муравьиной кислоты, пользуясь особенным dilatометром. Далее исследовали различные органические вещества Ferche (бензол), Batelli и Pal-

Рис. 128.

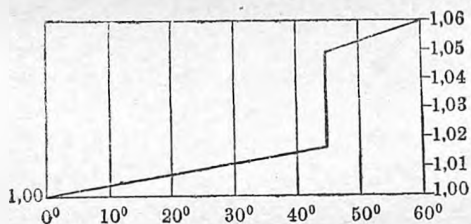
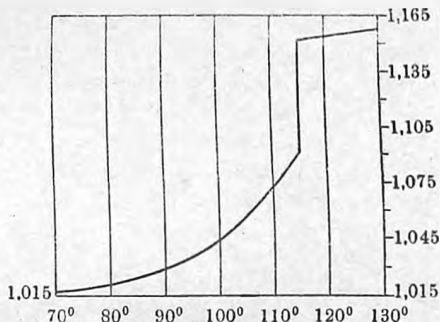


Рис. 129.



lazzo (нафталин и др.) и Heydweiller (1897, бензол, фенол, ментол, тимол, нафталин и стеариновая кислота).

Кроме воды уменьшаются в объеме при плавлении еще следующие вещества: висмут, сурьма, чугун, сплавы одной части *Bi* с 4-мя частями *Sb* или с  $\frac{1}{4}$  части *Na*. Агопс находит, что азотнокалиевая соль также уменьшается в объеме при плавлении.

Ermann и в особенности Корр исследовали ряд тел, расширяющихся при плавлении, или обнаруживающих неправильное расширение. Приводим наиболее интересные, найденные ими результаты.

На рис. 128 абсциссы изображают температуры, ординаты — изменения объема фосфора. До 44° фосфор расширяется правильно, при чем коэффициент расширения  $\alpha = 0,000383$ . При 44° его объем вдруг увеличивается на 3,43%, а затем жидкий фосфор опять правильно расширяется, при чем  $\alpha = 0,000506$ .

Рис. 129 показывает изменения объема серы. Между 78° и температурой плавления 115° объем выражается формулою вида  $v = a + bt + ct^2$ ; при 115° происходит увеличение объема на 5%. Жидкая сера расширяется затем правильно, при чем  $\alpha = 0,000460$ .

Весьма странно меняется объем стеарина, как видно на рис. 130. Если объем при  $0^\circ$  принять за единицу, то оказывается, что до  $50^\circ$  объем растет правильно до 1,038. При  $50^\circ$  объем внезапно уменьшается до 1,0076; затем он быстро растет, делаясь при  $60^\circ$  равным 1,0759. При  $60^\circ$  стеарин плавится и при этом его объем растет до 1,129; далее, расплавленный стеарин расширяется правильно, достигая объема 1,150 при  $80^\circ$ . Объем воска не меняется в момент плавления; но зато он очень быстро растет между  $35^\circ$  и точкою плавления, которая равна  $64^\circ$ .

Сплав Rose (стр. 478) также обнаруживает странную аномалию, как видно на рис. 131, на котором линия *OBCEF* показывает закон изменения объема. Аномалия, а именно значительное уменьшение объема наблюдается между  $44^\circ$  и  $98^\circ$ . Сплав имеет наибольшую плотность при  $69^\circ$ , когда

Рис. 130.

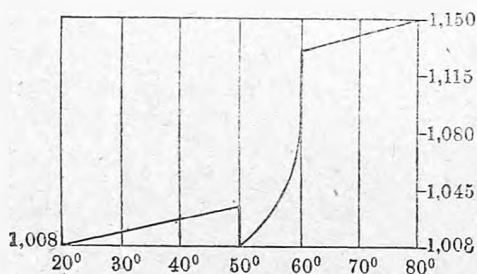
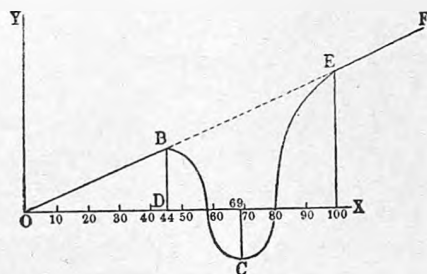


Рис. 131.



объем значительно меньше, чем при  $0^\circ$ . Жидкий сплав расширяется вполне правильно, при чем прямая *EF* является продолжением прямой *OB*.

Вопросом об изменении объема металлов при плавлении занимались Nies и Winkelmann, E. Wiedemann, Roberts и Wrightson, Grunmach, Vicentini и Omodei и др. Последние из названных ученых нашли для изменения  $\Delta$  объема при переходе металлов из твердого состояния в жидкое следующие числа, выражающие это изменение в процентах самого объема.

	$\Delta$ %		$\Delta$ %		$\Delta$ %
<i>Jb</i>	3,39	<i>K</i>	2,6	Вода . . . . .	—9,1 (Bunsen)
<i>Cd</i>	4,72	<i>P</i>	3,5	Муравьин. кисл.	12,3 (Pettersson)
<i>Sn</i>	2,80	<i>Hg</i>	3,67	Уксусн. кисл.	12,6
<i>Na</i>	2,5	<i>Bi</i>	3,31		

Batelli определил изменение объема при плавлении некоторых органических веществ. Объем одного грамма вещества увеличивается на  $v' - v$  куб. см. при точке плавления  $t$ :

	$t^\circ$	$v' - v$		$t^\circ$	$v' - v$
Нафталин . . . . .	79,2	0,146	Спермацет . . . . .	43,9	0,098
Парафин . . . . .	56,0	0,078	Нитронафталин . . . . .	56,0	0,078

Тоерлер (1894) определил изменение объема при плавлении различных элементов. Он находит, что увеличение объема одного грамма вещества есть периодическая функция атомного веса, убывающая в каждой из групп системы Менделеева с возрастанием атомного веса. Об опытах Bridgmann'a будет сказано в § 7.

Kamerlingh-Onnes нашел, что плотность твердого водорода равна 0,08077, а жидкого 0,07709; точка плавления — 262°,0 С.

§ 6. Приложение термодинамики к общему случаю перехода вещества из одного состояния в другое. Формулы, которые мы прежде всего выведем, одинаково относятся к целому ряду различных случаев перехода вещества из одного состояния (в узком смысле слова) в другое: к переходу из твердого состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, из твердого в газообразное, из одного аллотропического состояния в другое и т. д. Не останавливаясь пока на определенном случае, мы предположим, что вещество переходит при повышении температуры из некоторого первого состояния (напр., твердого или жидкого) в некоторое второе (напр., жидкое или газообразное). Предположим, что мы имеем весовую единицу вещества при температуре  $t$ , и что некоторая часть  $\mu$  этого вещества находится во втором состоянии (напр., расплавилась или испарилась), так что часть  $1 - \mu$  еще осталась в первом состоянии. Величины  $t$  и  $\mu$  примем за независимые переменные, вполне определяющие состояние вещества. Давление  $p$  и температура  $t$ , при которой вещество находится, связаны во всех случаях некоторым уравнением, так что можно положить:

$$p = f(t) \dots \dots \dots (5)$$

В следующем параграфе мы строго докажем, что такая зависимость должна существовать во всех случаях, к которым относится развиваемая здесь теория. Для случая перехода из твердого состояния в жидкое наше вещество только и может находиться при температуре плавления  $t$ , соответствующей давлению  $p$ . На стр. 470 уже было указано, что в этом случае  $t = F(p)$ , откуда  $p = f(t)$ . Для случая перехода тел из жидкого состояния в парообразное, при чем пары всегда насыщены, известно из элементарного курса физики, что  $p$  есть функция от  $t$ , т. е., что упругость насыщенного пара данного вещества есть функция одной только температуры. Обозначим далее через  $s$  и  $\sigma$  удельные объемы вещества в первом и во втором состояниях. Тогда весь объем  $v$ , занимаемый весовой единицей вещества, равен

$$v = (1 - \mu)s + \mu\sigma = s + \mu(\sigma - s) \dots \dots \dots (6)$$

Отсюда

$$\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s \dots \dots \dots (7)$$

Величины  $s$  и  $\sigma$  суть функции температуры. Если изменить температуру на  $dt$  и количество вещества, находящегося во втором состоянии, на  $d\mu$ , то это составит бесконечно малое и несомненно обратимое изменение состояния вещества, к которому приложимы оба начала термодина-

мики. Количество теплоты  $dQ$ , поглощаемое веществом при этом изменении состояния, напишется в виде

$$dQ = X d\mu + Y dt \quad \dots \dots \dots (8)$$

Легко определить физическое значение величин  $X$  и  $Y$ . Если  $t = \text{Const.}$ , то  $dQ = X d\mu$  представляет количество теплоты, потребной для перехода количества  $d\mu$  вещества из первого состояния во второе, без изменения температуры. Очевидно  $dQ = \varrho d\mu$ , где  $\varrho$  скрытая теплота перехода весовой единицы вещества из первого состояния во второе. Скрытая теплота  $\varrho$  есть функция температуры

$$\varrho = \varphi(t) \quad \dots \dots \dots (9)$$

Сравнивая два выражения для  $dQ$  при  $t = \text{Const.}$ , мы видим, что

$$X = \varrho \quad \dots \dots \dots (10)$$

Если при  $\mu = \text{Const.}$ , температура увеличивается на  $dt$ , то количество теплоты  $dQ = Y dt$  идет только на нагревание всей весовой единицы вещества на  $dt$  градусов. Обозначим через  $C dt$  и  $c dt$  количества теплоты, потребные для нагревания весовых единиц вещества в первом и во втором состояниях на  $dt$  при условии  $\mu = \text{Const.}$ , т. е. при том изменении давления, которое непременно должно сопровождать повышение температуры, чтобы последнее не вызвало перехода вещества из одного состояния в другое.

Таким образом  $C$  и  $c$  теплоемкости вещества в двух состояниях при условии сохранения двухфазности системы.

Было бы правильнее писать  $C_\mu$  и  $c_\mu$  вместо  $C$  и  $c$ , соответственно общему обозначению теплоемкости при постоянном  $x$  через  $c_x$ , см. стр. 399.

Очевидно,

$$dQ = (1 - \mu) C dt + \mu c dt = [C - \mu(C - c)] dt \quad \dots \dots (10, a)$$

Но мы имели при  $\mu = \text{Const.}$  величину  $dQ = Y dt$ , след.

$$Y = C - \mu(C - c) \quad \dots \dots \dots (11)$$

Таким образом физическое значение коэффициентов  $X$  и  $Y$  в (8) обнаружено.

(8), (10) и (11) дают

$$dQ = \varrho d\mu + [C - \mu(C - c)] dt \quad \dots \dots \dots (11, a)$$

Первое и второе начала термодинамики привели нас к следующим двум формулам, которыми мы теперь и воспользуемся:

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = A \left( \frac{\partial v}{\partial \mu} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial \mu} \right) \quad \dots \dots \dots (12)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = \frac{X}{T} \quad \dots \dots \dots (13)$$

см. (42) стр. 402 и (54) стр. 422, где следует принять  $x = \mu$ ,  $y = t$ , так что

во второй формуле  $\frac{\partial T}{\partial y} = 1$ ,  $\frac{\partial T}{\partial \mu} = 0$ , ибо  $T$  и  $\mu$  независимые переменные. Легко понять, что (13) соответствует формуле (56,а) стр. 422, где вместо  $X$  и  $Y$  введены обозначения  $X_t$  и  $c_x$ . Третью формулу мы получаем, приравняв правые стороны формул (12) и (13).

Мы видели, что  $X = \varrho$ , см. (10); далее (11) дает  $\frac{\partial Y}{\partial \mu} = c - C$ . В (12) мы должны вставить  $\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s$ , см. (7), и  $\frac{\partial p}{\partial \mu} = 0$ , ибо  $p$  зависит только от температуры. Таким образом (12) и (13) дают:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (14)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = \frac{v}{T} \dots \dots \dots (15)$$

$$\varrho = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (16)$$

Этими основными формулами в учении о переходе вещества из одного состояния в другое мы будем пользоваться и в следующих главах.

Выведем сперва для  $dQ$  простое выражение. Формула (15) дает:

$$c - C = \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{v}{T} = T \frac{\partial \left( \frac{v}{T} \right)}{\partial t}$$

Вставим это в (14,а); получается

$$dQ = Cdt + \mu T \frac{\partial \left( \frac{\varrho}{T} \right)}{\partial t} dt + \varrho d\mu$$

или, как легко убедиться,

$$dQ = Cdt + Td \left( \frac{\mu \varrho}{T} \right) \dots \dots \dots (16, a)$$

Здесь последний член содержит полный дифференциал величины  $\frac{\mu \varrho}{T}$ , взятый по переменным  $\mu$  и  $t$ , при чем  $\varrho$  зависит только от  $t$ .

Выведем интересные формулы, связывающие теплоемкости  $C$  и  $c$  с теплоемкостями  $C_p$  и  $c_p$  вещества в двух состояниях при том давлении  $p$  или той температуре  $t$ , при которых происходит переход вещества из одного состояния в другое. При этом мы, для избежания недоразумений, будем некоторые производные ставить в скобках и прибавлять снизу буквенное обозначение той величины, которая остается постоянной. На необходимость пользоваться иногда этим способом обозначения было указано на стр. 381. Величину  $\frac{\partial p}{\partial t}$ , которая встречается в (14) и (16), мы должны писать в виде  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu$ , ибо  $p$  и  $t$  меняются при условии  $\mu = \text{Const.}$ , т. е. при условии, чтобы  $t$  оставалось температурой перехода, и чтобы изменение состояния вещества не сопровождалось переходом некоторой части его из одной фазы в другую. Эту величину  $\left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu$  не следует смешивать с ве-

личию  $\frac{\partial p}{\partial t}$ , которая встречалась во многих формулах главы III, и которую следует писать в виде  $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ , так как там об'ем  $v$  предполагался постоянным. Мы имели общую формулу (60, a) стр. 425

$$dQ = C_p dt - AT \left(\frac{dv}{dt}\right)_p dp.$$

В нашем случае  $p$  и  $t$  связаны равенством  $p = f(t)$ , так что при  $\mu = \text{Const.}$  получается

$$dQ = C_p dt - At \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu dt = C dt,$$

ибо мы приняли при  $\mu = \text{Const.}$  равенство  $dQ = C dt$ ; далее  $v = s$ , след.

$$C = C_p - AT \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu \dots \dots \dots (17, a)$$

Аналогично имеем

$$c = c_p - AT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu \dots \dots \dots (17, b)$$

Последний множитель  $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$  один и тот же в (17, a) и (17, b); предпоследние множители различны;  $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0$ ,  $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0$ , где  $\alpha$  и  $\alpha'$  коэффициенты расширения при постоянном давлении,  $s_0$  и  $\sigma_0$  удельные объемы в первом и во втором состояниях.

Замечательная формула получается, если вычтем (17, b) из (17, a) и с правой стороны заменить разность  $C - c$  выражением, взятым из (15), а с левой стороны  $AT \frac{\partial p}{\partial t}$  выражением, взятым из (16). Тогда имеем

$$C_p - c_p = \frac{Q}{T} - \frac{\partial Q}{\partial t} + \left[ \left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p \right] \frac{Q}{\sigma - s} \dots \dots \dots (17, c)$$

Эта формула дает нам возможность вычислить  $c_p$  для насыщенного пара.

Формула (16), стр. 485, дает нам выражение для  $\frac{\partial p}{\partial t}$ :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{Q}{AT(\sigma - s)} \dots \dots \dots (18)$$

Формулы (17, a) и (17, b) упрощаются, если вставить в них выражение (18).

С самого начала этой главы мы допустили, что температура перехода  $t$  зависит от давления  $p$ , и что, след., существует связь вида  $t = F(p)$  или  $p = f(t)$ . Докажем теперь, что должно существовать уравнение, связывающее  $p$  и  $t$ , что, след., наше допущение правильно. Пусть  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  термодинамические потенциалы весовых единиц вещества в двух его состояниях; каждый из них есть функция от  $p$  и  $t$ . Если количество  $d\mu$  вещества переходит из первого состояния во второе, то потенциал  $\Phi$  всей смеси изменится на величину  $d\Phi = (\Phi_2 - \Phi_1) d\mu$ . Система находится в равновесии, когда  $d\Phi = 0$ , см. стр. 437, ибо  $p$  дано, а об'ем  $v$  может ме-

няться при переходе из одного состояния в другое. Условие  $d\Phi = 0$  дает  $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$ , или яснее:  $\Phi_2(p, t) - \Phi_1(p, t) = 0$ . Это и есть уравнение, связывающее  $p$  и  $t$  и доказывающее, что наше допущение  $p = f(t)$  правильно. Интересно вывести (18) из равенства  $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$ . Это равенство дает

$$\frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} dt + \frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial p} dp = 0 \dots \dots \dots (19, a)$$

Формулы (74) стр. 434 дают  $\frac{\partial\Phi_1}{\partial t} = -S_1$  и  $\frac{\partial\Phi_2}{\partial t} = -S_2$ , где  $S_1$  и  $S_2$  энтропии единиц веса вещества в двух его состояниях. След., первый член в (19, a) равен  $-(S_2 - S_1)$ . Но  $S_2 - S_1$  есть приращение энтропии системы, которое имеет место при переходе весовой единицы вещества из первого состояния во второе. Из определения энтропии следует, что это приращение равно притекшей теплоте, деленной на  $T$ . Притекшая теплота есть  $q$ , так что  $S_2 - S_1 = \frac{q}{T}$  и, след.,

$$\frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} = -\frac{q}{T} \dots \dots \dots (19, b)$$

Далее, третья из формул (74) стр. 434, в которой  $v$  удельный объем (он теперь обозначен через  $s$  и  $\sigma$ ), дает:

$$\frac{\partial\Phi_1}{\partial p} = As, \quad \frac{\partial\Phi_2}{\partial p} = A\sigma \dots \dots \dots (19, c)$$

Подставляя (19, b) и (19, c) в (19, a) и разделяя на  $dt$ , получаем

$$-\frac{q}{T} + A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} = 0,$$

а это и есть равенство (18). Оно дает:

$$dt = \frac{AT(\sigma - s)}{q} dp \dots \dots \dots (20)$$

§ 7. Влияние давления на точку плавления. Приложим формулы, введенные в предыдущем параграфе, к случаю перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Тогда  $p$  есть давление, под которым находится вещество, отчасти твердое, отчасти жидкое;  $t$  есть температура плавления, соответствующая давлению  $p$ ;  $q$  есть скрытая теплота плавления,  $s$  и  $\sigma$  удельные объемы твердого и жидкого вещества. Разность  $s - \sigma$ , вообще, величина малая сравнительно с  $s$  или  $\sigma$ ; если принять за единицы веса килограмм и кубический метр, то для воды  $\sigma = 0,001$ , для льда  $s = 0,001091$ . Наконец,  $C$  и  $c$  суть теплоемкости льда и воды при условии, чтобы изменение температуры на  $1^\circ$  сопровождалось необходимым изменением давления, соответственно связи, выраженной формулою  $p = f(t)$ .

Формулы (16) или (20) дают возможность вычислить влияние давления на точку плавления. Разность  $\sigma - s$  величина малая, и опыт подтверждает, что большие изменения давления  $p$  вызывают сравнительно весьма малые изменения температуры  $t$ . Поэтому мы в широких



пределах изменения давления можем считать  $dt$  пропорциональным  $dp$ , т. е. считать формулу (20) верною и для конечных и даже для больших  $dp$ . Пусть  $\theta$  изменение температуры плавления, вызванное изменением давления на одну атмосферу, т. е. в 10336 килогр. на кв. м. поверхности. Тогда получаем

$$\theta = 10336 \frac{AT(\sigma - s)}{e} \dots \dots \dots (21)$$

Формулы (20) и (21) приводят немедленно к важной теореме. Величины  $A$  и  $T$  по существу положительные; скрытая теплота плавления  $e$  для всех исследованных тел положительная, а потому знак величины  $\theta$  зависит от знака разности  $\sigma - s$ . Если  $\sigma > s$ , то  $\theta > 0$ ; если  $\theta < s$ , то  $\theta < 0$ . Отсюда получается такая теорема:

Если плавление вещества сопровождается увеличением объема ( $\sigma > s$ , случай обыкновенный), то при увеличении давления точка плавления повышается; уже расплавившееся вещество может при увеличении давления вновь затвердеть.

Если плавление вещества сопровождается уменьшением объема ( $\sigma < s$ , случай редкий: вода, *Bi*, *Sb* и т. д.), то при увеличении давления точка плавления понижается; уже затвердевшее вещество может при увеличении давления вновь сделаться жидким.

Вообще можно сказать, что давление способствует сохранению того состояния вещества, которому соответствует меньший объем.

Итак для большинства тел точка плавления повышается с возрастающим давлением. Обратное имеет место для льда. При сильном давлении лед плавится, и мы при температурах ниже  $0^\circ$  имеем воду, а не лед. Такой результат вывели впервые James Thomson (1849) и Clausius (1850). Опытную поверку произвел W. Thomson (Lord Kelvin, 1850). Формула (21) дает возможность вычислить  $\theta$ . Для перехода льда в воду имеем: объем 1 кгр. воды равен  $\sigma = 0,001$  куб. метра, для льда  $s = 0,001091$ ; далее, имеем  $A = \frac{1}{426}$ ,  $T = 273$  и  $e = 80$  (см. ниже). Вставив эти числа в (21), находим

$$\theta = -0,00753^\circ \dots \dots \dots (22)$$

Отсюда следует, что точка плавления льда понижается на  $1^\circ$ , когда давление увеличивается на 132,8 атмосфер.

W. Thomson пользовался для проверки этого теоретического вывода прибором, изображенным на рис. 132 (отчасти схематически). Стекланный сосуд наполнен льдом и водою; в нем находится воздушный манометр  $M$  и весьма чувствительный термометр  $T$  (эфирный), дающий возможность между  $-0^\circ,6$  и  $1^\circ,1$  определять температуру с точностью до  $\frac{1^\circ}{150}$ . Термометр помещен внутри толстостенной оболочки, предохраняющей его резервуар от влияния давления. Поршень  $P$  служит для увеличения давления, измеряемого манометром  $M$ . Для каждого давления устанавливалась

сама собою температура плавления, т. е. состояние равновесия, соответствующее данному давлению. Оказалось, что изменение точки плавления при увеличении давления на одну атмосферу  $\theta = -0^{\circ},00812$ ; это вполне согласуется с числом (22).

Dewar нашел из своих опытов  $\theta = -0,0072$ ; он доводил давление до 700 атмосфер. Goossens, наоборот, уменьшал давление и нашел, что при давлении 5 мм. лед плавится при  $+0^{\circ},0066$ . Amagat нашел, что если при сдавливании весь лед превращается в воду, то последняя остается

Рис. 132.

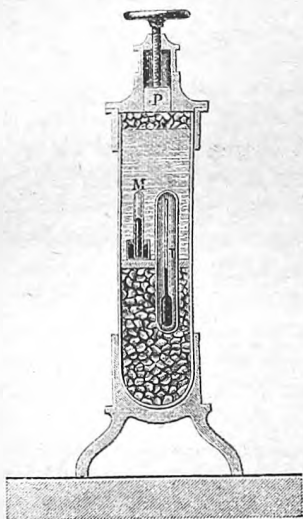
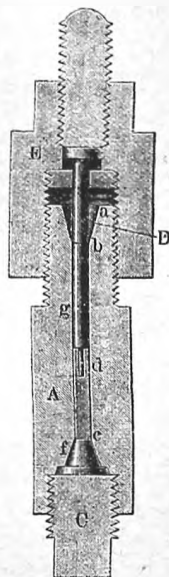


Рис. 133.



жидкою, когда давление делается нормальным; очевидно, мы здесь имеем дело с переохлаждением воды.

Mousson показал, что при громадных давлениях вода остается жидкою, или, точнее говоря, лед плавится даже при  $-18^{\circ}$ . Его прибор изображен в разрезе на рис. 133. В стальной призме *A* просверлен канал, в котором помещен медный цилиндр *g*; в этот цилиндр упирается стальной стержень *D*, которым можно производить огромное давление, вращая при помощи длинного рычага гайку *E*. Прибор сперва устанавливался в перевернутом положении, так что *C* находилось наверху, *E* внизу. Части *C* и *c* вынимались, трубка в *A* наполнялась водой, в которую опускался медный цилиндр *d*. Далее трубка охлаждалась, так что вода замерзала; вставлялся конус *c* и винт *C*, и весь прибор переворачивался в положение, изображенное на рисунке. Затем он окружался охлаждающею смесью, и весьма медленным вращением гайки *E* производилось огромное давление на ледяной цилиндр. Когда через некоторое время вывинчивался винт *C*, то оказывалось, что цилиндр *d* находился у нижнего от-

верстия канала. Это указывает, что лед во время опыта расплавился, несмотря на то, что температура его доходила до  $-18^{\circ}$ . Mousson полагает, что давление в его опытах достигало 13000 атмосфер.

Наиболее точное исследование влияния давления на лед произведено Таммап'ом; мы рассмотрим результаты его работ в § 10 этой главы.

Bottomley придумал интересный опыт, основанный на плавлении льда под влиянием давления. Продолговатый толстый кусок льда располагают горизонтально так, чтобы он концами опирался на достаточно высокие подставки. Через его середину перекалывают металлическую проволоку, к связанным между собою концам которой привешивают довольно большой груз, вследствие чего проволока давит на лед сверху вниз. Тогда проволока начинает медленно врезаться в лед, опускаясь в нем все ниже и ниже, пока наконец не пройдет через всю его толщину и груз вместе с нею не упадет вниз. Хотя проволока таким образом как бы разрезает кусок льда на две части, этот кусок в конце опыта оказывается, однако, цельным. Объясняется это явление тем, что лед под проволокою непрерывно плавится, так как ее давление, рассчитанное на единицу поверхности, весьма велико. Поэтому проволока опускается все ниже и ниже; в каждый момент под нею находится плавящийся лед, а над нею только-что образовавшаяся вода. Но эта последняя затвердевает, отдавая через проволоку скрытую теплоту затвердевания тому льду, который плавится под проволокою; здесь эта теплота играет роль скрытой теплоты плавления. Понятно, почему проволока должна состоять из хорошего проводника теплоты, и почему опыт не может удасться, если металлическую проволоку заменить, напр., бичевкою. Температура льда должна равняться  $0^{\circ}$ ; если обсыпать лед поваренною солью, вследствие чего происходит понижение его температуры, то опыт не удасться.

Рис. 134.



На рассмотренном свойстве льда основана его пластичность, которая есть не что иное, как текучесть (т. I) под сильным давлением. Достаточно придавить рукою два куска льда друг к другу, чтобы они „смерзлись“, т. е. соединились как бы в один кусок. Объясняется это тем, что при сдавливании лед на поверхностях соприкосновения несколько расплавляется, а образовавшаяся вода после прекращения давления вновь замерзает. Подвергая кусочки льда сильному давлению, можно получить один кусок прозрачного льда любой формы. Не останавливаемся на роли, которую приписывают этому свойству льда для объяснения движений глетчеров, тем более, что вопрос об этой роли представляется спорным. Подробности можно найти в сочинениях и статьях Tyndall'я, Forbes'a, Hanon Mosley, M'Connel и Kidd'a, Browne'a, Koch и Klocke, Pfaundler'a, Pfaff'a, Hess'a и др.

Lampa (1902) нашел, что для растворов  $NaCl$  и сахара в воде величина  $\theta$  больше, чем для чистой воды.

Для большинства веществ точка плавления, как мы видели, повышается с увеличением давления; уже расплавленное вещество при достаточном давлении вновь затвердевает. Bunsen (1857) обнаружил это явление при помощи прибора, изображенного на рис. 134. Толстостенная стеклянная трубка *acb*, расширенная в средней части и запаивая с двух концов, содержит в *b* испытуемое вещество, под ним ртуть и в *ca* над ртутью воздух. Часть *ca* калибрована и служит манометром для определения давления внутри прибора. Нижняя часть прибора погружалась до точки *b* в воду, температура которой была немного выше температуры плавления испытуемого вещества, которое поэтому в *b* плавилось. Затем прибор опускали глубже в воду, вследствие чего ртуть в широкой части расширялась, поднималась в трубке *ca*, и здесь сжимала воздух, давление которого передавалось через ртуть к испытуемому веществу. Последнее вновь делалось твердым, хотя температура была выше нормальной точки плавления взятого вещества. Меняя давление *p*, которое измерялось манометром *ca*, и температуру воды, Bunsen мог определить температуры плавления *t* при различных давлениях *p*. Он производил опыты со спермацетом и с парафином, и нашел следующие числа:

Спермацет		Парафин	
Давление.	Точка плавления.	Давление.	Точка плавления.
1 атм.	47°,7	1 атм.	46°,3
96 „	49°,7	85 „	48°,9
156 „	50°,9	100 „	49°,9

Тем же вопросом занимались Hopkins, Batelli, Amagat, Damien, Visser, Demerliac, Barus, Ferche, Mack, Lampa, Выше-славцев и др., в особенности же Tammann и Bridgman. Batelli исследовал ряд органических веществ и сплавы Wood'a и Lippowitz'a (стр. 478). Определяя для этих веществ скрытую теплоту плавления  $q$  и изменение  $\sigma - s$  удельного объема в момент плавления, он мог сравнить наблюдаемые величины  $\theta$  с вычисленными по формуле (21) стр. 488. Согласие оказалось довольно удовлетворительным.

Mack (1898) нашел для нафталина температуры плавления *t* при давлении в *p* атмосфер:

<i>p</i> =	150	675	1045	1500	1775	2140 атм.
<i>t</i> ° =	86,4	103,6	115,25	130,25	139,45	150,6

Весьма интересные исследования произвел Damien отчасти над теми же телами, как и Batelli, доводя давление до 200 атмосфер. Он нашел, что  $\theta$  меняется в зависимости от *p* по формуле вида

$$\theta = a(p-1) - b(p-1)^2 \dots \dots \dots (22, a)$$

Второй член в формуле (22, *a*) для этих веществ отрицательный, а потому для некоторого  $p = P$  мы должны иметь  $\theta = 0$ , а при  $p > P$  повышение температуры должно замениться понижением, т. е. при  $p > P$  вещества приобретают свойства воды — они при

плавлении сжимаются. При давлении  $p = P$  имеем  $\sigma = s$ , т. е. переход из твердого состояния в жидкое происходит без изменения объема. Зная  $a$  и  $b$ , легко найти то  $p = P$ , для которого  $\theta = 0$ . Так, напр., из опытов Damien'a получается для нитронафталина  $P = 175$  атм., для паратолуидина  $P = 166$  атм., для нафтиламина  $P = 83,5$  атм. Непосредственные опыты Damien'a подтвердили, что точка плавления последнего вещества при возрастающем давлении сперва растет, а затем убывает и при  $p = 173$  атм. она даже ниже нормальной точки плавления при  $p = 1$  атм. В 1898 г. появилась работа Heudweiller'a, который, вполне обратно Damien'у, находит, что  $\theta$  пропорционально  $p$  даже при самых огромных давлениях. Lussana нашел для фосфора

$$t = 44,24^{\circ} + 0,0308 p - 0,0000007 p^2,$$

где  $p$  выражено в атмосферах.

Пушин (1905) исследовал  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ; он нашел

$$t = 58,7^{\circ} + 0,00813 p - 0,0000005 p^2,$$

где  $p$  выражено в килогр. на квадрат. см. При  $p = 2900$  получается  $t = 78,1^{\circ}$ .

Johnston и Adams (1911) исследовали металлы; оказалось, что, при давлении в 2000 атм. точка плавления повышается для  $Pb$  на  $16^{\circ},03$  для  $Cd$  на  $12^{\circ},59$ , для  $Sn$  на  $6^{\circ},57$ , между тем как для  $Bi$  она понижается на  $7^{\circ},19$ . О наблюдениях Лускау над  $W_o$  уже было сказано на стр. 475.

Bridgman (1912, 1915) исследовал различные вещества, доводя давление до 12000 кгр. на кв. см. В нижеследующих табличках  $p$  есть давление в кгр. на кв. см.,  $t$  температура плавления и  $\Delta v$  изменение объема при плавлении в куб. см. на один грамм вещества.

Бромформ.

$p =$	1	1000	4000	7000	10000	11000
$t =$	$7^{\circ},78$	$31^{\circ},5$	$94^{\circ},7$	$147^{\circ},3$	$194^{\circ},0$	$209^{\circ},1$
$\Delta v =$	0,03906	0,0355	0,0266	0,0203	0,0166	0,0157

$SiCl_4.$	$p =$	2000	4000	8000	11000
	$t =$	$-10^{\circ}$	$+42^{\circ},00$	$+139^{\circ},4$	$+205^{\circ},4$
	$\Delta v =$	0,0522	0,0428	0,0330	0,0297

$C_6H_5Cl.$	$p =$	1	2000	4000	8000	12000
	$t =$	$-45^{\circ},5$	$-12^{\circ},0$	$+16^{\circ},7$	$+64^{\circ},0$	$+103^{\circ},6$
	$\Delta v =$	—	0,0565	0,0469	0,0349	0,0285

$C_6H_5Br.$	$p =$	1	1000	4000	8000	12000
	$t =$	$-31^{\circ},1$	$-12^{\circ},1$	$+35^{\circ},9$	$+88^{\circ},7$	$127^{\circ},9$
	$\Delta v =$	—	0,0486	0,0345	0,0248	0,0205

Бензофенон.	$p =$	1	$t = 47^{\circ},7$	$\Delta v = 0,0904$
	$p = 8000$	$t = 213^{\circ},7$	$\Delta v = 0,0442.$	

Висмут.	$p =$	1	4000	8000	12000
	$t =$	271°,0	256°,0	238°,6	218°,3
	$\Delta v =$	0,00345	0,00378	0,00407	0,00429.
Натрий.	$p =$	1	4000	8000	12000
	$t =$	97°,62	128°,8	155°,1	177°,5.

Для висмута  $t$  уменьшается, а  $\Delta v$  увеличивается с повышением давления.

Johnston (1911) нашел, что если сжимать только одну твердую фазу, то точка плавления для всех веществ понижается.

Упомянем еще о наблюдениях Amagat, которому удалось превратить при обыкновенной температуре в твердое состояние жидкий четыреххлористый углерод  $CCl_4$ , для точек плавления которого он нашел следующие температуры:

Давление . . . . .	210	620	900	1160 атм.
Точка плавления . . . . .	-19°,5	0°	+10°	+19°,5

Обращаемся к рассмотрению весьма интересных работ Тамманн'а. Заметим, что он считает результат исследований Damien'a неверным, хотя он сам приходит к тому выводу, что при некотором, вообще весьма высоком давлении  $P$ , температура плавления  $t$  начинает убывать: но давления  $P$ , найденные Damien'ом, слишком низки.

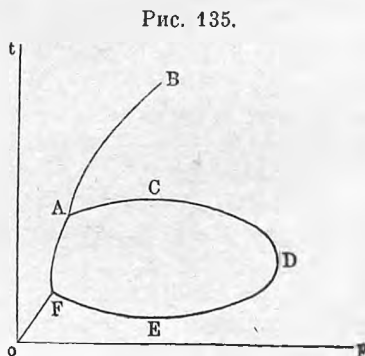
Мы уже указывали, что Тамманн считает за „твердые“ тела только кристаллы и рассматривает аморфные тела, как переохлажденные жидкости. Он исследовал теоретически и экспериментально кривую плавления  $p = f(t)$ , которая в плоскости  $(p, t)$  проходит через все возможные состояния двухфазной системы, состоящей из твердого и жидкого вещества. Он утверждает, что кривая плавления должна быть замкнутой.

Пусть  $AB$  (рис. 135) представляет кривую насыщенного пара; в ее уравнении  $p = \varphi(t)$  величина  $p$  есть упругость насыщенного пара при температуре  $t$ . Слево от  $AB$  имеем область ненасыщенного пара (газа), направо область жидкости.

Кривая  $AB$  оканчивается в критической точке  $B$ . При более высоком  $t$  разница между жидкостью и паром исчезает.  $AC$  представляет кривую плавления; с увеличением  $p$  растет температура плавления  $t$ .

Выше  $AC$  имеем жидкость, ниже  $AC$  тело твердое, т. е. кристалл.

Тамманн полагает, что кривая плавления замкнута ( $ACDEFA$ ); т. е., что область кристаллического состояния ограничена со всех сторон.



Выше  $ACD$  имеем жидкость, которая направо от  $CDE$  переходит в аморфный вид, а ниже  $DEF$  делается стекловидной. Ни с какой стороны невозможен непрерывный переход в кристаллическое состояние, т. е. переход без изменения объема или энергии. Все точки плоскости  $ACDEFA$  могут соответствовать также и состоянию переохлажденной жидкости.

Уравнение (16) дает

$$\frac{dt}{dp} = \frac{AT\Delta v}{\rho} \dots \dots \dots (23)$$

где изменение объема при плавлении, т. е.  $\sigma - s$  обозначено через  $\Delta v$ .

Кривая состоит по Тамманн'у из четырех частей. В  $AC$  имеем  $\Delta v > 0$  и  $\rho > 0$ , а потому  $dt:dp > 0$ . В  $C$  получаем  $\Delta v = 0$ , но  $\rho > 0$ ,  $dt:dp = 0$ . Далее кривая приближается к оси абсцисс, т. е., с повышением давления, точка плавления понижается; здесь  $\Delta v > v$ . В  $D$  имеем  $\rho = 0$ , но  $\Delta v < 0$  и  $dt:dp = \infty$ . В  $DE$  имеем  $\rho > 0$  и  $\Delta v < 0$ ; в  $E$  уже  $\Delta v = 0$ ,  $\rho < 0$  и  $dt:dp = 0$ ; наконец в  $EF$  имеем  $\Delta v > 0$ ,  $\rho < 0$ . Итак,  $\rho > 0$  в  $ACD$ ,  $\rho < 0$  в  $DEF$ ;  $\Delta v > 0$  в  $AC$  и  $EF$ ,  $\Delta v < 0$  в  $CDE$ . Кривая  $FA$  есть кривая испарения кристалла.

Опыты Тамманн'а над многими веществами показали, что  $t$  всегда выражается формулою вида

$$t = c + ap - bp^2 \dots \dots \dots (24)$$

т. е. кривая всегда вогнута в сторону оси давлений. Экстраполированием можно определить положение точки  $C$ .

Для глауберовой соли Тамманн'у удалось дойти до точки  $C$  и даже перейти ее. Для нее

$$t = 32,6 + 0,000507 p - 0,00000055 p^2.$$

Точка  $C$  лежит при  $p = 460$  и  $t = 32^{\circ},7$ , т. е. всего на  $0,1^{\circ}$  выше точки плавления при  $p = 1$  кгр. Опыты показали, что  $t = 30^{\circ},0$  при некотором  $p$ , которое ниже 3000 кгр.

§ 8. Теплоемкости  $C$  и  $c$  твердых и жидких тел. Величины  $C$  и  $c$ , встречающиеся в формулах (14) и (15) стр. 485, суть теплоемкости вещества в твердом и жидком состоянии при том переменном давлении, которое определяется равенством  $p = f(t)$ , т. е. при условии, чтобы изменение температуры  $t$  на  $1^{\circ}$  сопровождалось изменением давления до такого значения его, при котором новая температура опять равна температуре плавления вещества. Для  $C$  и  $c$  мы вывели формулы (17,а) и (17,б) стр. 486:

$$\left. \begin{aligned} C &= C_p - AT \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu \\ c &= c_p - AT \left( \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial t} \right)_\mu \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (25)$$

где  $C_p$  и  $c_p$  теплоемкости при постоянном давлении твердого тела и жидкости,  $s$  и  $\sigma$  их удельные объемы. Теперь мы можем вычислить  $C$  и  $c$  для

различных тел, напр., для льда и для воды. Для воды имеем

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0 = -0,000062 \times 0,001 = -0,000000061,$$

где  $\alpha'$  коэффициент теплового расширения воды при  $0^\circ$  и  $\sigma_0$  удельный объем, т. е. число куб. м., занимаемых одним килограммом воды при  $0^\circ$ . Для льда соответственно

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0 = 0,000153 \times 0,00109 = 0,000000167.$$

Далее для воды  $c_p = 1$ , для льда  $C_p = 0,48$ . Наконец мы видели, что для перехода льда в воду  $\Delta t = \theta = -0^\circ,00733$ , когда  $p$  меняется на одну атмосферу. Измеряя  $p$  в килограммах на кв. метр поверхности, мы имеем  $\Delta t = -\frac{0,00733}{10333} \Delta p$ , или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu = -\frac{10333}{0,00733}.$$

Вставив эти числа в формулу (25), находим

для воды:  $c = c_p - 0,055 = 0,945 \dots \dots \dots (25, a)$

для льда:  $C = C_p + 0,151 = 0,631 \dots \dots \dots (25, b)$

**§ 9. Скрытая теплота плавления.** Мы в самом начале этой главы ввели понятие о скрытой теплоте плавления  $q$ , и эта величина вошла у нас во многие формулы. Рассмотрим способы и некоторые результаты ее определения.

Скрытая теплота определяется одним из калориметрических способов, с которыми мы познакомились в главе об определении теплоемкости. Обыкновенно применяют способ смешения (стр. 155); но можно также пользоваться калориметром Bunsen'a (стр. 152), способом наблюдения охлаждения тела (стр. 163) и т. д. Последним из названных способов пользовался, напр., Rudberg. Если применять способ смешения, то следует отличать два случая.

I. Когда температура плавления  $t_0$  ниже температуры жидкости (обыкновенно, воды) в калориметре, то в последний вводят весовое количество  $P$  твердого тела при температуре  $t_1 < t_0$ . Пусть  $c_1$  и  $c_2$  теплоемкости твердого и жидкого вещества при постоянном давлении, т. е.  $C_p$  и  $c_p$  предыдущего параграфа;  $\theta_1$  начальная температура калориметра,  $\theta_2$  окончательная его температура, где  $\theta_2 < \theta_1$ . Наконец, пусть  $c$  сумма теплоемкостей всех частей калориметра вместе с содержащейся в нем жидкостью. Искомая скрытая теплота  $q$  получается из уравнения:

$$Pc_1(t_0 - t_1) + Pq + Pc_2(\theta_2 - t_0) = c(\theta_1 - \theta_2) = Q \dots (26, a)$$

где  $Q$ , вообще, количество теплоты, полученное калориметром, и не измеряемое выражением  $c(\theta_1 - \theta_2)$ , когда пользуются, напр., калориметром Bunsen'a.



II. Когда температура плавления  $t_0$  выше начальной температуры  $\theta_1$  калориметра, то в последний вводят жидкое вещество при температуре  $t_1 > \theta_1$ ; в калориметре это вещество затвердевает и охлаждается до окончательной температуры  $\theta_2$ . Искомое  $q$  получается из равенства

$$Pc_2(t_1 - t_0) + Pq + Pc_1(t_0 - \theta_2) = c(\theta_2 - \theta_1) = Q \quad \dots (26, b)$$

Само собой разумеется, что следует ввести все те поправки и пользоваться теми точными калориметрическими методами, которые были указаны в главе о теплоемкости тел. Когда калориметр содержит воду, и в нее опускают лед при  $0^\circ$  для определения его скрытой теплоты плавления, мы имеем  $t_1 = t_0 = 0$ ; когда не требуется большой точности, то можно положить  $c_2 = 1$ , так что (26, a) принимает более простую форму

$$q + P\theta_2 = c(\theta_1 - \theta_2) \quad \dots \dots \dots (26, c)$$

При точных измерениях следует для  $c$ ,  $c_1$  и  $c_2$  принимать средние теплоемкости веществ для тех температурных промежутков, между которыми меняются их температуры.

Скрытую теплоту плавления  $q$  выражают в калориях, а потому должно играть большую роль все то, что в гл. IV было сказано о калории. Смотря по тому, какую калорию мы примем за единицу количества тепла, мы для  $q$  получим различные численные значения.

Скрытая теплота плавления или затвердевания должна зависеть от той температуры  $t_0$ , при которой происходит переход вещества из одного состояния в другое, при чем внешнее давление  $p$  предполагается всегда одним и тем же. Вспомним, что явление переохлаждения (стр. 470) указывает на возможность изменения температуры  $t_0$  затвердевания. Легко найти зависимость  $q$  от  $t_0$ . Положим, что весовая единица жидкости, теплоемкость которой  $c_2$ , находится при температуре  $t_2$  и переходит в твердое тело, температура которого  $t_1$  и теплоемкость  $c_1$ . Допустим, что затвердевание происходит один раз при температуре  $t_0$ , другой раз при температуре  $t'_0$ , и что скрытая теплота затвердевания в первом случае  $q$ , во втором  $q'$ . Количество теплоты, потерянные телом, должны в обоих случаях быть одинаковыми; это дает равенство

$$c_2(t_2 - t_0) + q + c_1(t_0 - t_1) = c_2(t_2 - t'_0) + q' + c_1(t'_0 - t_1),$$

или

$$q - q' = (c_2 - c_1)(t_0 - t'_0) \quad \dots \dots \dots (27)$$

Эта формула показывает, что если температура плавления уменьшается на  $1^\circ$ , то скрытая теплота плавления  $q$  уменьшается на  $(c_2 - c_1)$  калорий, при чем для всех исследованных веществ  $c_2 > c_1$ , так что  $q$  всегда уменьшается с понижением температуры плавления.

Формулу (27), очевидно, можно написать в виде

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_v = c_2 - c_1 \quad \dots \dots \dots (27, a)$$

Буква  $p$  должна обозначать, что речь идет об изменении  $q$  в зависимости от  $t$  при постоянном давлении  $p$ , между тем как в (15) величина  $\partial q : \partial t$  относится к случаю того переменного давления, при котором система остается двухфазною и в устойчивом равновесии.

Petterson подтвердил правильность формулы (27) для воды и для фосфора, которые он вводил в калориметр в переохлажденном состоянии и заставлял затвердевать, вводя весьма маленький кусочек льда или фосфора. Для воды  $t_0 = 0$ ,  $c_2 = 1$ ,  $c_1 = 0,5$ , так что (27) дает

$$q' = q - 0,5 t'_0.$$

Наблюдения оказались вполне согласными с этой формулой; то же самое относится к опытам Petterson'a с фосфором, для которого  $q$  уменьшается от 4970 при  $40^{\circ},05$  до 4,744 при  $27^{\circ} 35$ .

Формула (27) показывает, что  $q' = 0$  при некоторой температуре  $\tau$ , определяемой равенством

$$q = (c_2 - c_1)(t_0 - \tau) \dots \dots \dots (28)$$

т. е.

$$\tau = t_0 - \frac{q}{c_2 - c_1} \dots \dots \dots (28, a)$$

Вводя (28) в (27) получаем

$$q' = (c_2 - c_1)(t'_0 - \tau) \dots \dots \dots (29)$$

где  $q'$  скрытая теплота при точке затвердевания  $t'_0$ . Для воды и льда  $t_0 = 0$ ,  $q = 80$ ,  $c_2 = 1$ ,  $c_1 = 0,5$ , так что (28, a) дает  $\tau = -160$ ; затем (29) дает, если, отбросив значки, написать  $q$  вместо  $q'$  и  $t$  вместо  $t'_0$ , для скрытой теплоты затвердевания воды

$$q = (c_2 - c_1)(t + 160) \dots \dots \dots (29, a)$$

Подобным же образом  $q$  для всякого тела выражается формулою вида

$$q = (c_2 - c_1)(t + n) \dots \dots \dots (30)$$

где  $n = \tau$  та температура, при которой  $q = 0$ ; для воды мы нашли  $n = 160$ . Person вывел из своих наблюдений, что для всех тел  $n = 160$ , т. е., что при температуре  $\tau = -160^{\circ}$  для всех тел  $q = 0$ , и что, след., формула (29, a), известная под названием формулы Person'a, дает  $q$  для всех тел, кроме, впрочем, металлов, для которых сам Person заметил неприложимость своей формулы. Эта формула подтверждается для  $H_2O$ ,  $P$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNNO_3$ ,  $CaCl_2$ ; для воска и жиров она оказывается совершенно неверною. Опыты Fischer'a над бензолом, Batelli над веществами, указанными на стр. 491, Trentinaglia над серноватистонатриевой солью, Pickering'a над  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_4 + H_2O$ ,  $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$  и нафталином окончательно показали, что формула Person'a не может считаться правильною. Опыты Tammann'a над плавлением льда также несогласны с формулою Person'a. Для металлов Person предложил формулу

$$q = Aq \left( 1 + \frac{2}{\sqrt{s}} \right),$$

где  $A$  постоянное число,  $q$  коэффициент упругости,  $s$  плотность металла.

Forstrand находит, что для многих веществ  $q + q_1 = 30 T$ , где  $q$  и  $q_1$  скрытые теплоты плавления и испарения,  $T$  абсолютная температура кипения под атмосферным давлением.

Большой интерес представляет скрытая теплота плавления льда. Для этой величины нашли: Wilke 72, Lavoisier и Laplace 75, De la Provostaye и Desains 79,25, Regnault 79,23, Person 79,20, Hess 80,43, Bunsen 80,025. Далее измерения производили А. W. Smith (1903) и Богоявленский (1904). Первый находит  $q = 334,21$  джуля = = 79,896 средн. калории (между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ ) = 80 минимум калорий ( $37^\circ$ ). Богоявленский находит  $q = 79,61$  (15°-калории) со среднею ошибкою в 0,06 кал. Behn (1905) дает число 79,7; Dickinson, Osborne и Harper находят 79,63. Leduc (1916) подверг все работы критическому разбору; он находит  $q = 79,6$  (15°-кал.).

Bernini (1905) нашел для калия  $q = 13,61$  и для натрия  $q = 17,75$ .

Eucken (1916) определил  $q$  для затвердевших газов:

<i>Ar</i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>N<sub>2</sub></i>	<i>CO</i>
$q = 267,9$	167,4	168,7	224,1.

Estreicher и Staniewski (1912) нашли для твердого хлора  $q = 22,96$  кал.

На стр. 471 было уже сказано, что для аморфных тел, размягчающихся до достижения точки плавления, при чем их теплоемкость быстро возрастает с температурою, понятие о скрытой теплоте плавления представляется, вообще, неопределенным.

Обращаемся к интересному вопросу о влиянии давления на скрытую теплоту плавления. Формула (15) стр. 485 дает

$$\frac{\partial q}{\partial t} = c - C + \frac{q}{T} \dots \dots \dots (31)$$

Она показывает, что скрытая теплота  $q$  плавления или затвердевания зависит от температуры  $t$ , при которой происходит переход вещества из одного состояния в другое. При этом предполагается, что плавление и затвердевание происходят при одной температуре  $t$ , соответствующей внешнему давлению  $p$ . Воспользуемся формулою (31), чтобы вычислить  $\frac{\partial q}{\partial t}$  для воды и льда. В § 8 мы нашли для воды  $c = 0,945$ , для льда  $C = 0,631$ ; полагая далее  $q = 80$  и  $T = 273$ , получаем

$$\frac{\partial q}{\partial t} = 0,945 - 0,631 + \frac{80}{273} = 0,607 \dots \dots \dots (32)$$

Итак, если температура плавления льда вследствие увеличения внешнего давления понижается на  $1^\circ$ , то скрытая теплота плавления уменьшается на 0,607 калорий.

На стр. 492 мы привели точки плавления  $t$  и изменения  $\Delta v$  объема различных веществ при плавлении под большим давлением по наблюдениям Bridgmann'a. Этот ученый измерил также и соответствующие скрытые теплоты  $q$ , которые мы теперь приведем; они выражены в килогр.-метрах на 1 грамм вещества.

Бромформ.

$p =$	1	1000	4000	7000	10000	11000
$q =$	4,477	4,699	5,097	5,267	5,118	5,047

При  $p = 7000$  кгр. на кв. см. величина  $q$  максимальная.

$SiCl_4.$	$p =$	2000	4000	8000	11000
	$q =$	5,23	5,28	5,97	6,67
$C_6H_5Cl.$	$p =$	2000	4000	8000	12000
	$q =$	9,58	10,22	11,10	11,42
$C_6H_5Br.$	$p =$	1000	4000	8000	12000
	$q =$	7,010	7,615	7,868	8,389
Висмут.	$p =$	1	4000	8000	12000
	$q =$	5,49	4,98	4,44	3,88
Натрий.	$p =$	1	4000	8000	12000
	$q =$	11,80	11,69	12,21	12,07

Для ртути Bridgman (1911) находит  $q = 2,72$  кал. при  $t = -40^\circ$  (давление нормальное) и  $q = 3,14$  кал. при  $+20^\circ$  и давлении в 12000 кгр. на кв. см.

§ 10. Скрытая теплота аллотропических или полиморфных превращений; влияние давления на температуру превращения. Некоторые вещества претерпевают при определенной температуре изменение, превращаясь, без изменения химического состава, в другую форму. Для элементов такое изменение называется аллотропическим (т. I); в общем случае говорят о полиморфных превращениях (т. I). При температуре превращения обе формы могут существовать рядом; ниже этой температуры мы имеем одну, выше — другую форму. Превращение происходит с поглощением определенного количества  $q$  теплоты, которое можно назвать скрытую теплотой превращения. Весь ход рассуждений, который привел нас к формулам (14), (15) и (16) стр. 485, очевидно приложим и здесь, а потому должна быть и здесь приложима формула

$$dt = \frac{AT}{q} (\sigma - s) dp \dots \dots \dots (33)$$

которая и есть формула (16) стр. 485. Здесь  $\sigma$  и  $s$  удельные объемы двух форм, при чем  $\sigma$  относится к веществу, образуемому при повышении температуры с поглощением количества теплоты  $q$ . Формула (33) определяет изменение температуры  $t$  превращения в зависимости от изменения

давления  $p$ . Принимая  $dp$  равным одной атмосфере мы получаем соответственное изменение  $\theta$  температуры превращения см. (21) стр. 488.

$$\theta = 10333 \frac{AT(\sigma - s)}{\rho} \dots \dots \dots (34)$$

Формула (34) была проверена для различных веществ.

Серя превращается при  $95^{\circ},6$  и давлении в 1 атм. из ромбической формы в моноклиномерную, при чем поглощаются  $\rho = 2,52$  больш. кал.; при этом изменение объема одного килограмма вещества равно  $\sigma - s = 0,0000126$  куб. метра,  $T = 273 + 95,6 = 368,6$ . Это дает

$$\theta = 0^{\circ},045.$$

Reicher нашел путем опыта повышение температуры превращения серы, при увеличении внешнего давления на 1 атм., равным  $\theta = 0^{\circ},05$ .

Tammann находит температуру превращения при давлении в 1 атм. равную  $94,6^{\circ}$ .

Другой пример представляет азотноаммиачная соль, известная в четырех формах. Bellati и Romanesi определили  $t$  и  $\rho$  для всех трех, и  $\sigma - s$  для двух превращений. Вот найденные ими числа:

	$t$	$\rho$	$\sigma - s$
Первое превращение. . . . .	$31^{\circ}$	5,02	+ 0,00001964
Второе „ . . . . .	$82^{\circ},5$	5,33	— 0,00000854
Третье „ . . . . .	$124^{\circ}$	11,86	—

По новейшим исследованиям три превращения происходят при температурах: ромбическая при  $32,4^{\circ}$  в моноклин., при  $82,8^{\circ}$  в тетрагон., при  $125,6^{\circ}$  в правильную.

Lusanna исследовал влияние давления на температуры  $t$  превращений и нашел следующие числа, вполне согласные с вычисленными для первых двух превращений.

Давление	Первое превращение		Второе превращение		Третье превращ.
	$\Delta t$		$\Delta t$		
	набл.	вычисл.	набл.	вычисл.	набл.
100 атмосфер.	+ 2 <sup>o</sup> ,98	+ 2 <sup>o</sup> ,94	— 1 <sup>o</sup> ,47	— 1 <sup>o</sup> ,40	+ 1 <sup>o</sup> ,18
200 „	+ 5,95	+ 5,88	— 2,82	— 2,80	+ 2,33
250 „	+ 7,35	+ 7,35	— 3,56	— 3,55	+ 3,07

Согласие весьма хорошее.

Tammann показал, что первые две кривые превращения пересекаются при  $p = 930$  кгр. на кв. см. и при температуре  $64,16^{\circ}$ . При этом давлении и этой температуре могут одновременно и рядом существовать три формы азотноаммиачной соли.

O. Lehmann и Wallerant (1906) сделали замечательное открытие: ромбическая разновидность при  $-16^{\circ}$  переходит вновь в квадратную; при этом превращении  $\sigma - s < 0$ , где  $\sigma$  относится к ромбической,  $s$  — к

новой квадратной разновидности. Behn (1908) изучил обе квадратные разновидности; как и Wallerant, он не нашел никакого заметного различия в кристаллографическом отношении между обеими квадратными разновидностями.

Третий пример представляет иодистая ртуть, для которой  $t = 127^\circ$ ,  $\rho = 1,15$  (по Schwartz'y) и  $\sigma - s = 0,000003$  (по Rodwell'y); опыты Lusanna над этим веществом дали результаты, мало согласные с формулою (32).

Иодистое серебро переходит при  $145^\circ$  из гексагональной светло-желтой формы в красновато-желтую правильной системы, при чем  $\Delta v < 0$  и  $\rho = 6,8$ ; по другим наблюдениям  $\rho = 6,25$ . С повышением давления температура плавления должна понижаться. Tammann проследил ее до  $110^\circ,31$  при  $p = 2237$  кгр. на кв. см.

Tammann показал, что полиморфизм есть весьма распространенное явление и он открыл его во многих веществах, напр., в феноле, подиоме метилена (4 формы), твердой  $CO_2$  (две формы при  $p > 2800$  кгр. и  $t = -7^\circ,5$ ) и т. д.

Наибольший интерес представляют исследования Tammann'a над льдом. Он нашел, что кроме обыкновенного льда (лед I) существуют еще две модификации, которые он называет лед II и лед III.

Температура плавления льда I понижается до  $-22^\circ$ , когда давление растет до  $p = 2200$  кгр. на 1 кв. см. Здесь при увеличении давления образуется лед III, который плотнее воды ( $\Delta V > 0$ ), вследствие чего температура плавления льда III с увеличением давления растет. Tammann проследил кривую плавления льда III до  $t = -17,3^\circ$  и  $p = 3605$  кгр. Экстраполирование приводит к тому результату, что при  $p = 5040$  кгр. и  $t = -15,8^\circ$  имеется  $\Delta v = 0$ ; при дальнейшем увеличении давления  $p$  температура  $t$  должна опять понижаться.

Лед II получается, если лед I при  $-80^\circ$  подвергать давлению около  $2600 - 2900$  кгр. При  $t = -22,4^\circ$  и  $p = 2230$  могут одновременно существовать лед I и лед II.

В 1909 году Tammann'у удалось получить при нормальном атмосферном давлении лед III, при не очень низких температурах, устойчивый лишь при весьма больших давлениях. Tammann охлаждал снегом углекислоты 5,5 куб. см. воды, находившейся под давлением в 3060 кгр. При  $-26^\circ$  получался лед III, который охлаждался в жидком воздухе до  $-180^\circ$ , при чем давление падало до 2780 кгр. После этого давление уменьшалось до 130 кгр., при чем лед III не переходил в обычный лед I. Это превращение совершалось лишь при температуре между  $-60^\circ$  и  $-40^\circ$ , при чем давление возросло до 410 кгр. Дальнейшие опыты показали, что при температурах ниже  $-120^\circ$  лед III при давлении в 100 кгр. некоторое время держится и, наконец, удалось получить лед III и под обычным атмосферным давлением. С этой целью сосуд, в котором получался при температуре жидкого воздуха и под высоким давлением лед III, чрезвычайно быстро (в 80 сек.) открывался и лед III погружался в жидкий воздух, в котором он тотчас тонул, тогда как лед I плавает на жидком воздухе. Кусок льда III был вынут из жидкого воздуха и поло-

жен на стол. Он тотчас начал разбухать и распался в белый порошок, ка-  
жущийся объем которого в 4—8 раз превосходил объем твердого льда III.

В 1903 г. Tammann и Sahmen построили самопишущий дилато-  
граф, чертящий кривую изменения объема тела при изменении его темпера-  
туры под постоянным давлением (изобрау). Внезапное изменение объема  
указывает на существование полиморфного превращения. Этим прибором  
были открыты превращения для  $Na_4P_2O_7$  (при  $390^\circ$  и  $520^\circ$ ), кварца ( $570^\circ$ )  
 $K_2CO_3$  ( $400^\circ$ ),  $NaSO_4$  ( $200^\circ$ ), плавикового шпата ( $300^\circ$ ) и т. д. Конечно воз-  
можны превращения и без изменения объема ( $\Delta v = 0$ ), с изменением, од-  
нако, напр., запаса энергии ( $q$  не равно нулю).

Bridgman (1915) нашел подобным способом большое число новых  
полиморфных превращений различных веществ.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 2.

Tammann. Wied. Ann. 62 p. 280, 1897; 66 p. 473, 1898; 68 p. 533, 1899; (4) 1 p. 275,  
1900; 2 p. 1, 1900; 3 p. 161, 1900; 7 p. 198, 1902; Phys. Chem. 21 p. 17, 1896; 23 p. 326,  
1897; 25 p. 441, 1898; 28 p. 17, 1899; 29 p. 51, 1899; Ж. Р. Ф.-Х. О. 34 стр. 67—153,  
1902 (обзор); книга: Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. См. Weinberg. Rapp.  
prés. au Congrès int. de phys. I p. 449, 1900.

Baeyer. Chem. Ber. 10 p. 1286, 1877.

Жуков и Курбатов. Ж. Р. Ф.-Х. О. 39, отд. хим. p. 1054, 1907.

Saint Claire Deville. Ann. chim. et phys. (3) 46 p. 182, 1856.

Gaudin. C. R. 12 p. 947, 1841; 26 p. 94, 1848.

Depretz. C. R. 28 и 29, 1849.

Moissan. C. R. 1893—1898; Ann. phys. et chim. (7) 4 p. 136, 1895.

Wilhelm. Bull. Bur. of Stand. 13 p. 655, 1916.

Kanolt. Bull. Bur. of Stand. 10 p. 1, 295, 1914; Ztschr. f. anorg. Chem. 35 p. 1, 1914.

Burgess и Wartenberg. Bull. Bur. of Stand. 10 p. 79, 1914.

Ruff, Seiferheld u. Suda. Ztschr. f. anorg. Chem. 82 p. 373, 1913.

Forsythe. Astrophys. J. 34 p. 353, 1911.

Watts и Mendenhall. Phys. Rev. 33 p. 65, 1911.

Pirani u. R. Meyer. Verh. d. d. phys. Ges. 1912, p. 426.

La Rosa. Wied. Ann. (4) 34 p. 95, 1911; 36 p. 841, 1911.

Warburg. Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 2.

Burgess. Phys. Ztschr. 1913, p. 156.

Langmuir. Phys. Rév. (2) 6 p. 138, 1915.

Luckay. Phys. Rév. (2) 9 p. 129, 1917.

Плотников. Изв. Акад. Наук. 1917, p. 883.

Lummer. Die Verflüssigung der Kohle. Braunschweig 1914.

### К § 3.

Van Aubel. Journ. de phys. (3) 7 p. 223, 1898; C. R. 132 p. 1266, 1901.

Курнаков. Ж. Р. Ф.-Х. О. 31 p. 927, 1899; Ztschr. f. anorg. Chem. 23 p. 439, 1890.

Курнаков и Пушкин. Ж. Р. Ф.-Х. О. 33 p. 565, 588, 1901; Ztschr. f. anorg. Chem. 30  
p. 86, 109, 1902.

Heycock и Neville. Phil. Trans. 194 p. 201, 1900 (*Au — Al*); Proc. R. Soc. 68 p. 1901  
(*Cu — Sn*).

Kapp. Wied. Ann. (4) 6 p. 754, 1901.

Boudouard. C. R. 133 p. 1003, 1901; 134 p. 1431, 1902; 135 p. 794, 1902; 136 p. 1327,  
1903; Bull. Soc. chim. 27/28 p. 5, 45, 1901; 29/30 p. 629, 1903.

- Pélabon*. C. R. 137 p. 648, 920, 1903.  
*Бахметьев и Вожаров*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 25 p. 237, 1893.  
*Spring* (смесь солей). Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 536, 1888.  
*Спозожников, Гельвиц и Рдуловский*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 p. 1073, 1903.  
*Van Laar*. Vorls. K. Akad. v. Wetensch. 1902—1903 p. 478, 576; 1903, p. 169.  
*Vakhuis Roozeboom*. Ztschr. f. phys. Chem. 30 p. 385, 1899.  
*Татманн и его ученики*. Около 80 работ в Ztschr. f. anorg. Chem. 1904—1915.  
*Курнаков и его ученики*. Много работ в Ж. Р. Ф.-Х. О. и в Ztschr. f. anorg. Chem.  
*Tatmann*. (Обзор.) Phys. Ztschr. 10 p. 519, 1909.

## R § 4.

- Татманн* см. § 2.  
*Бородовский*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 35 p. 128, 1883; Ztschr. f. phys. Chem. 43 p. 75, 1903.  
*Богоявленский*. Ztschr. f. phys. Chem. 27 p. 585, 1898.  
*Бахметьев*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 32 p. 218, 1900; Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 10  
 Nr. 7, 1900.

## R § 5.

- Zakrewski*. Wied. Ann. 47 p. 155, 1892.  
*Nichols*. Phys. Rev. 8 p. 21, 1899.  
*Barnes*. Phys. Rev. 13 p. 55, 1901; Phys. Ztschr. 3 p. 81, 1901—1902.  
*Vincent*. Phys. Rev. 15 p. 129, 1902.  
*Grunmach*. Phys. Ztschr. 3 p. 134, 1901—1902.  
*Г-жа Соболева*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 34 p. 714, 1902; Ztschr. f. phys. Chem. 42 p. 75, 1902.  
*Heydweiller*. Wied. Ann. 61 p. 526, 1897.

## R § 7.

- J. Thomson*. Phil. Trans. Edinb. 16, 1845; Phil. Mag. (3) 37, 1850.  
*W. Thomson*. Phil. Mag. (3) 37, 1850; Ann. chim. et phys. (3) 35 p. 381, 1852.  
*Clausius*. Pogg. Ann. 81 p. 168, 1850; Abhandlungen 1 p. 92.  
*Dewar*. Proc. R. Soc. 30 p. 533, 1880.  
*Amagat*. C. R. 117 p. 507, 1893.  
*Mousson*. Pogg. Ann. 105 p. 161, 1858; Ann. chim. et phys. (3) 56 p. 252, 1859.  
*Bottomley*. Pogg. Ann. 148 p. 192, 1873.  
*Hess*. Wied. Ann. (4) 36 p. 449, 1911.  
*Bunsen*. Pogg. Ann. 81 p. 562, 1850.  
*Hopkins*. Athenaeum 1854, p. 1207; Dingler's Journ. 134 p. 314, 1854.  
*Batelli*. Journ. de phys. (2) 6 p. 90, 1887; Atti del. R. Inst. Veneto (3) 3, 1886.  
*Damien*. C. R. 107 p. 1159, 1889; 112 p. 785, 1891.  
*Amagat*. C. R. 105 p. 165, 1887.  
*De Visser*. Diss. Utrecht 1892; Ztschr. f. phys. Chem. 9, 767, 1872; Rec. des Trav. chim.  
 de Pays-Bas. 12 p. 154, 1893; Beibl. 18 p. 445, 1894.  
*Demeriac*. C. R. 122 p. 1117, 1896; 124 p. 75, 1897; Journ. de phys. (3) 6 p. 126, 1897.  
*Barus*. Sill. Journ. (3) 42 p. 125, 1891.  
*Heydweiller*. Wied. Ann. 64 p. 725, 1898.  
*Ferche*. Wied. Ann. 44 p. 265, 1891.  
*Brillouin*. Ann. chim. et phys. (7) 13 p. 264, 1898.  
*Mack*. C. R. 127 p. 361, 1898.  
*Вышеславцев*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 34 p. 41, 1902.  
*Lampa*. Wien. Ber. 111 p. 316, 1902.  
*Bridgmann*. Phys. Rev. (2) 3 p. 126, 153, 1912; 6 p. 1, 94, 1915.

## R § 9.

- Богоявленский*. Зап. Юрьевск. Общ. Ест. 13 p. 1, 1904.  
*Leduc*. C. R. 142 p. 46, 1906; Journ. de phys. (4) 5 p. 157, 1905.  
*Gutmann*. Journ. phys. Chem. 11 p. 279, 1907.  
*Roth*. Ztschr. f. phys. Chem. 63 p. 441, 1908.



*Behn.* Wied. Ann. (4) 1 p. 272, 1900.

*Tammann.* Wied. Ann. 67 p. 871, 1899.

*A. W. Smith.* Phys. Rev. 17 p. 193, 1903; 16 p. 383, 1903; 17 p. 193, 1903.

*Behn.* Wied. Ann. (4) 16 p. 593, 653, 1905.

*Leduc.* Ann. de phys. (9) 5 p. 5, 1916.

*Dickinson, Osborne и Harper.* Bull. Bur. of Stand. 10 p. 235, 1914.

*Eucken.* Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 15.

*Estreicher и Staniewski.* Bull. de l'Acad. de Cracovie 1912, p. 834.

#### К § 10.

*Reicher.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 221, 1888.

*Bellati e Romanesi.* Atti del R. Inst. Veneto 1885.

*Lussanna.* Nuovo Cimento (4) 1 p. 97, 1895.

*Tammann u. Sahmen.* Wied. Ann. (4) 10 p. 879, 1903

*Tammann.* W. A. 67 p. 871, 1899; 68 p. 640, 1899; см. также к § 2.

## ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ.

### Переход из жидкого и твердого состояний в газообразное и обратно.

**§ 1. Испарение и ожижение.** Всякая жидкость, имеющая свободную поверхность, т. е. такую, вдоль которой она не соприкасается с твердым телом или с другою жидкостью, непрерывно испаряется на этой поверхности. В т. I уже было указано, каким образом мы должны себе представлять механизм испарения, исходя из кинетической теории строения вещества. Частицы жидкости, принадлежащие ее поверхностному слою и одаренные в данный момент большою скоростью по направлению, составляющему достаточно большой угол с самою поверхностью, вылетают из сферы влияния соседних частиц, а следовательно и из самой жидкости. Совокупность частиц, вылетевших из жидкости, составляет газообразное тело, называемое паром этой жидкости. В т. I было также указано, что испарение должно сопровождаться понижением температуры жидкости, так как вылетают из нее частицы, обладающие наибольшею скоростью. Часть этой скорости теряется, однако, вследствие противодействия сил сцепления, и потому температура пара всегда равна температуре самой жидкости.

Когда над жидкостью находится пустота, то испарение происходит, по крайней мере в первый момент, с весьма большою скоростью. Когда же над поверхностью жидкости находится какой-либо газ или пар другой жидкости, то многие из частиц, вылетающих из жидкости, встречаются с частицами газа или пара, и отбрасываются ими обратно в жидкость, вследствие чего испарение происходит весьма медленно. Любопытно, что в водороде испарение воды происходит в четыре раза быстрее, чем в воздухе.

Когда над жидкостью находится неограниченное пространство, в котором образующийся пар может в такой мере рассеяться, что плотность пара вблизи жидкости всегда остается малою, то испарение продолжается непрерывно, пока вся жидкость не испарится. Скорость испарения воз-

растает вместе с температурой, что легко объясняется на основании той же кинетической теории строения вещества. С повышением температуры, вероятно, уменьшается действие тех внутренних причин, которые мы называем сцеплением; в то же время возрастает средняя скорость движения частиц, а тем самым для частиц поверхностного слоя жидкости не только облегчается удаление из этого слоя во внешнее пространство, но и уменьшается вероятность обратного движения частицы в жидкость, вследствие удара об идущую ей навстречу частицу газа или пара, наполняющего это пространство.

Когда испарение происходит в замкнутом пространстве, то частицы, выделившиеся из жидкости и образовавшие пар, двигаясь по всевозможным направлениям, ударяются не только в окружающую стенку, но и в поверхность жидкости, в которой они и удерживаются, если попадают в сферу частичного действия. Чем гуще пар над жидкостью, тем больше число частиц, попадающих в данное время обратно в жидкость. Количество жидкости перестанет уменьшаться, и испарение как будто прекратится, когда пар достигнет такой густоты, что число частиц, возвращающихся в данное время в жидкость, делается равным числу частиц, вылетающих в то же время из жидкости. Тогда устанавливается подвижное равновесие (т. I): количество жидкости и пара остаются неизменными. Плотность пара, а след., и его упругость достигли при этом некоторого предельного значения, которое для данной жидкости и при данной температуре не может быть далее увеличено. В этом случае говорят, что пар насыщен. Если над жидкостью сначала находилась пустота, то насыщение достигается в весьма малый промежуток времени. Если же свободное пространство над жидкостью содержит газ, то, как было указано выше, испарение, вообще, происходит медленно и насыщение достигается лишь через продолжительный промежуток времени. С повышением температуры увеличивается скорость испарения, равновесие прекращается и настает вновь, когда упругость пара достигнет нового увеличенного значения. Упругость  $p$  насыщенного пара возрастает с температурой  $t$ . Зависимость  $p$  от  $t$  мы изобразим в виде

$$p = f(t) \quad . . . . . (1)$$

Вид этой функции зависит от рода жидкости.

Marcelin (1915) определил то число  $N$  частиц пара, ударяющихся о поверхность жидкости, из которых одна поглощается. Он нашел для  $N$  следующие числа

	Нитробензол	Нафталин	Иод
40°	15	28	18
50°	7,5	16	10,2
60°	— 4,8	10,8	7
70°	—	7,4	4,8

При низкой температуре все частицы отскакивают, при высокой — все поглощаются.

Зависимость скорости  $v$  испарения от различных обстоятельств была впервые исследована Далтоном, который нашел, что  $v$  пропорционально свободной поверхности  $S$  жидкости, и пропорционально разности между упругостью  $P$  насыщенных паров при температуре испаряющейся жидкости и упругостью  $p$  паров, уже находящихся над жидкостью; кроме того, он нашел, что эта скорость обратно пропорциональна упругости  $H$  постороннего газа (напр., воздуха), находящегося над жидкостью. При  $H = 0$ , т. е. при испарении в пустоту, скорость  $v$  беспредельно велика. Все сказанное дает нам формулу

$$v = \frac{CS}{H}(P - p) \dots \dots \dots (1, a)$$

где  $C$  постоянный множитель. Однако, эти законы не могут считаться точными. Уже Dalton нашел, что число  $C$  зависит от скорости движения газа, т. е., напр., от скорости ветра. Laval нашел, что  $v$  обратно пропорционально  $H^n$ , где  $n$  зависит от рода жидкости и от окружающего газа. Так, напр., в воздухе  $n = 1,18$  для воды,  $n = 1,08$  для алкоголя,  $n = 0,66$  для бензина и  $n = 0,61$  для эфира; в водороде  $n = 0,78$  для воды, алкоголя и бензина, и  $n = 0,49$  для эфира. Далее Stefan показал, что скорость испарения находится в зависимости от формы и размеров свободной поверхности жидкости и в некоторых случаях от формы сосуда. Испарение происходит в средних частях поверхности иначе, чем вдоль ее края. Весьма интересные теоретические исследования привели Stefan'a к неожиданному результату, что количество пара, образующегося в данное время, во многих случаях пропорционально не самой величине поверхности жидкости, как обыкновенно полагают, но ее линейным размерам. Если, напр., поверхность представляет круг, то скорость испарения пропорциональна диаметру, а не площади круга. Winkelmann, Срезневский, Vaillant (1911), Nesta Thomas и Ferguson (1917), Jeffers (1918) и др. занимались опытною проверкой этого закона. Vaillant нашел, что при весьма малом круге закон Stefan'a дает слишком малые, а при большом круге — слишком большие числа. Nesta Thomas и Ferguson (1917) произвели весьма обширное исследование. Для массы  $E$  воды, испаряющейся в одну секунду, они находят формулу вида

$$E = Ka^n,$$

где  $a$  радиус круглой поверхности. Величины  $K$  и  $n$  зависят от расстояния  $d$  между поверхностью жидкости и краем сосуда, при чем  $K$  меняется от 0,0307 до 0,0049, а  $n$  от 1,43 до 1,97. При  $d = 0,5$  см. опыты в закрытой комнате дали  $n = 1,52$ ; в обширном помещении получилось  $n = 1,58$ ; на свободном воздухе оказалось  $n = 1,67$ . Эмпирически  $K$  и  $n$  определяются формулами  $K = 0,005 + 0,025 e^{-2d}$  и  $n = 2,0 = 0,60 e^{-d}$ . Никогда не получается  $n = 1$  (закон Stefan'a).

Далее, Stefan исследовал вопрос о скорости испарения жидкостей, помещенных в вертикальных трубках, в которых над самою поверхностью жидкости образуется слой насыщенного пара медленно диффундирую-

щего к верхнему отверстию трубки, над которым плотность пара, рассеивающегося во внешнем пространстве, может приниматься равной нулю. Stefan показал, что при этих условиях скорость испарения обратно пропорциональна расстоянию уровня жидкости от верхнего конца трубки.

При испарении весовой единицы жидкости расходуется некоторое количество  $q$  теплоты на внутреннюю работу раз'единения частиц и на внешнюю работу расширения, которая должна быть совершена, когда испарение происходит не в пустоту, так как удельный объем пара всегда больше удельного объема жидкости. Теплота  $q$  называется скрытой теплотой испарения. Она зависит от рода жидкости и, для данной жидкости, от температуры  $t$ , при которой происходит испарение; мы введем обозначение

$$q = \varphi(t) \dots \dots \dots (2)$$

Если насыщенный пар подвергать охлаждению или изотермическому сжатию, то часть пара переходит в жидкое состояние, при чем выделяется скрытая теплота ожжжения, равная скрытой теплоте испарения. Пар, весьма далекий от насыщения, обладает всеми свойствами газов, т. е. он довольно точно следует законам Бойля-Мариотта и Гей-Люссака, и внутренняя работа в нем весьма мала. По мере приближения к насыщению, свойства пара все более удаляются от свойств идеальных газов. Отсюда легко придти к предположению, что все вещества, которые нам известны в газообразном состоянии, суть пары жидкостей, далекие от насыщения, и, действительно, в настоящее время удалось все газы превратить в жидкое состояние. Таким образом, как бы исчезает разница между паром и газом. Мы, однако, продолжаем называть газом вещество, свойства которого не очень отличаются от свойств, которые мы приписывали идеальным газам, сохраняя название пара для вещества, уже близкого к насыщению, а след., и к жидкому состоянию. Такое различие, понятно, весьма неопределенно и представляется мало научным. Однако, оно довольно удобно и сохранилось на практике.

Более научное разграничение пара от газа могло бы быть получено, если обратиться к явлениям, зависящим от критической температуры, о которой уже было упомянуто в т. I и которая ниже будет рассмотрена подробно. Мы видели, что при температуре, которая выше критической, газ ни при каких давлениях не сгущается в жидкость, и что, следовательно, охлаждение ниже критической температуры есть условие возможности ожжжения газа. Мы могли бы поэтому называть вещество газом, если его температура выше, паром — если она ниже критической. Но это на практике неудобно, ибо заставило бы нас  $CO_2$  называть газом при  $32^\circ$  и паром при  $31^\circ$ , так как его критическая температура находится при  $31^\circ$ .

Свойства газов, а след., и паров, находящихся далеко от насыщения, были нами рассмотрены в отделе четвертом (т. I). В настоящей главе мы рассмотрим явление перехода вещества из жидкого в парообразное состояние и обратно. Следующие главы будут посвящены свойствам паров, насыщенных и не насыщенных; в последнем случае предполагаем,

что свойства пара далеки от свойств идеальных газов, т. е., что пар находится не очень далеко от насыщения.

§ 2. Кипение. Если к жидкости притекает больше тепла, чем необходимо, чтобы поддержать испарение, происходящее у ее свободной поверхности, то температура жидкости поднимается и испарение увеличивается, происходя сначала только у поверхности жидкости. При некоторой определенной температуре начинается, однако, образование пузырьков пара около стенок сосуда, в котором жидкость помещена, а также внутри жидкости. Эти пузырьки поднимаются в жидкости и лопаются на ее поверхности, при чем содержащийся в них пар освобождается. Поверхность жидкости сильно волнуется, и внутри жидкости происходят более или менее бурные и неправильные движения. Это явление называется кипением жидкости и мы примем за его характеристику именно появление пузырьков пара ниже уровня жидкости. Когда началось кипение, то вся теплота, притекающая извне к жидкости, тратится на парообразование. Температура, которую мы назовем точкою кипения, остается постоянною во все время кипения. Ей соответствует некоторое значение величины  $q$ , которое мы назовем скрытою теплотою кипения.

Температура кипения  $t$  зависит от давления  $p$ , под которым жидкость находится, ибо кипение происходит тогда, когда упругость пара, заключающегося в пузырьках внутри жидкости, немного превышает внешнее давление  $p$ . Иногда говорят, что точка кипения жидкости есть та температура, при которой упругость насыщенного пара жидкости равняется внешнему давлению. Однако, это определение не вполне точно, ибо не только внутри жидкости и в пузырьках, но и около самой поверхности упругость пара должна быть немного больше внешнего давления; в противном случае этот пар не стал бы подниматься, перемещаясь от мест большего к местам меньшего давления. Говоря об устройстве приборов, служащих для определения или проверки верхней постоянной точки на шкале термометров, мы указали (стр. 28) на необходимость прибавить к этим приборам особый манометр для определения разности между барометрическим давлением и упругостью пара.

При изменении внешнего давления  $p$  меняется точка кипения в весьма широких размерах, и в этом заключается важное, хотя и лишь количественное различие между плавлением и кипением. Под колоколом воздушного насоса вода закипает при температурах, близких к  $0^\circ$ ; в замкнутом пространстве, находясь под давлением собственных паров, вода кипит при температуре, которая может быть значительно выше  $100^\circ$ ; в котле Парин'а, известном из элементарного курса физики, легко получают температуры до  $130^\circ$ . Когда внешнее давление, которое может быть произведено и выше лежащими слоями жидкости, уменьшается, то внезапное сильное кипение может принять характер взрыва. На этом основано объяснение происхождения гейзеров в Исландии и др. местах, данное Вунсен'ом и Тундаль'ем; последний построил прибор, воспроизводящий явления, наблюдаемые в гейзерах.

Мы обозначили через  $p = f(t)$  зависимость упругости насыщенного пара от температуры; получающееся отсюда выражение вида

$$t = F(p) \dots \dots \dots (3)$$

определяет зависимость температуры кипения  $t$  от внешнего давления.

Для определения точек кипения жидкостей служат приборы, более или менее подобные прибору, изображенному на рис. 8 стр. 28, и служащему для определения или проверки верхней постоянной точки ( $100^\circ$ ) на шкале термометра. Различные сюда относящиеся приборы построили Maine, Pawlewski, Handl и Příbram, Garnelley и Williams,

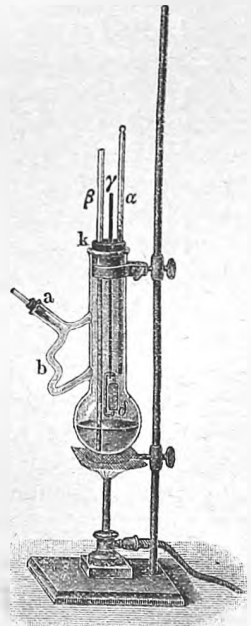
Рис. 136.



Jones и др. Резервуар термометра во всех этих приборах помещается над жидкостью, т. е. в парах, которые, поднявшись по внутренней трубке, сверху открытой, опускаются затем вниз в пространстве между этой и наружной трубкой. Впрочем, Kahlbaum видоизменил устройство прибора, заставляя пары подниматься по наружному пространству и опускаться по внутреннему, содержащему резервуар термометра и соединенному с холодильником. Главная часть этого прибора изображена на рис. 136. В последней главе мы возвратимся к вопросу об определении точек кипения жидкостей.

Большой интерес представляет определение плотности и молекулярного объема жидкости при температуре кипения. Для этой цели служит прибор, изображенный на рис. 137. Испытуемая жидкость помещается в колбе, и ею же наполняется

Рис. 137.



пикнометр  $\delta$ , который подвешивается на проволоке  $\gamma$  внутри колбы;  $\alpha$  термометр,  $\beta$  капиллярная трубка, через которую вдувается слабая струя воздуха, если жидкость кипит неправильно, т. е. толчками (см. ниже). Трубка  $a$  ведет к холодильнику; трубка  $b$  служит для того, чтобы стгутившаяся холодная жидкость не попадала на термометр. Зная вес, емкость и коэффициент расширения пикнометра и взвесив его вместе с жидкостью, которая в нем остается после продолжительного его пребывания в парах той же жидкости, мы легко определим плотность  $d$  жидкости при температуре кипения; ее молекулярный объем  $v$  при той же температуре найдем по формуле  $v = m : d$ , где  $m$  ее молекулярный вес.

Говоря о точке кипения жидкости, имеют в виду ту температуру  $t$ , при которой жидкость кипит, находясь под нормальным давлением в 760 мм. Так как во время опыта барометрическое давление, вообще

говоря, будет отличаться от нормального, то для получения сравнимых между собою результатов, необходимо ввести поправку, переходя от наблюдаемого  $t$  к тому, которое соответствует нормальному давлению. Мы увидим ниже, как следует вводить эту поправку.

Точка кипения жидкостей зависит от материала того сосуда, в котором кипение совершается, и от степени его чистоты. Важную роль при кипении играет воздух или иной газ, растворенный в жидкости или находящийся внутри жидкости или у стенок сосуда, хотя бы и в самом ничтожном количестве.

Открытие влияния сосуда на точку кипения обыкновенно приписывается Gay-Lussac'у (1817); однако об этом влиянии, повидимому, было известно уже в XVIII столетии, так как в 1777 г. появился доклад членов Royal Society в Лондоне, рекомендовавший помещать шарик термометра не в кипящей жидкости, но в ее парах. На влияние сосуда указал также Acharд в 1784 г. Gay-Lussac нашел, что точка кипения воды в стеклянном сосуде выше, чем в металлических; этот результат подтвердили Munke и Rudberg. Позже Marcet тщательно изучил это явление. Он нашел, что точка кипения данной жидкости находится тем выше, чем лучше жидкость смачивает стенки сосуда, т. е. чем больше сцепления между частицами жидкости и частицами вещества, из которого состоит внутренний поверхностный слой стенок сосуда. В стеклянном сосуде, тщательно вычищенном серной кислотой и затем промытом водою, получается точка кипения воды на  $6^{\circ}$  выше, чем в сосуде металлическом. Подобный же результат нашел Marcet и для других жидкостей.

Влияние растворенного воздуха на точку кипения воды было открыто De Luc'ом (1772), который высказал мнение, что пузырьки пара образуются внутри жидкости при ее кипении вокруг мельчайших пузырьков воздуха, служащих как бы ядром, около которого путем внутреннего испарения возникают пузырьки пара. Он нашел, что вода, из которой воздух удален продолжительным кипячением, может быть нагрета в трубке до  $130^{\circ}$ , без того, чтобы она начала кипеть. Этим вопросом занимались Donny, Dufour, Gernez, Krebs, Grove и др. Donny показал, что чистая вода в стеклянном, тщательно вычищенном сосуде закипает лишь при  $137^{\circ}$ , при чем происходит как бы взрыв перегретой массы. Dufour наблюдал кипение нагретой воды под колоколом воздушного насоса, после того, как весь воздух был из нее изгнан. Оказалось, что температура кипения иногда на  $20^{\circ}$  и более превышала ту, которую следовало ожидать соответственно имевшемуся давлению. Krebs'у удалось нагреть воду, весьма тщательно освобожденную от воздуха, почти до  $200^{\circ}$ , не вызывая кипения, а Grove даже высказал мысль, что абсолютно чистая вода вовсе не может быть доведена до кипения.

Малейший пузырек воздуха, введенный в перегретую воду, немедленно вызывает сильное кипение, при чем все пузырьки пара образуются один за другим, в том месте, где находится пузырек воздуха, который сам при этом, хотя и весьма медленно, уменьшается; повидимому каждый пузырек пара увлекает с собою некоторое количество воздуха. Gernez

показал, что 1 куб. мм. воздуха может поддерживать кипение в течение 24 часов, при чем около него или вернее из него образуется до полумиллиона пузырей пара, диаметром в 5 мм. каждый.

Точка кипения воды, повышенная вследствие влияния сосуда или вследствие отсутствия в ней воздуха, немедленно делается нормальной, если в жидкость ввести песок, опилки или, вообще, какое-либо твердое тело, у поверхности которого тотчас же и начинается образование пузырьков пара. Это явление несомненно вызывается тем слоем воздуха, который покрывает поверхность твердых тел (т. I); оно аналогично одному из случаев выделения растворенных газов из жидкостей (т. I). Когда слой воздуха истощится, то тело теряет способность вызывать кипение. Tomlinson показал, что проволока, погруженная в жидкость, близкую к закипанию, вызывает кипение, которое, однако, через некоторое время прекращается; проволока становится недействительной. Проволока, предварительно прокаленная и затем охлажденная в парах самой жидкости, вообще недействительна. Проволока недействительная вновь начинает вызывать кипение, если она некоторое время находилась в воздухе. Впрочем, Tomlinson приписывает главную роль не самому воздуху, а содержащейся в нем пыли. Он находит, что пузырек воздуха, совершенно лишенный пыли, не вызывает кипения.

Итак, температура кипения зависит от сосуда и от содержания воздуха в жидкости. Наблюдения Rudberg'a и Marcet показали, однако, что температура паров кипящей жидкости от указанных обстоятельств не зависит; она вполне определяется родом жидкости и внешним давлением.

Жидкости могут быть перегреты, если они находятся внутри другой жидкости одинаковой с ними плотности. Dufour нашел, что капли воды, плавающие внутри смеси льняного масла с гвоздичным маслом, могут быть нагреты до 178°, не переходя в пары.

До сих пор не удалось открыть простой зависимости между точкою кипения вещества и его химическим составом и строением. Однако, открыты некоторые правильности при сравнении точек кипения различных веществ. Обзор таких правильностей можно найти в диссертации Marckwald'a (1888), в „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ Ostwald'a (2-ое изд. т. I), в словаре Fehling'a (Handwörterbuch, статья Siedepunkt, 1893) и, особенно подробно, в книге Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie I, 3 р. 535—564, 3-е изд., Брауншвейг, 1898 (статья Marckwald'a). Мы укажем немногие из этих правильностей. Наиболее важное упоминание дали Ramsay и Young, которые нашли, что отношение абсолютных температур кипения  $T_1$  и  $T_2$  при различных давлениях  $p_1$  и  $p_2$  есть число одинаковое для веществ химически родственных. Отсюда следует, что если  $\Delta T$  есть изменение абсолютной температуры кипения  $T$ , вызванное изменением давления на 1 мм. вблизи нормального давления в 760 мм., то величина  $\alpha = \frac{\Delta T}{T}$  есть величина одинаковая для родственных веществ. На этом основано правило Craft'a для приведения точки кипения, наблюдаемой при барометрическом давлении  $H$ , к нормальному



давлению. Если наблюдалась точка кипения  $T'$ , то искомая нормальная равна

$$T = T' [1 + \alpha(760 - H)] \dots \dots \dots (4)$$

Величины  $\alpha$  вычислены для многих веществ; вот некоторые примеры:

	$\alpha$		$\alpha$
Вода . . . . .	0,000100	Бензол . . . . .	0,000122
Этиловый алкоголь . . . . .	0,000096	Терпентинное масло . . . . .	0,000131
Анилин . . . . .	0,000113	Нафталин . . . . .	0,000121
Сероуглерод . . . . .	0,000129	Ртуть . . . . .	0,000122

Чтобы для другого вещества определить  $T$  по формуле (4), следует для  $\alpha$  взять значение, соответствующее веществу, которое химически родственно веществу испытываемому.

В гомологических рядах нормальных алкоholes, кислот, сложных эфиров, кетонов и нитрилов замечается довольно правильное повышение точки кипения на 19—21°, при каждой замене атома  $H$  группой  $CH_2$ . Для алдегидов повышение равно 26—27°. Замена атома  $H$  группой  $OH$  вызывает повышение температуры кипения, часто близкое к 100°. Введение первого атома  $Cl$  в метиловую группу вызывает повышение точки кипения приблизительно на 60°. Замена атома  $Cl$  атомом  $Br$  или  $J$  вызывает повышение точки кипения приблизительно на 24° и на 50°. Этими вопросами занимались Корр, Wanklyn, Schorlemmer, Linnemann, Zinke и Franchimont, Winkelmann, Longinescu, Plummer (1916) и др.

Вальден (1909) нашел весьма интересное соотношение между абсолютной температурой кипения  $T$  не ассоциированной жидкости и ее капиллярной постоянной  $a^2$  (т. I) при температуре  $T$ . Если  $a^2$  выражено в мм.<sup>2</sup>, то

$$\frac{M a^2}{T} = 1,16 \dots \dots \dots (4, a)$$

где  $M$  молекулярный вес жидкости. Произведение  $M a^2$  Вальден называет молекулярным сцеплением. Для ассоциированных жидкостей дробь (4, a) имеет величину, меньшую 1,16 и при том тем меньшую, чем выше степень ассоциации. Если ввести поверхностное натяжение  $\alpha$  (т. I), выражая его в динах на см., то

$$\alpha = \frac{9,81 a^2 d}{2},$$

где  $d$  плотность жидкости. Обозначим молекулярный объем  $\frac{M}{d}$  через  $V$ ; тогда из (4, a) имеем:

$$\frac{V \alpha}{T} = 5,67 \dots \dots \dots (4, b)$$

Вальден проверил формулы (4, a) и (4, b) для большого числа органических жидкостей и нашел хорошее согласие. В § 4 мы еще раз возвратимся к этим исследованиям Вальдена.

Многими учеными была определена точка кипения серы. Warburg (1906) дает формулу в зависимости от давления  $p$  в мм.:

$$t = 444^{\circ},55 + 0,0908(p - 760) - 0,000047(p - 760)^2.$$

Большой интерес представляют кипение и протекающая совместно с ним дистилляция металлов. Это явление исследовали Kahlbaum (1899—1902), Schuller (1903), Féry (1903), Kraft и Bergfeld (1905), Moissan (1905) и Greenwood. Уже в девяностых годах прошлого века Schuller подверг дистилляции легкоплавкие металлы. Kahlbaum первый подверг дистилляции в пустоте также и тугоплавкие металлы, именно *Li, Sb, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Ta, Pb, Bi, Cu, Ag, Au, Ni, Fe, Cr, Zn* и *Sn*. Он достиг температуры в  $1440^{\circ}$  и показал, что дистилляцией можно выделять из металлических сплавов их составные части. Ему удалось помощью дистилляции выделить медь из никкелевой монеты, содержавшей 25% *Cu*. Féry помощью оптического пирометра определил точки кипения *Cu* и *Zn*.

Большое число исследований было произведено Moissan'ом помощью его электрической печи. Чистый металл или сплав помещался в небольшом тигле и подвергался действию вольтовой дуги, которая образовывалась внутри печи между двумя горизонтальными уголями. Немного выше отверстия тигля помещалась горизонтальная медная труба, через которую с большой быстротой протекала холодная вода. На эту трубу оседали пары кипящего металла. При многих опытах над трубой помещался выступавший из печи стеклянный колокол, в котором конденсировались остатки металлических паров. Таким путем Moissan дистиллировал *Cu, Au, Fe, Mn, Cr, Mo, W, U, Os, Ru, Pt, Pd, Jr, Rh* и сплавы *Au* с *Cu* и *Sn* и *Ag* с *Cu, Pb* и *Sn*. Металлы конденсировались в различных формах, частью кристаллических, частью аморфных. В этих опытах дистилляция происходила при обычном атмосферном давлении и при чрезвычайно высоких температурах, доходивших до  $3500^{\circ}$ . При испарении металлов платиновой группы Moissan употреблял ток в 500 амп. (для *Os* в 700 амп.) и 110 вольт; в течение 5 минут он получал от 9 (*Jr*) до 29 (*Os*) граммов дистиллированного металла. В железной группе по трудности испарения металлы расположились в следующий ряд: *Mn, Ni, Cr, Fe*. Еще труднее достигается испарение *Mo* и *W*; последний испарялся лишь через 20 минут при токе в 700 амп. и 110 вольт, тогда как другие металлы начинали испаряться уже через 5 минут.

Greenwood (1909) произвел первые точные определения температур кипения металлов (помощью пирометра Wanner'a). Он нашел следующие числа:

<i>Al</i>	1800°	<i>Cu</i>	2310°	<i>Mn</i>	1900°
<i>Sb</i>	1440°	<i>Fe</i>	2450°	<i>Ag</i>	1955°
<i>Bi</i>	1420°	<i>Pb</i>	1525°	<i>Sn</i>	2270°
<i>Cr</i>	2200°	<i>Mg</i>	1120°		

Позже Greenwood (1911) дал следующие температуры кипения при различных давлениях:

<i>Cu</i>	100	257 мм.	<i>Ag</i>	103	263 мм.	<i>Pb</i>	1	11,7 атм.
	1980°	2180°		1660°	1780°		1525°	2100°
<i>Bi</i>	1	16,5 атм.	<i>Zn</i>	6,3	21,5			53 атм.
	1420°	2060°		1120°	1280°			1510°

Испарение сплавов двух металлов исследовали Tiede и Fischer (1911), Groves и Turner (1912) и Berry (1913). Из них Tiede и Fischer разделили путем испарения сплав *Pb* и *Sn*. Groves и Turner разделили все сплавы на 5 групп: 1. Обе части нелетучи и сплав не меняется. 2. Летучая часть одна испаряется. 3. Избыток летучей части испаряется и остается химическое соединение. 4. Часть летучей части испаряется, но остаток не соответствует химическому соединению. 5. Оба металла испаряются, при чем отношение их количеств зависит от температуры. Berry еще раньше (1910) нашел, что из сплава *Mn* и *Zn* избыток цинка испаряется и остается  $MnZn_2$  (группа 3-я); сплав  $MnZn_2$  испаряется без изменения состава. Затем он нашел, что из сплава *Cu* + *Cd* при 600° части отделяются (группа 2-ая). Сплав *Cd* + *Mg* относится к 5-ой группе; из сплава эквивалентных частей *Mg* и *Pb* испаряется при 680° почти чистый *Mg*. Burgess и Wartenberg (1916) исследовали испарение платины. До 900° оно незаметно; тоже самое в случае примесей *Ir* (до 3%), *Rh*, *Fe* и *Si*. Выше 900° замечается убыль веса вследствие испарения *Fe*. Платина, содержащая *Rh*, испаряется слабее, содержащая *Ir* — быстрее, чем чистая *Pt*. При 1200° испаряется 0,5 до 1,5 мгр. на кв. см. в один час.

Вопросом о молекулярном объеме  $v$  жидкостей при температурах кипения занимался Корр; данное им правило было уже указано в т. I. Из этого правила, которое говорит, что  $v$  есть аддитивное свойство и может быть вычислено по известному составу вещества, следует, что изомеры должны иметь один и тот же молекулярный объем  $v$  при температурах кипения, хотя эти температуры далеко не одинаковы, как видно из следующей таблички:

	Точка кипения	Молекулярный объем $v$
Уксусная кислота . . . $C_2H_4O_2$	118°,0	63,8
Муравьинокислый этил "	32,5	62,7
Масляная кислота . . . $C_4H_8O_2$	162,5	103,2
Уксуснокислый метил "	77,5	106,2
Бутиловый этил . . . $C_4H_{10}O$	117	101,9
Метилпропиловый эфир "	38,9	105,1

Молекулярные объемы  $v$  нормальных алкоголей увеличиваются приблизительно на 21, а нормальных жирных кислот приблизительно на 22 при

каждой замене атома  $H$  группой  $CH_3$ . Вопросом о молекулярных объемах при температуре кипения занимались еще Buff, Thorpe, Lossen, Horstmann, Schiff, Zahnder и Schroeder.

Вопрос о кипении растворов мы рассмотрим в последней главе этого тома.

**§ 3. Сфероидальное состояние.** Если опустить несколько капель жидкости на горизонтальную поверхность твердого тела, нагретого до температуры, которая значительно выше точки кипения жидкости, то последняя, не закипая, принимает форму, закругленную с боков, а при малых количествах жидкости форму сплюснутого шара или сфероида. В этом случае говорят, что жидкость приняла сфероидальное состояние. Оказывается, что при этом жидкость (вода, ртуть, эфир и т. д.) испаряется довольно медленно. Когда твердое тело охлаждается и достигает некоторой температуры, лежащей, однако еще значительно выше точки кипения жидкости, эта последняя внезапно и со взрывом закипает, при чем часть ее разбрасывается во все стороны. Это явление давно известно; о нем упоминает Eller еще в 1746 г. Первое подробное его исследование произвел Leidenfrost (1756), по имени которого оно иногда и называется. Далее им занимались многие ученые. Наиболее обстоятельное исследование, разрешившее многие спорные вопросы, принадлежит Н. А. Гезехусу (1876). В последнее время занимались этим явлением в особенности Kristensen (1889), Gossart (1895) и Stark (1898).

Спорными являлись вопрос о температуре жидкости, находящейся в сфероидальном состоянии, вопрос о том, соприкасается ли жидкость с нагретой поверхностью и, наконец, вопрос о причинах самого явления. Названными выше учеными были высказываемы самые разноречивые мнения по этим вопросам. Так, напр., некоторые наблюдатели находили температуру водяной капли, находящейся в сфероидальном состоянии, близкой к  $100^\circ$ , между тем как другие (Baudrimont, de Luca) утверждали что она ниже  $50^\circ$  и даже доходит до  $36^\circ$ .

Для решения спорного вопроса о соприкосании сфероидальной капли с поверхностью твердого тела может служить электрический ток, если один электрод соединить с металлическим нагретым телом, другой опустить в жидкость. Buff (1832) полагал, что между каплей и нагретой поверхностью существует прерывчатое соприкосновение, что капля то поднимается, то опускается; между тем Döbereiner еще в 1821 г. утверждал, что соприкосновения вовсе нет.

Buff первый указал на то, что жидкость не смачивает горячей поверхности и потому, подобно каплям ртути на стекле, мраморе и т. под., принимает сфероидальную форму. Самая капля поддерживается упругостью слоя пара, образующегося под нею; вследствие своей дурной теплопроводности этот пар защищает жидкость от непосредственного действия теплоты. Этот пар вырывается по сторонам наружу, вследствие чего вдоль края капли образуются как бы впадины, и нередко вся капля принимает звездообразную форму.

Опыты Н. А. Гезехуса показали, что когда сферонд спокойно лежит на гладкой поверхности твердого тела, то электрический ток, даже при большой электродвижущей силе, не проходит от капли к этому телу. Когда поверхность неровная и сферонд сильно колеблется, то при не очень высоких температурах замечается прохождение тока. Отсюда следует, что сферонд, вообще, не касается горячей поверхности, и что если происходят соприкосновения, то они имеют случайный характер. Далее Н. А. Гезехус нашел, что просвет между сферондом и горячей поверхностью увеличивается с повышением температуры твердого тела. Жидкость несомненно поддерживается паром; ее температура, которая может меняться в довольно широких пределах, вообще говоря, не очень отличается от температуры кипения жидкости.

Stark (1908) включил телефон в цепь электрического тока, в которую была введена сфероидальная капля, как в опытах Н. А. Гезехуса. Он показал, что капля производит быстрые колебания в вертикальном направлении. Далее, Stark, указал, что на нижней стороне капли поверхностное натяжение меньше, чем на верхней. Вследствие этого жидкость на нижней поверхности капли радиально расходится, по бокам поднимается, а на верхней поверхности радиально стремится к центру и во внутрь капли. Таким образом образуется кольцеобразное вихревое движение, которое и может быть непосредственно наблюдаемо. Batdorf (1912) нашел температуру водяной капли между  $91^{\circ},76$  и  $97^{\circ},5$ .

Эфир принимает сфероидальное состояние на поверхности горячей воды. Boutigny поместил жидкий  $SO_2$ , который кипит при  $-10^{\circ}$ , в раскаленный платиновый тигель; несколько капель воды, опущенные в жидкость, немедленно замерзли. Faraday заменил жидкий  $SO_2$  твердым  $CO_2$  и воду — ртутью; таким образом ему удалось заморозить ртуть в раскаленном платиновом тигле.

Сфероидальным состоянием объясняются различные опыты и явления. В нем заключается одна из вероятных причин взрывов паровых котлов. Сюда же относится известный факт, что можно без вреда опустить руку, немного влажную вследствие испарины, или смоченную эфиром, в расплавленный свинец и даже в расплавленную бронзу.

§ 4. Скрытая теплота испарения и кипения. Рассматривая тепловые явления, сопровождающие переход тела из жидкого состояния в газообразное и обратно, приходится отличать несколько различных величин, на которые мы прежде всего и укажем. Скрытую теплоту испарения  $q$  (без всяких прибавлений) мы будем называть количеством теплоты, поглощаемое весовую единицу жидкости при переходе ее в пар, насыщающий пространство. Иногда говорят о скрытой теплоте кипения; но так как кипение в зависимости от внешнего давления может происходить при всякой температуре, то ясно, что эта величина тождественна с  $q$ . Если испаряется грамм-молекула, т. е.  $m$  граммов, где  $m$  молекулярный вес вещества, то поглощается молекулярная скрытая теплота испарения, равная  $m q$ , если  $q$  отнесено к одному грамму. Величина  $q$  распадается на две части  $q_e$  и  $q_i$ ; первая расходуется на внешнюю работу

расширения вещества от удельного объема  $s$  жидкости до удельного объема  $\sigma$  пара; вторая тратится на внутреннюю работу раз'единения частиц или, пользуясь термином Clausius'a, на дисгрегацию вещества. Величину  $q_e$  можно назвать внешнею, а величину  $q_i$  внутреннею скрытою теплотою испарения. Произведения  $m q_e$  и  $m q_i$  представляют те же, но молекулярные величины.

Полною теплотою испарения  $\lambda$  называется количество теплоты, которое потребно, чтобы весовую единицу жидкости нагреть от  $0^\circ$  до данной температуры  $t$ , и при этой температуре превратить в насыщенный пар. Если через  $q$  обозначить количество теплоты, расходуемой при этом на нагревание жидкости, то

$$\lambda = q + q_e = q + q_i + q_e \dots \dots \dots (5)$$

Если  $C$  теплоемкость жидкости при постоянном давлении, то

$$q = \int_0^t C dt \dots \dots \dots (6)$$

Элементарная внешняя работа расширения равна  $p dv$ , где  $p$  давление,  $dv$  приращение объема. Поэтому вся работа при испарении, совершающемся при постоянном давлении  $p$ , равна  $p(\sigma - s)$ ; отсюда следует, что

$$q_e = A p(\sigma - s) \dots \dots \dots (7)$$

где  $A$  термический эквивалент работы. Объем  $s$  жидкости всегда очень мал сравнительно с объемом  $\sigma$  пара, так что последнюю формулу можно также написать в виде

$$q_e = A p \sigma \dots \dots \dots (8)$$

Вставляя (6) и (7) в (5), получаем

$$\lambda = \int_0^t C dt + q_i + A p(\sigma - s) \dots \dots \dots (9)$$

Сумма  $q + q_i$  иногда называется теплотою насыщенного пара; она определяет избыток энергии пара над энергией, которую обладала жидкость при  $0^\circ$ .

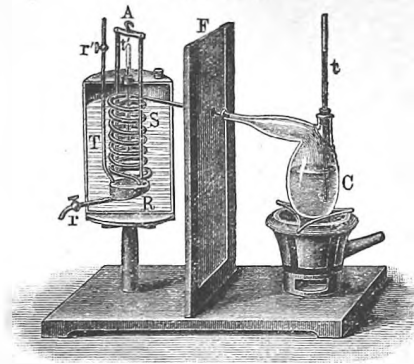
Величины  $q$ ,  $q_e$ ,  $q_i$ ,  $\lambda$  и  $\sigma_i$  суть функции той температуры  $t$ , к которой они отнесены;  $C$  есть функция температуры, меняющейся от  $0^\circ$  до  $t$ ; величиною  $s$  и во всяком случае ее зависимость от  $t$ , как сказано, можно, вообще, пренебречь.

Величина  $q_e$  несомненно сперва растет, когда температура увеличивается. Но при критической температуре  $q_e = 0$ , а потому должна существовать такая температура, при которой  $q_e$  имеет наибольшее значение. На это впервые указал Dieterici (1901). Затем Stefan Meyer и Ritter показали, что абсолютная температура, при которой  $q_e$  максимум, равна 0,7 абсолютной критической температуры.

Переходим к способам определения скрытой теплоты испарения и к результатам этих определений. Первая попытка определения  $q$

для воды принадлежит Black'у; он нашел  $\rho = 445$ . Затем Irvine получил число 430, заставляя пары кипящей воды охлаждаться в калориметре.

Рис. 138.



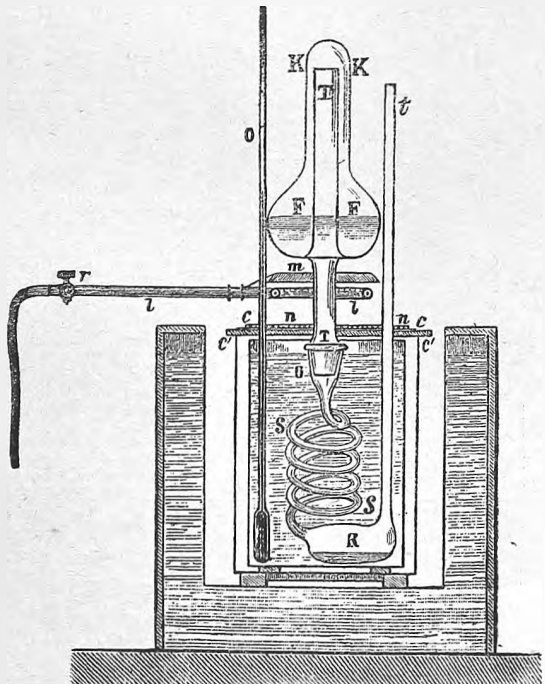
Существуют два главных метода определения  $\rho$ . Во первых, можно пары кипящей жидкости ввести в калориметр, заставляя их охлаждаться в змеевике. Взвешивая образовавшуюся жидкость, определяя количество тепла, полученного калориметром, и вводя необходимые поправки на лучеиспускание, можно найти искомое  $\rho$ . Во вторых, можно ввести в самый калориметр определенное количество испытуемой жидкости и измерить охлаждение калориметра, вызванное испарением жидкости.

Первый способ схематически иллюстрируется прибором, изображенным на рис. 138. Пары жидкости, кипящей в реторте  $C$ , проходят по змеевику  $S$ , окруженному водою калориметра, и, сгустившись, собираются в резервуаре  $R$ ; образовавшаяся жидкость выпускается через кран  $g$  и взвешивается. Трубка  $T$  соединяет реторту и змеевик с наружным воздухом, так что пары образуются и сгущаются под атмосферным давлением;  $t$  и  $t'$  термометры,  $A$  мешалка,  $F$  стенка, ограждающая калориметр от влияния печи. Пусть  $P$  вес образовавшейся жидкости,  $t$  ее температура кипения,  $t_1$  начальная,  $t_2$  окончательная температура калориметра,  $C$  теплоемкость всех частей калориметра вместе с водою,  $c$  теплоемкость испытуемой жидкости. Тогда  $\rho$  получается из равенства

$$P\rho + Pc(t-t_2) = C(t_2-t_1) + R \quad (10),$$

где  $R$  количество теплоты, потерянной калориметром во время опыта вследствие лучеиспускания. К возможным источникам погрешностей относятся передача теплоты от очага к калориметру через паропроводную трубку, и переход частиц жидкости, увеличенных парами, из  $C$  в калориметр. Далее, часть паров может сгуститься,

Рис. 139.



не дойдя до калориметра; необходимо, чтобы образующаяся при этом жидкость стекала обратно в сосуд, в котором происходит кипение. На это обстоятельство обратил особое внимание Brix.

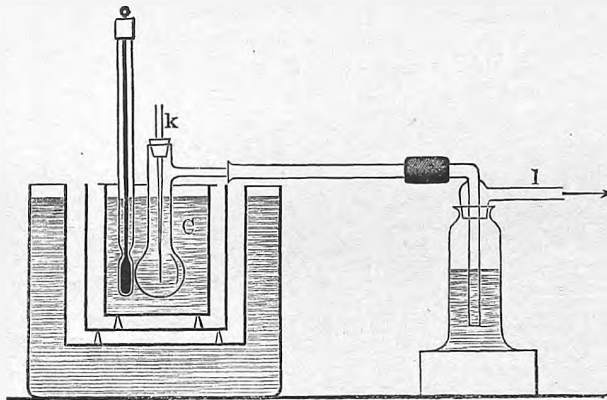
Весьма удобный прибор построил Berthelot; он изображен на рис. 139. Жидкость  $FF$  нагревается кольцевою газовой горелкою  $l$ , расположенной под металлическою сеткою  $m$ . Для защиты калориметра служит деревянная крышка  $c'c'$ , покрытая листом картона  $cc$ , и металлическая сетка  $n$ . Пары проходят через  $TT$  в змеевик  $ss$  и собираются в резервуаре  $R$ , соединенном трубкою  $t$  с наружным воздухом.

Kahlenberg (1901) улучшил этот прибор, заменив горелку  $l$  платиновую проволокою, помещенною в жидкость  $F$  и нагреваемую электрическим током; этим легко вызвать непрерывное и ровное кипение жидкости. До классических опытов Regnault (1845) многие ученые производили определения  $q$  для воды и для других жидкостей. Watt вывел из своих наблюдений, что для воды величина

$$\lambda = q + q = \int_0^t C dt + q = \text{Const.} \dots \dots \dots (11)$$

т. е., что количество теплоты, потребной для того, чтобы воду при  $0^\circ$  пре-

Рис. 140.



вратить в насыщенные пары при  $t^\circ$ , не зависит от температуры  $t$ . Так как для воды можно принять  $C = 1$ , то мы имели бы  $q + t = \text{Const.}$ ; иначе говоря, скрытая теплота испарения воды уменьшается на единицу при повышении температуры на  $1^\circ$ . Этот так называемый закон Watt'a, однако, как мы увидим, неверен. Точно также неверен закон Southern'a и Crighton'a, по которому для воды  $q = \text{Const.}$ , а именно при всех температурах  $q = 523$ .

Чтобы определить  $q$  по второму способу можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 140. Испытуемая жидкость помещается в колбочке внутри воды калориметра; она соединена трубкою  $l$  с воздушным насосом;  $k$  трубочка, вытянутая в капиллярный кончик. Термометр



служит для определения охлаждения калориметра. Сюда же относится способ Wirtz'a, поместившего испытуемую жидкость внутри парового калориметра.

J. C. Brown и A. C. Smith одновременно (1903) предложили такой способ определения  $\rho$ , при котором вовсе не приходится пользоваться калориметром. В жидкости помещается проволока, которая нагревается электрическим током. Сперва жидкость доводится до кипения, а затем в течение некоторого времени кипение поддерживается. Испарившееся

количество жидкости определяется взвешиванием; количество же поглощенной теплоты  $q$  вычисляется по формуле (5) стр. 265.

$$q = 0,24iet \text{ мал. кал.}$$

Здесь  $t$  время в секундах,  $i$  сила тока в амперах,  $e$  действующая на проволоку электродвижущая сила в вольтах.

Переходим к знаменитым опытам Regnault, которому принад-

Рис. 141.

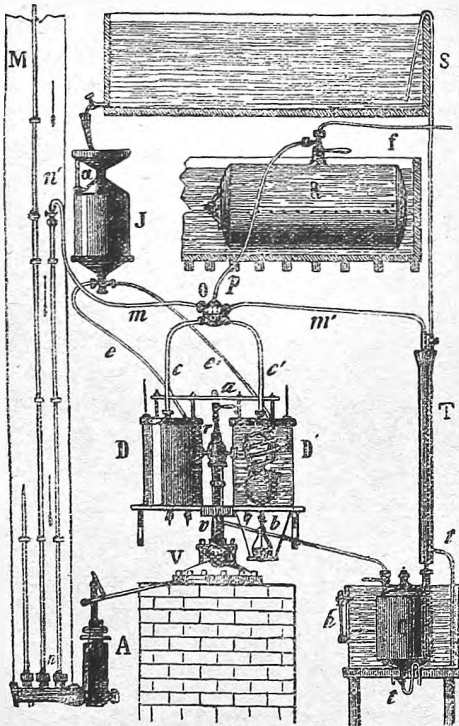


Рис. 142.

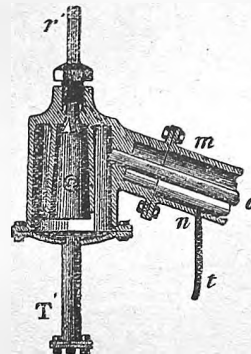
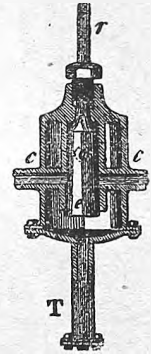


Рис. 143.



лежат первые точные определения зависимости скрытой теплоты испарения от температуры  $t$ . Прибор, которым пользовался Regnault, изображен на рис. 141.

Пары кипящей воды выходят из котла  $V$ , вмazanного в печь, через трубку в парораспределитель  $r$ , устройство которого будет указано ниже, и из него, по желанию наблюдателя, в один из калориметров  $D$  или  $D'$ , для наполнения которых определенным количеством воды служит сосуд  $J$ . В этот сосуд наливалась вода до определенной черты, проведенной на стеклянной трубке  $a$ , и затем она через трубки  $e$  и  $e'$  впускалась сперва в один калориметр, а затем в другой. Внутри каждого калориметра находились два полых металлических шара, соединенных между собою короткою

вертикальною трубкою. Пар вступает в один из верхних шаров; нижние шары соединены при помощи змеевиков с трубками  $s$  и  $s'$ . Кроме того, нижние шары снабжены внутри трубками с кранами для выпускания образовавшейся воды в сосудик  $b$ , увеличение веса которого определяло вес  $P$  сгустившихся паров. Шары соединены при помощи трубок  $s$ ,  $s'$ ,  $p$  и  $m$  с ртутным манометром  $mn'$  и с резервуаром сгущенного воздуха  $R$ . Этот резервуар окружен водою и соединен в  $f$  с нагнетательным насосом. Насос  $A$  служит для накачивания ртути в манометр. Меняя давление  $p$ , одинаковое во всех частях прибора, т. е. в котле и в калориметрах, можно было в широких пределах менять температуру кипения. Понятно, что  $p$  равнялось упругости насыщенного пара. Устройство парораспределителя  $r$  видно на рис. 142 и 143, из которых первый представляет разрез плоскостью, перпендикулярной, а второй — плоскостью, параллельной плоскости рис. 141. Пар проходит через трубку  $o$ , находящуюся на рис. 141 сзади  $r$ , и окруженную трубкою  $mn$ , также содержащею пар, вследствие чего уменьшена возможность сгущения пара в  $o$ . Из этой трубки пар входит в металлическую камеру (на рис. 143 место входа обозначено пунктиром), содержащую открытый снизу, полый конус  $e$ , снабженный круглым отверстием ( $r'$  на рис. 142) и плотно прилегающий боковою стенкою к обхватывающему его конусу, через который проходят концы трубок  $s$  и  $s'$ , соединяющих парораспределитель с калориметрами. Поворачивая внутренний конус при помощи рукоятки (рис. 141), можно его внутреннюю полость соединить с одним из калориметров или прекратить доступ пара к последним. Вода, образовавшаяся до вступления пара в калориметр, стекла в сосуд  $C$ , соединенный трубкою  $m'$  с остальными частями системы. Широкая трубка  $T$ , через которую непрерывно протекала холодная вода, служила для охлаждения трубки  $m'$ , в которую могли попадать пары из  $C$  в начале опыта, когда парораспределитель еще не был соединен с одним из калориметров. Температура паров в котле  $V$  определялась несколькими термометрами, помещенными в железных трубках, вделанных в крышку котла  $V$ .

Regnault определял из своих опытов полную-теплоту испарения  $\lambda$  (стр. 517), т. е. сумму

$$\lambda = q + q' = \int_0^t C dt + q \dots \dots \dots (12)$$

38 определений величины  $\lambda$  для  $t = 100^\circ$  дали в среднем

$$\lambda_{100} = 636,67 \dots \dots \dots (13)$$

при чем крайние числа были 635,6 и 638,4.

Заменяя нагнетательный насос, сгущавший воздух в резервуаре  $R$  (рис. 114), насосом выкачивающим, Regnault мог уменьшать давление до 171 мм. Вообще, в его опытах  $p$  менялось от 170,91 мм. до 10354,84 мм., а температура кипения от  $63^\circ,02$  до  $194^\circ,4$ .

Некоторые из чисел, найденных Regnault для воды, помещены в следующей таблице:

Давление $p$	Температура $t^{\circ}$	Полная теплота испарения $\lambda$	Скрытая теплота испарения $q = \lambda - q = \lambda - t$
170,91 мм.	63,02	625,5	562,5
369,80	81,03	628,8	547,8
760,00	100,00	636,7	536,7
2285,26	134,4	649,0	514,6
3883,14	153,5	650,1	496,6
6127,67	171,6	655,5	483,9
10354,84	194,4	665,4	471,1

Числа последнего столбца вычислены при допущении, что для воды  $C = 1$  и след.  $q = t$ . Regnault дал для величины  $\lambda$  эмпирическую формулу

$$\lambda = 606,5 + 0,305 t \dots \dots \dots (14)$$

Она дает при  $t = 0^{\circ}$  и  $t = 100^{\circ}$  числа  $\lambda_0 = 606,5$  и  $\lambda_{100} = 637,0$ . Она указывает на неправильность закона Watt'a (стр. 519), полагавшего, что для воды  $\lambda = \text{Const.}$ , т. е. не зависит от  $t$ . Принимая  $C = 1$  и след.  $q = t$ , получаем для скрытой теплоты испарения воды  $q = \lambda - t$ , т. е.

$$q = 606,5 - 0,695 t \dots \dots \dots (15)$$

При  $t = 0^{\circ}$  и  $t = 100^{\circ}$  имеем  $q^0 = 606,5$  и

$$q_{100} = 537,0 \dots \dots \dots (16)$$

Regnault принимает для  $q$  более точное выражение

$$q = t + 0,00002 t^2 + 0,000000 t^3,$$

которое дает

$$q = 606,5 - 0,695 t - 0,00002 t^2 - 0,0000003 t^3 \dots \dots \dots (17)$$

Последняя формула дает  $q_{150} = 536,50$ ,  $q_{140} = 500,788$  и  $q_{200} = 464,300$ . Чем выше температура воды, тем меньше скрытая теплота испарения.

Чтобы отделить друг от друга внутреннюю скрытую теплоту  $q_i$  от внешней  $q_e$ , необходимо знать удельный объем  $\sigma$  насыщенного пара, ибо можно положить  $q_e = A p \sigma$ , см. (8). Мы увидим в следующем параграфе, как можно вычислить  $\sigma$ , а в следующей главе познакомимся с методами экспериментального определения этой величины.

Clausius принимает более простые формулы

$$\left. \begin{aligned} q &= 607 - 0,708 t \\ q_e &= 31,6 + 0,083 t \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

Последняя формула подтверждает то, что выше было сказано о первоначальном возрастании  $q_e$  с температурой.

Для внутренней или истинной теплоты испарения получается

$$q_i = 575,4 - 0,791 t \dots \dots \dots (19)$$

Zeuner дает таблицы целого ряда величин, относящихся к испарению; из этих таблиц заимствуем нижеследующие числа для воды:

$t$	$p$ мм.	$\frac{d p}{d t}$	$\lambda$	$e$	$e_c$	$e_i$
-20°	0,927	0,0769	600,40	620,39	29,57	590,82
-10	2,093	0,1611	603,45	613,45	30,30	583,15
0	4,600	0,329	606,50	606,50	31,07	575,43
25	25,55	1,402	614,12	589,11	33,20	555,91
50	91,98	4,580	621,75	571,66	35,54	536,12
75	288,5	12,10	629,37	554,14	37,96	516,18
100	760,0	27,19	637,00	536,50	40,20	496,30
125	1743,9	53,79	644,62	518,73	42,25	476,48
150	3581,2	96,17	652,25	500,79	44,09	456,70
175	6717,4	158,32	659,87	482,65	45,71	436,94
200	11689,0	243,44	667,50	464,30	47,13	417,17

Особый интерес представляют два последних столбца, из которых видно, сколько при испарении тратится теплоты на внешнюю работу ( $e_c$ ), и сколько на внутреннюю. Величина  $e_c$  растет с температурою, между тем как  $e_i$  убывает, когда  $t$  растет. При некоторой температуре получается  $e_i \delta = 0$ ; если допустить, что формула (19) вполне точна, то получается  $e_i = 0$  при  $t = 727^{\circ},5$

Формула (14), данная Regnault для  $\lambda$ , подвергалась неоднократно серьезной критике. Так Herwig показал, что для  $t < 50^{\circ}$  эта формула несомненно приводит к слишком малым числам. Winkelmann высказал мнение, что числа, найденные Regnault из опытов, приводят к более сложной формуле вида  $\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$ ; Wuellner пользуется трехчленною формулою и получает выражения:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= 589 + 0,6003t - 0,001246t^2 \\ e &= 589 - 0,3997t - 0,001246t^2 \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (20)$$

При  $t = 0^{\circ}$  имеем  $\lambda_0 = e_0 = 589$ , между тем как формула Regnault дает 606,5. Разница довольно значительная. Dieterici определял непосредственно  $e_0$ , пользуясь ледяным калориметром Bunsen'a и заставляя воду во внутреннем сосуде медленно испаряться при давлении в 3 мм. Как среднее из четырех рядов наблюдений Dieterici находит

$$e_0 = 596,73 \text{ мал. кал.}$$

На основании позднейших исследований Dieterici (1905) над калориметром Bunsen'a и над величиною механического эквивалента теплоты, A. W. Smith (1907) нашел, что

$$e_0 = 2497,9 \text{ джулей.}$$

Svendsson получил тем же способом  $e_0 = 599,92$  мал. кал.

Regnault получил при  $t = 100^{\circ}$  из опытов  $e_{100} = 536,7$  и почти то же самое число нашел Berthelot. Лугинин также нашел для  $\lambda$  при точке кипения число, весьма мало отличающееся от числа Regnault (537). Herker (1896) получил  $e_{100} = 540,4$ , но он сам полагает, что число Regnault заслуживает большего доверия.

Griffiths (1895) нашел  $\rho = 572,60$  при  $40^{\circ},15$  и  $\rho = 578,70$  при  $30^{\circ},00$ . Сопоставляя свои числа с результатами наблюдений Regnault и Dieterici, он приходит к формуле

$$\rho = 596,63 - 0,6010 t \dots \dots \dots (21)$$

Starkweather (1899) выводит из опытов Regnault две формулы:

$$\text{выше } 100^{\circ} \quad \lambda = 603,2 + 0,356 t - 0,00021 t^2;$$

$$\text{ниже } 100^{\circ} \quad \lambda = 598,9 + 0,442 t - 0,00064 t^2.$$

При этом за единицу принята  $15^{\circ}$ -ная калория. Ames считает за наиболее достоверные следующие числа:

Наблюдатель	Температура	$\rho$
Dieterici . . .	$0^{\circ}$	602,7
Griffiths . . .	$30^{\circ}$	579,25
„	$40,15^{\circ}$	573,15
Regnault . . .	$99,88^{\circ}$	536,67

В последнее время были произведены еще четыре измерения величины  $\rho$  для воды при  $100^{\circ}$ . Richards и Mathews (1911) нашли  $\rho = 538,1$  в  $15^{\circ}$ -калориях; они пользовались адиабатическим калориметром (гл. IV) и полагают, что ошибка не превышает  $0,1\%$ . A. W. Smith (1911) нашел, однако,  $\rho = 540,70$  в средних калориях (между  $0^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ ), которые, как мы видели в гл. IV, повидимому не отличаются от  $15^{\circ}$ -калорий. Курьезно, что две работы, появившиеся в 1917 г., дали, если можно так выразиться, как раз противоположный результат, а именно: Carlton-Sutton нашел  $538,88$  средних калорий, а Mathews  $540,0$   $15^{\circ}$ -калорий. Если взять среднее из последних четырех измерений, то получается для воды при  $100^{\circ}$

$$\rho_{100} = 539,4,$$

безразлично, в средних или в  $15^{\circ}$ -калориях.

Скрытая теплота испарения других жидкостей была определяема многими учеными.

Любопытный способ сравнения  $\rho$  для различных жидкостей при их температурах кипения предложил Ramsay; он пропускает один и тот же электрический ток через платиновые проволоки, помещенные в различных жидкостях, доводимых нагретою проволокою до кипения. Потеря веса сосудов определяет количество испарившейся жидкости, а поглощенная теплота легко вычисляется, когда известны сила тока и сопротивления проволоки. Чтобы перейти от относительных чисел к абсолютным, Ramsay и Miss Marshall пользовались значением  $\rho$  для бензола, определенным по их просьбе Griffiths'ом, который нашел, что между  $20^{\circ}$  и  $50^{\circ}$  можно положить  $\rho = 107,05 - 0,158 t$  (в калориях, отнесенных к  $15^{\circ}$ ). Для точки кипения ( $80^{\circ},2$ ) получается  $\rho = 94,37$ .

Ледяным калориметром Bunsen'a пользовался Svendsson для определения значения  $\rho$  для различных жидкостей при  $0^{\circ}$ .

Возвращаемся к исследованиям Regnault для определения зависимости скрытой теплоты испарения  $\rho$  от температуры у различных жидкостей. Он пользовался прибором, подобным изображенному на рис. 141, в тех случаях, когда температура кипения была высокая или когда определялось  $\rho$  для давлений выше барометрического. Для низких давлений, а также для жидкостей, кипящих при сравнительно низкой температуре, Regnault пользовался вторым из двух методов, указанных на стр. 518. Его прибор изображен на рис. 144 и 145. На первом из них представлен калориметр, внутри которого помещен сосуд *A*, содержащий испаряющуюся жидкость. Трубка *mn*, которая во время опыта закрывается пробкою, служит для вливания жидкости. Плоские сосуды *B*, *C*, и *D* содержат спиральные трубки, соединенные между собою и с сосудом *A* при помощи

Рис. 144.

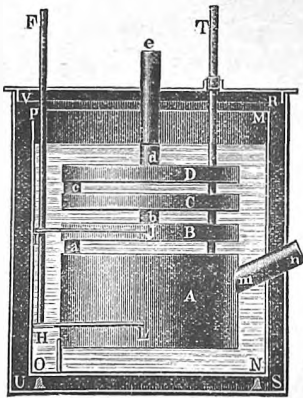
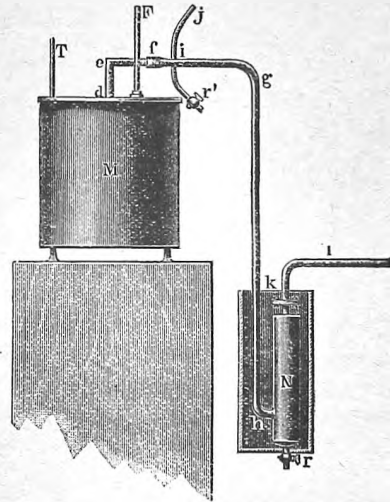


Рис. 145.



коротких трубок *a*, *b* и *c*; трубка *de* соединена с остальными частями прибора; *T* термометр, *FHJL* мешалка. Трубка *de* соединена с приемником *N* (рис. 145), помещенным в охлаждающую смесь и соединенным трубою *kl* с большим резервуаром, в котором воздух при помощи насоса может быть разрежен до желаемой степени. Трубка *r'ij* соединена с манометром.

Пусть *c* теплоемкость калориметра,  $t_1$  и  $t_2$  его начальная и окончательная температуры; тогда  $c(t_1 - t_2) + R$  есть количество теплоты, отданное калориметром, при чем *R* теплота, потерянная лучеиспусканием. Пусть далее *P* начальный вес жидкости, *P'* вес жидкости, оставшейся после опыта в калориметре, и *t* ее температура кипения, до которой жидкость прежде всего охлаждается. Вся теплота, израсходованная во время опыта, равна следовательно  $c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t)$ , где *C* средняя теплоемкость жидкости между  $t^0$  и  $t_1^0$ . На счет этой теплоты испарилось во первых, количество жидкости  $P - P'$ , на что потребовалась теплота  $(P - P')\rho$ ; во вторых, оставшаяся жидкость к концу опыта вновь

нагрелась до  $t_2^0$ , что требует количество теплоты  $P' C' (t_2 - t)$ , где  $C'$  средняя теплоемкость жидкости между  $t^0$  и  $t_2^0$ ; в третьих, пары, образовавшиеся при  $t^0$ , проходя по трубкам внутри калориметра, нагревались до температуры последнего, которую можно принять равную  $\frac{1}{2} (t_1 + t_2)$ , причем они поглотили количество теплоты  $\gamma (P - P') \left( \frac{t_1 + t_2}{2} - t \right)$ , где  $\gamma$  теплоемкость паров.

Таким образом, получается уравнение

$$c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t) = \varrho(P - P') + P' C'(t_2 - t) + \gamma(P - P') \left( \frac{t_1 + t_2}{2} - t \right) \dots \dots \dots (22)$$

служащее для определения  $\varrho$ ; если вся жидкость испарилась ( $P' = 0$ ), то для  $\lambda = \varrho + Ct$  получается

$$\lambda = \frac{c(t_1 - t_2) + R}{P} + Ct_1 - \gamma \left( \frac{t_1 + t_2}{2} - t \right) \dots \dots \dots (23)$$

Вытя  $Ct$ , где  $C$  средняя теплоемкость жидкости между  $0^0$  и  $t^0$  Regnault получает для скрытой теплоты испарения  $\varrho$ :

Сероуглерод . . . . .	$\varrho = 90,0 - 0,08922 t - 0,0004938 t^2$ .
Эфир . . . . .	$\varrho = 94,0 - 0,07901 t - 0,0008514 t^2$ .
Хлороформ . . . . .	$\varrho = 67,0 - 0,09485 t - 0,0000507 t^2$ .
Бензол . . . . .	$\varrho = 109,0 - 0,13550 t - 0,0008515 t^2$ .

Курбатов (1902) находит для ртути (при  $358^0$ )  $\varrho = 67,8$ .

Zeuner вычислил внешнюю скрытую теплоту  $\varrho_e$  и внутреннюю  $\varrho_i$ , пользуясь формулами, которые будут указаны в следующей главе. Выписываем из его таблиц немногие числа, относящиеся к  $CS_2$ :

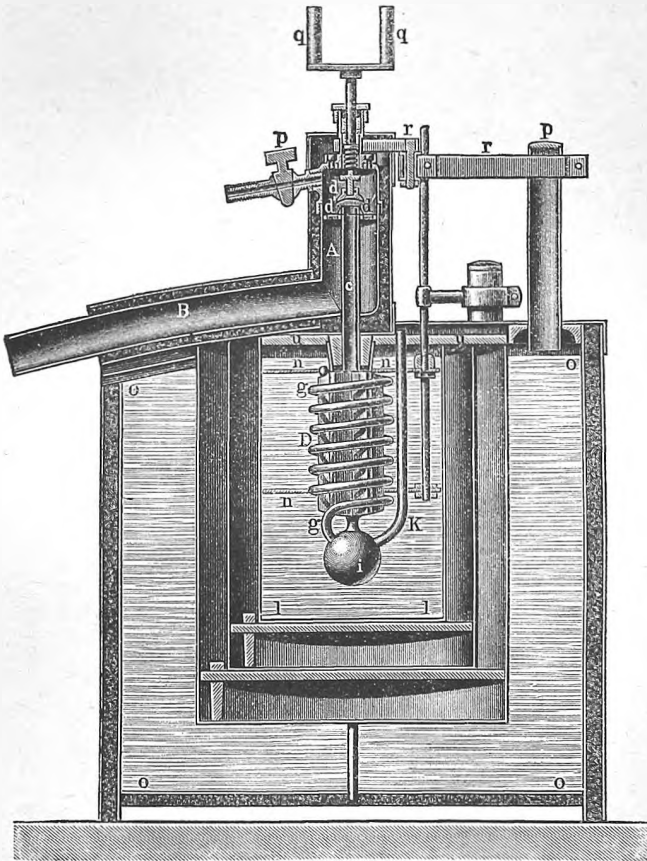
#### Сероуглерод.

$t$	$p$	$\varrho$	$\varrho_e$	$\varrho_i$	$t$	$p$	$\varrho$	$\varrho_e$	$\varrho_i$
$0^0$	127,9	90,0	7,21	82,8	$100^0$	3325	76,1	8,81	67,3
$50^0$	857,1	84,3	8,24	76,1	$150^0$	9096	65,5	8,89	56,6

М. В. Лугинин пользовался при определениях  $\lambda$  для различных жидкостей прибором, изображенным на рис. 146. Пары жидкости вступают через трубку  $BV$  в камеру  $AA$ , в которую выходят отверстия трубок  $p$  и  $ss$ ; трубка  $ss$ , ведущая к прибору  $D$ , в котором пары сгущаются, легко закрывается и открывается, если спустить или поднять крышку  $d$ ; для этого служат винт и рукоятки  $qq$ . В начале опыта трубка  $ss$  закрыта;  $p$  открыто и пары проходят через  $p$  в приемник, где они и сгущаются. Когда все части прибора приняли постоянную температуру, закрывают  $p$  и открывают  $ss$ . Пары проходят в призматическую трубу  $D$ , поперечное сечение которой представляет шестиконечную звезду; не сгустившиеся пары проходят через змеевик  $gg$ , соединяющий верхний конец трубы  $D$  с полым шаром  $i$ , не имеющим непосредственного внутреннего соединения с трубой

*Д.* Наконеч, трубка *КК* соединяет шар *г* с наружным воздухом; *пп* мешалка. В калориметр опущен термометр, не изображенный на рис. 146. Общее расположение всех частей прибора показано на рис. 147. Здесь видны трубки *А*, *В* и *р*, рукоятки *qq* и термометр *г*. Мешалка приводится в движение при помощи небольшого электромагнитного двигателя. Калориметр установлен на эбонитовых ножках внутри медного сосуда, в ну-

Рис. 146.



трения поверхность которого посеребрена; этот сосуд с своей стороны установлен внутри полости предохранительного сосуда (система Berthelot), наполненного водою. Испытуемая жидкость кипит в сосуде *а*; деревянная перегородка *Т* защищает прибор от нагревания со стороны сосуда *а*.

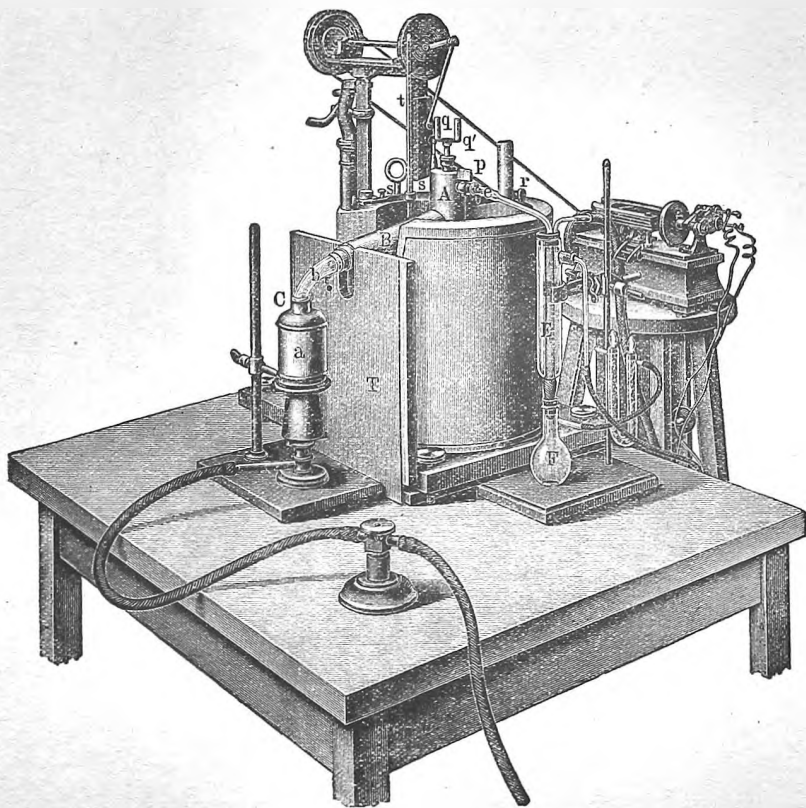
Переходим к вопросу о скрытой теплоте испарения охлажденных газов. Regnault определил с большою тщательностью величину *q* для  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_4Cl$ ,  $CH_3Cl$ ,  $SO_2$ ,  $SH_2$  и метилового эфира. Результаты, полученные для  $CO_2$ , он опубликовал в своих „Experiences“; после этого



его аппараты и результаты наблюдений были при осаде Парижа уничтожены; восстановить по сохранившимся заметкам удалось лишь результаты, полученные для  $NH_3$  и  $C_2H_4Cl$ , результаты же, относящиеся к  $SO_2$ ,  $SH_2$ ,  $CH_3Cl$  и метиловому эфиру, погибли. Для  $CO_2$  при  $0^\circ$  Regnault нашел  $\rho = 55,64$ , для  $CH_3$  при  $7,8^\circ$   $\rho = 294,21$  и для  $C_2H_5Cl$  при  $20,08^\circ$   $\rho = 87,73$ .

Остроумным способом пользовался Mathias; он помещал сосуд, содержащий охлаждаемый газ, в калориметр, в котором вода поддержи-

Рис. 147.



валась при постоянной температуре подливанием капель серной кислоты, в то время, как жидкость испарялась. Предварительное тщательное изучение выделения теплоты при смешении воды и серной кислоты позволило вычислить  $\rho$ . Mathias нашел для  $CO_2$  ( $0^\circ$ )  $\rho = 56,47$ , для  $N_2O$  ( $10^\circ$ )  $\rho = 52,3$  и для  $SO_2$  ( $0^\circ$ )  $\rho = 91,87$ . Для  $CO_2$  он довел измерения почти до критической температуры.

Charpuis нашел следующие числа, относящиеся к испарению при  $0^\circ$ :

$CO_2$	$SO_2$	$CH_3Cl$	$C_2N_2$
$\rho = 56,25$	91,7	96,9	103,0.

Behn находит для жидкого воздуха  $\rho = 50,8$ .

Alt определил  $\rho$  для жидких  $O_2$  и  $N_2$  при различных температурах. Укажем крайние числа:  
для жидкого кислорода

$$\rho = \begin{array}{cc} -183,0^\circ & -201,5^\circ \\ 52,09 & 59,10; \end{array}$$

для жидкого азота

$$\rho = \begin{array}{cc} -196,5^\circ & -210,0^\circ \\ 48,78 & 52,06. \end{array}$$

В позднейшем большом исследовании Alt (1905) еще раз определил  $\rho$  для кислорода между  $-182,98^\circ$  и  $-205^\circ$  и для азота между  $-195,55^\circ$  и  $-210^\circ$ . Между указанными температурами величины  $\rho$  изменялись от 50,92 до 55,52 для кислорода и от 47,65 до 51,61 для азота. Зависимости  $\rho$  от температуры оказались линейными следующего вида:

$$\begin{array}{l} \text{для кислорода} \quad . \quad \rho = 60,67 - 0,2080 T \\ \text{для азота} \quad . \quad . \quad \rho = 68,85 - 0,2736 T. \end{array}$$

Здесь  $T = 273,04 + t$  абсолютная температура. При температуре нормального (при 760 мм. давления) кипения получилось:

$$\begin{array}{l} \text{для кислорода} \quad . \quad (\text{при } -182,93^\circ) \quad \rho = 50,92 \\ \text{для азота} \quad . \quad . \quad (\text{при } -195,55^\circ) \quad \rho = 47,65. \end{array}$$

Shearer уже ранее (1902) определил  $\rho$  для воздуха вышеописанным электрическим методом. Для воздуха, содержавшего 21,8% кислорода, он получил  $\rho = 44,2$ ; при 56% и 72% кислорода получилось соответственно  $\rho = 50,57$  и  $\rho = 51,7$ . Позже (1903) для чистого кислорода он получил  $\rho = 61$ , для чистого азота  $\rho = 49,73$ , для воздуха, содержавшего 48% кислорода,  $\rho = 50,6$ , для воздуха, содержавшего 90% кислорода,  $\rho = 59,0$ .

Fenner и Richtmeyer повторили определения при помощи аппарата Shearer'a и для воздуха, содержащего 20—95% кислорода, получили для  $\rho$  почти постоянную величину, в среднем равную  $\rho = 51$ . При 97,6% содержания кислорода они получили  $\rho = 54,1$ .

Estreicher (1904) нашел для кислорода  $\rho = 57,8$  и для  $SO_2$   $\rho = 95,9$ . Наконец, Dewar (1905) определил  $\rho$  для  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2$ , погружая в жидкость кусок свинца и измеряя испарявшееся количество жидкости. Он получил следующие числа:

$$\begin{array}{ccc} O_2 & N_2 & H_2 \\ \rho = 51,15 & 50,4 & 123,1. \end{array}$$

Keesom (1913) нашел для водорода

$$\rho = 108,5 \text{ при } 761 \text{ мм. и } \rho = 113,2 \text{ при } 121 \text{ мм.}$$

Eucken (1916) дает такие числа для молекулярной скрытой теплоты  $m\rho$

$$\begin{array}{ccccc} H_2 & N_2 & Ar & O_2 & CO \\ m\rho = 229 & 1363 & 1501 & 1599 & 1414. \end{array}$$

Многие ученые старались найти связь между скрытою теплотою испарения и другими физическими величинами, относящимися к данному веществу.

Pictet (1876) и Trouton (1884) нашли замечательное соотношение, которое известно под названием правила Trouton'a: молекулярная скрытая теплота кипения различных веществ при данном давлении  $p$  пропорциональна абсолютной температуре кипения. Если  $m$  молекулярный вес и  $T$  абсолютная температура кипения, то по правилу Trouton'a

$$\frac{m\varrho}{T} = k \dots \dots \dots (24)$$

где  $k$  число, приблизительно одинаковое для различных веществ. При  $p = 1$  атм. это число колеблется около 21. Определения Wirtz'a, Schiff'a, Charpuis и Курбатова действительно подтверждают это правило; в особенности, определения Schiff'a дают для целого ряда веществ числа  $k$ , колеблющиеся между 19,8 и 2,01. Однако, существует и целый ряд исключений. Так, для воды  $k = 25,8$ , для этилового алкоголя  $k = 24,0$ , для метилового 25,4. Для брома  $k = 22$ , для серы 19,6, для ртути 20; при  $0^\circ$  получается для  $SO_2$   $k = 22,3$ , для циана 22,0 и для  $CO_2$  только 12,6; при температуре кипения ( $-78^\circ,2$ )  $CO_2$  дало бы вероятно  $k$  около 24. При различных температурах получаются для одного и того же вещества различные значения для  $k$ .

Лугинин нашел, что для спиртов жирного ряда  $k$  довольно постоянное число, равное приблизительно 26; для эфиров жирного ряда и для ароматических углеводов  $k$  близко к 20—21; для жирных же кислот оно падает до 13. Тем же вопросом занимались Pagliani, Ostwald, Linebarger, Aube!, Brown и др. Курбатов (1902—1903) много занимался вопросом о правиле Trouton'a; он составил список 74-х веществ, для которых  $k$  близко к 21. Далее, он показал, что отступления могут быть объяснены диссоциацией или полимеризацией частиц пара. Для ртути он нашел  $k = 21,5$ , для анилина  $k = 22,3$ . Теоретическое значение правила Trouton'a мы рассмотрим в следующем параграфе и в главе тринадцатой.

Linebarger находит, что если менять давление  $p$ , то для различных веществ получается

$$\frac{m\varrho}{T} + 2 \lg p = k',$$

где  $k'$  постоянная, близкая к числу 40.

Курбатов (1902) показал, что формула Linebarger'a теоретически неправильна и на деле не подтверждается.

Berthelot (1915) находит, что, если в (24) ввести  $\varrho_i$  вместо  $\varrho$ , то

$$\frac{m\varrho_i}{T} = 18.$$

Исходя из предложенного им уравнения состояния, он выводит формулу

$$\frac{m_{\rho i}}{T} = \frac{6}{\theta} \left( \frac{2}{\theta} - 1 \right),$$

где  $\theta = T : T_c$ , т. е. равно отношению температуры кипения к критической температуре. Так как для многих жидкостей можно принять  $\theta = \frac{2}{3}$ , то и получается  $m_{\rho} : T = 18$ . Arrhenius вывел из правила Trouton'a интересные следствия по вопросу о происхождении солнечной теплоты.

Nernst (1906) заменил формулу Trouton'a двумя следующими:

$$\left. \begin{aligned} \frac{m_{\rho}}{T} &= 9,5 \lg T - 0,007 T; \\ \frac{m_{\rho}}{T} &= 8,5 \lg T. \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (24, a)$$

Обе эти формулы дают хорошие результаты. Bingham (1906) находит, что более простая формула

$$\frac{m_{\rho}}{T} = 17 + 0,011 T \dots \dots \dots (24, b)$$

лучше согласуется с опытными данными.

Приведем еще ряд формул, дающих связь между теплотой испарения  $q$  и иными физическими величинами.

De Heen (1883) дал формулу

$$C - c = 1,333 \alpha q,$$

где  $C$  теплоемкость жидкости,  $c$  теплоемкость газа,  $\alpha$  коэффициент расширения жидкости.

Надеждин (1884) дал формулу

$$\frac{q}{c_p} = \text{Const.}$$

В ней  $c$  теплоемкость жидкости,  $p$  давление, под которым происходит испарение.

Tumlirz (1892) нашел зависимость

$$q = 184,36 \frac{k}{d} (1 + \alpha t),$$

где  $k = \frac{c_p}{c_v}$ ,  $d$  плотность газа,  $\alpha$  коэффициент расширения газа.

Mills (1902—1906), исходя из предположения, что взаимодействия молекул подчиняются закону Newton'a и не зависят от температуры, пришел к формуле

$$q_i = C \left( \sqrt[3]{D} - \sqrt[3]{d} \right),$$

где  $C$  постоянная,  $D$  плотность жидкости,  $d$  плотность газа. В длинном ряде работ он проверил приложимость этих формул для различных жидкостей.

Г-жа Родзевич (1913) дала формулу

$$m \varrho = \frac{NT^2(p_c - p)}{\pi p} \frac{\partial p}{\partial t},$$

где  $p$  упругость насыщенных паров,  $p_c$  критическое давление и  $N$  постоянная, одинаковая для всех веществ. Формула хорошо оправдывается для 26 различных веществ, причем оказалось, что  $N = 1,95$ . Forctand (1913) находит, вместо (24, a),

$$\frac{m \varrho}{T} = 10,1 \lg T - 1,5 - 0,009 T + 0,0000828 T^2.$$

Lewis (1911) предлагает чисто эмпирическую формулу

$$\varrho = -\frac{T\alpha}{\beta d},$$

где  $\alpha$  коэффициент расширения,  $\beta$  коэффициент изотермического сжатия и  $d$  плотность жидкости.

В следующем параграфе будет выведена термодинамическая формула для  $\varrho$ . Если известно уравнение состояния вещества, то можно для  $\varrho$  найти специальное выражение. Так, формула Van der Waals'a

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \dots \dots \dots (24, c)$$

приводит к выражению

$$\varrho_i = \alpha \left\{ \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right\} \quad \dots \dots \dots (24, d)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  удельные объемы жидкости и насыщенного пара. Dieterici (1908) выводит теоретически

$$\varrho_i = c RT \lg \frac{v_2}{v_1} \quad \dots \dots \dots (24, e)$$

где следует ожидать  $c = 1$ . Оказалось, что эта формула превосходно выражает результаты наблюдений для целого ряда жидкостей (для разных  $T$ ), но что следует принять  $c = 1,75$ . Steinhaus (1909) показал теоретически, что получается  $c = 1,75$ , если принять во внимание некоторые свойства вещества при критической температуре.

Bakker, Millner, Lewis (1913) и некоторые другие ученые также занимались теоретически вопросом о величине  $\varrho_i$ . Bakker полагает, что

$$\varrho_i = \int_{v_1}^{v_2} K dv \quad \dots \dots \dots (24, f)$$

где  $K$  внутреннее давление жидкости. Уравнение V. d. Walls'a дает в этом случае

$$\varrho_i = \frac{RT}{m} \lg \frac{v_2 - b}{v_1 - b} \quad \dots \dots \dots (24, g)$$

Если  $a$  в (24, c) есть функция температуры, то, вместо (24, d), Bakker находит

$$\varrho_i = \left( a - T \frac{\partial a}{\partial T} \right) \left( \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \quad \dots \dots \dots (24, h)$$

Millner полагает, что

$$q_i = \int_{v_1}^{v_2} v dK, \dots \dots \dots (24, \bar{v})$$

но Lewis (1913) показал, что формула (24, f) должна быть признана правильной.

Wehnelt и Musceleanu (1913) исследовали металлы. Они находят:

<i>Hg</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>	<i>Mg</i>	<i>Bi</i>
$q = 63,3$	181,0	365,8	1700	161,5 калор.

Первые три дают для постоянной формулы Trouton'a числа 19,5 до 23,8, а последние два 28,4 и 33. Wartenberg (1913) дает величины  $m_q$ :

<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Ag</i>
$m_q = 38000$	44000	60800 калор.

В следующей главе мы увидим, что упругость насыщенного пара зависит от формы поверхности жидкости. Houllévique находит, что и скрытая теплота испарения зависит от формы поверхности; он дает следующую формулу для случая выпуклой поверхности (напр., ртути в капиллярной трубке):

$$q' = q - \frac{2\alpha}{Er\delta},$$

где  $q'$  скрытая теплота испарения на выпуклой,  $q$  на плоской поверхности,  $\alpha$  капиллярная постоянная,  $\delta$  плотность жидкости,  $E$  механический эквивалент теплоты,  $r$  радиус поверхности жидкости.

В т. I мы привели формулу Stefan'a

$$q = (k - p)v \dots \dots \dots (25, a)$$

где  $k$  — нормальное давление жидкости при плоской поверхности,  $p$  — давление насыщенного пара и  $v$  — удельный объем жидкости.

Весьма интересные новые соотношения нашел Tamman (1909). Мы приведем лишь некоторые из данных им формул. Положим,  $a_2$  есть капиллярная постоянная жидкости, выраженная в квадр.мм., и  $\alpha$  — поверхностное натяжение в динах на см. Для не ассоциированных жидкостей.

$$\frac{q}{a^2} = 17,9 \dots \dots \dots (25, b)$$

Для ассоциированных жидкостей левая часть меньше, чем в (25, b). Комбинируя (25, b) с формулой Trouton'a, можно получить формулу (4, a) стр. 512. Формула (25, b) действительна при температурах от 34° для эфира ( $C_2H_6$ )O до 235° для анэтола  $C_6H_4$ .  $C_3H_5$ ( $OSH_3$ ). Для более широких температурных границ имеет силу формула

$$\frac{q}{a^2} = \frac{46,0}{1,9 T} \dots \dots \dots (25, c)$$

годная от — 196° (азот) до 235° (анэтол): Так как

$$a = \frac{9,81 \cdot a^2 d}{2},$$

где  $d$  плотность жидкости, то из (25, b) получается:

$$\frac{m \rho}{v \alpha} = 3,64 \dots \dots \dots (25, d)$$

где  $m$  молекулярный вес,  $v$  молекулярный объем.

На охлаждении испаряющихся жидкостей и окружающих их тел основано устройство машин для добывания льда, каковы машины Carré, Harrison'a и др. Мы их описывать не будем; заметим только, что в некоторых из них лед образуется из самой испаряющейся воды, в других же охлаждение вызывается испарением эфира, жидкого аммиака и т. д.

§ 5. Приложение начал термодинамики к явлениям испарения жидкостей. В предыдущей главе мы вывели три формулы (14), (15) и (16) стр. 485, относящиеся, вообще, к переходу вещества из одного состояния (твердого или жидкого) в другое (жидкое или газообразное), или обратно. и мы применили эти формулы к явлению плавления и затвердевания. Те же формулы, а именно

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = A (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (26, a)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + C - c = \frac{\rho}{T} \dots \dots \dots (26, b)$$

$$\rho - A T (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (26, c)$$

должны прилагаться и к явлениям испарения жидкостей и ожижения паров. Рассмотрим значение и характер величин, входящих в эти формулы для этого случая.

Имеется весовая единица вещества, состоящего из количества  $1 - \mu$  жидкости и из количества  $\mu$  насыщенного пара над нею;  $t$  и  $T = t + 273$  температуры,  $p$  давление или упругость пара;  $A$  термический эквивалент работы. За независимые переменные, определяющие состояние „смеси“ жидкости и пара, принимаем  $t$  и  $\mu$ . Давление  $p = f(t)$ , т. е. оно зависит только от температуры; производная этой функции входит в формулы (26, a, b, c). В них  $\rho$  скрытая теплота испарения, зависящая от  $t$ , и мы пишем  $\rho = \varphi(t)$ ;  $\rho$  состоит из двух частей (стр. 516)

$$\rho = \varphi(t) = \rho_e + \rho_i \dots \dots \dots (26, d)$$

$s$  и  $\sigma$  удельные объемы жидкости и насыщенного пара; величина  $s$  всегда весьма мала сравнительно с  $\sigma$ , так что ею можно пренебречь в формулах (26, a, b, c). Величина  $\sigma$  есть убывающая функция температуры  $t$ , ибо чем больше  $t$ , тем плотнее насыщенный пар и, след., тем меньше объем, занимаемый весовой единицей пара. Для наглядности приводим значения  $\sigma$  для водяного пара, выражая в куб. метрах объем, занимаемый 1 килограммом пара:

$t$	$\sigma$	$t$	$\sigma$	$t$	$\sigma$
$-20^{\circ}$	994,8	$60^{\circ}$	12,05	$125^{\circ}$	0,7556
$0^{\circ}$	210,7	$75^{\circ}$	4,103	$150^{\circ}$	0,3839
$25^{\circ}$	43,97	$100^{\circ}$	1,650	$200^{\circ}$	0,1257

Удельный объем  $z$  воды весьма мало отличается от 0,001, откуда и видно, что этою величиной можно пренебречь, сравнительно с  $\sigma$ .

$C$  и  $c$  суть теплоемкости жидкости и пара при постоянном  $\mu$ , и их следовало бы обозначить через  $C_{\mu}$  и  $c_{\mu}$ . Формулы (17,а) и (17,б) стр. 486 дают связь между этими величинами и теплоемкостями  $C_p$  и  $c_p$  при постоянном давлении. Условия поглощения количеств теплоты  $C$  и  $c$  следующие: температура  $t$  смеси повышается на  $1^{\circ}$ , но количество пара остается неизменным, а потому пар, который был насыщен при  $t^{\circ}$ , должен перейти в пар, насыщенный при  $(t+1)^{\circ}$ , причем его объем  $\mu\sigma$  должен уменьшиться, а давление  $p$  должно увеличиться. Итак, поглощение теплот  $C$  и  $c$  должно сопровождаться увеличением внешнего давления и сжатием пара, т. е. производством работы внешними силами. Результатом этой работы является на весовую единицу пара некоторое количество  $q$  теплоты, выделяющейся в паре. К этому  $q$  необходимо прибавить еще теплоту  $s$ , чтобы в уменьшенном объеме поместилась вся весовая единица пара и притом в состоянии насыщения. Итак, чтобы перевести весовую единицу насыщенного пара при  $t_0$  в насыщенный пар при  $(t+1)^{\circ}$ , необходимо произвести сдавливание от первоначального объема  $\sigma$  до меньшего  $\sigma'$ , причем выделяется теплота  $q$ , и затем еще прибавить теплоту  $s$ , которая называется теплоемкостью насыщенного пара, причем подразумевают слова „и остающегося насыщенным“. Если бы мы не произвели сдавливания, то всякий приток тепла перевел бы насыщенный пар в ненасыщенный, и мы имели бы совершенно другой случай нагревания при других условиях, напр., при  $v = \text{Const.}$  или при  $p = \text{Const.}$ , а не при  $\mu = \text{Const.}$ , каковое условие мы имеем здесь.

Относительно величины  $s$  следует отличать три случая. Очевидно безразлично, будет ли сдавливание пара, сопровождающееся выделением теплоты  $q$ , происходить одновременно с притоком теплоты  $s$ , или после, или до него. Представим себе, что мы сперва произведем сдавливание пара, а затем уже прибавим недостающее количество теплоты  $s$ . Здесь возможны три случая.

1. Сдавливание насыщенного пара от объема  $\sigma$  до объема  $\sigma'$  заставило часть пара сгуститься в жидкость; количества теплоты  $q$  недостаточно, чтобы нагреть весь пар на  $1^{\circ}$ , его температура при объеме  $\sigma'$  равна  $t+\tau$ , где  $\tau$  правильная дробь. Необходимо прибавить теплоту  $s$ , чтобы весовая единица вещества превратилась в пар, насыщающий пространство  $\sigma'$  при температуре  $(t+1)^{\circ}$ . В этом случае  $s$  величина положительная.

2. Сдавливание пара может его нагреть как раз на  $1^{\circ}$ ; тогда одного сдавливания достаточно, чтобы пар, насыщающий пространство  $\sigma$  при температуре  $t^{\circ}$ , перевести в пар, насыщающий меньшее пространство  $\sigma'$  при температуре  $(t+1)^{\circ}$ . В этом случае никакого притока теплоты не требуется, т. е.  $s = 0$ .



3. Сдавливание пара выделило столь значительное количество теплоты  $q$ , что температура пара при объеме  $\sigma'$  оказалась больше  $(t + 1)^\circ$ . В этом случае пар не насыщает объема  $\sigma'$ , он „перегрет“. Необходимо отнять некоторое количество теплоты, чтобы охладить его до  $(t + 1)^\circ$ , т. е. вновь сделать насыщенным. В этом случае  $c$  величина отрицательная.

Из всего сказанного ясно, что теплоемкость насыщенного пара есть величина весьма интересная: она может быть отрицательной и мы увидим в следующей главе, что такие случаи действительно бывают, и что, напр., для водяного пара  $c$  весьма большая отрицательная величина. Мы видим далее, что знак теплоемкости  $c$  находится в зависимости от действия давления на насыщенный пар. Формулируем еще раз эту связь, полагая, что знак величины  $c$  дан.

Если теплоемкость насыщенного пара  $c > 0$ , то этот пар при сдавливании отчасти сгущается в жидкость, при расширении делается ненасыщенным.

Если  $c = 0$ , то насыщенный пар при сдавливании и при расширении остается насыщенным.

Если  $c < 0$ , то насыщенный пар при сдавливании делается ненасыщенным или перегретым; при расширении он отчасти сгущается в жидкость.

Само собою разумеется, что сдавливание и расширение должны происходить без притока или потери тепла, т. е. адиабатически.

Величина  $c$  есть функция температуры и притом, как мы увидим, функция возрастающая. Мы положим

$$c = \omega(t) \dots \dots \dots (27)$$

Всего мы имеем в учении о насыщенных парах дело с четырьмя функциями температуры:  $p = f(t)$ ,  $q = \varphi(t)$ ,  $\sigma = \psi(t)$  и  $c = \omega(t)$ , связанными уравнениями (26,  $a, b, c$ ).

$C$  есть теплоемкость жидкости при  $\mu = \text{Const.}$ , т. е. при непостоянном давлении  $p$ . Но так как на практике изменения давления не могут быть очень велики, и теплоемкость жидких тел весьма мало меняется с давлением, то можно принять, что  $C$  есть теплоемкость жидкости при постоянном давлении, т. е. обыкновенная „табличная“ теплоемкость.

Познакомившись с характером величин, входящих в формулы (26,  $a, b, c$ ) для случая, когда они относятся к жидкости и к насыщенному пару, сделаем некоторые выводы из этих формул. Для объема  $v$  жидкости и пара имеем, см. (6) стр. 483.

$$v = (1 - \mu)s + \mu\sigma = s + \mu(\sigma - s) \dots \dots \dots (28)$$

Количество  $dQ$  теплоты, соответствующее изменению  $t$  и  $\mu$  на  $dt$  и  $d\mu$ , равно, см. (11,  $a$ ) стр. 484,

$$dQ = [C + \mu(c - C)] dt + q d\mu \dots \dots \dots (29)$$

На стр. 485 мы вывели формулу (16,а)

$$dQ = C dt + Td\left(\frac{\mu \varrho}{T}\right) \dots \dots \dots (30)$$

Мы назвали полную теплоту испарения величину (стр. 517)

$$\lambda = \int_0^t C dt + \varrho_i \dots \dots \dots (31)$$

Отсюда

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} \dots \dots \dots (32)$$

Вставив это в (26,б), получаем

$$c = \frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \dots \dots \dots (33)$$

Мы знаем, что  $\varrho$  есть убывающая функция температуры; допустим, что  $\mu$  есть линейная функция вида

$$\varrho = a - bt \dots \dots \dots (34)$$

Тогда (26,б) дает

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} = C - b - \frac{a - bt}{273 + t} \dots \dots \dots (35)$$

Отсюда ясно, что  $c$  увеличивается с возрастающей температурой, ибо  $\varrho$  действительно мало отличается от линейной функции, и если мы имеем формулу вида  $\varrho = a - bt + gt^2$ , то влияние третьего члена на результат не велико.

Если в выражении (26,с) пренебречь величиною  $s$  сравнительно с  $\sigma$ , и рассматривать грамм-молекулу вещества, т. е.  $m$  граммов, то для молекулярной скрытой теплоты  $m\varrho$  получается выражение

$$m\varrho = ATm\sigma \frac{\partial p}{\partial t} = ATv \frac{\partial p}{\partial t},$$

где  $v$  объем грамм-молекулы пара. Допуская, в виде приближения, что насыщенный пар следует закону Бойля, имеем  $pv = RT$ , см. т. I. Тогда получается приближенная формула:

$$m\varrho = RAT^2 \frac{\partial \lg p}{\partial t} \dots \dots \dots (36)$$

Перейдем к рассмотрению внешней и внутренней теплот испарения,  $\varrho_e$  и  $\varrho_i$ . Для  $\varrho_e$  мы имели выражение

$$\varrho_e = Ap(\sigma - s) \dots \dots \dots (36, a)$$

Если опять пренебречь величиною  $s$ , взять грамм-молекулу вещества, и допустить приложимость закона Бойля, то получается

$$m\varrho_e = RAT \dots \dots \dots (36, b)$$

Это равенство показывает, что внешняя молекулярная скрытая теплота испарения есть величина, при данной температуре при-

близительно одинаковая для всех жидкостей; она пропорциональна абсолютной температуре, при которой происходит испарение.

Для внутренней скрытой теплоты испарения  $q_i$  имеем  $q_i = \sigma - q_v$ . Вставляя (26,с) и (36,а), получаем

$$q_i = A (\sigma - s) \left( T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right),$$

или

$$q_i = A (\sigma - s) T^2 \frac{\partial \left( \frac{p}{T} \right)}{\partial t} \dots \dots \dots (37)$$

Для  $q_i$  можно вывести еще одно замечательное выражение, которым, как мы увидим в следующей главе, воспользовался Hertz для определения вида функции  $p = f(t)$ . Оно относится к случаю негустого пара, свойства которого мало отличаются от свойств идеальных газов. Допускаем, что запас энергии пара зависит только от его температуры, но не зависит от его объема, т. е. будет ли он насыщен или ненасыщен. Пусть  $C$  теплоемкость жидкости,  $c_v$  теплоемкость пара при постоянном объеме. Переведем один килограмм жидкости при  $0^\circ$  в пар при температуре  $t''$ , заставляя жидкость один раз испаряться при  $t''$ , другой раз при температуре  $t' < t''$ , и нагревая затем пар при постоянном объеме (без внешней работы) от  $t'$  до  $t''$ . Внутренние скрытые теплоты обозначим в этих двух случаях через  $q_i'$  и  $q_i''$ . Объемы пара в обоих случаях неодинаковы, но запас энергии один и тот же. Отсюда получается равенство приобретенных количеств энергии:

$$Ct'' + q_i'' = Ct' + q_i' + c_v(t'' - t').$$

Отсюда

$$q_i'' = q_i' - (C - c_v)(t'' - t') \dots \dots \dots (38)$$

Положим  $t' = 0$ ,  $t'' = t$ ,  $q_i'' = q_i$  и  $q_i' = a$ ; тогда имеем

$$q_i = a - (C - c_v)t \dots \dots \dots (39)$$

Эта формула показывает, что при повышении температуры на  $1^\circ$ , внутренняя скрытая теплота испарения уменьшается на величину, равную разности теплоемкости жидкости и теплоемкости пара при постоянном объеме. Эта формула неприменима к густым парам, потенциальной энергией которых нельзя пренебречь.

Мы видели (стр. 530), что Trouton дал правило, по которому  $\frac{mq}{T}$ , при данном давлении  $p$ , величина одинаковая для всех веществ. De Heen, а также Ramsay и Young вывели из своих измерений другого рода соотношение, а именно, что если различные жидкости испаряются при одном и том же давлении (напр., если они кипят при нормальном атмосферном давлении), то для них

$$T \frac{\partial p}{\partial t} = \text{Const.} \dots \dots \dots (39, a)$$

Если формулу (36) написать в виде

$$\frac{m \varrho}{T} = \frac{AR}{p} \cdot T \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (39, b)$$

то делается ясным, что правило Trouton'a и формула (38, a) довольно тесно между собою связаны; формулы (39, a) и (26, c) дают  $\varrho : (\sigma - s) = \text{Const.}$  Если пренебречь объемом  $s$ , то получается

$$\frac{\varrho}{\sigma} = \text{Const.} \dots \dots \dots (39, c)$$

Вставляя сюда  $v = \sigma \mu$  и  $pv = RT$ , мы, понятно, опять получим правило Trouton'a. Формула (39, c) показывает, что для образования единицы объема насыщенного пара при данном давлении  $p$  требуется одинаковое для всех веществ количество скрытой теплоты.

Мы видели выше (стр. 487), что

$$\frac{\varrho}{T} = S_2 - S_1,$$

где  $S_1$  и  $S_2$  энтропии весовых единиц пара и жидкости. Правило Trouton'a дает:

$$m(S_2 - S_1) = k \dots \dots \dots (39, d)$$

Этим выражается правило Weinstein'a: изменение молекулярной энтропии при испарении есть одинаковая для всех веществ величина, если упругость  $p$  паров одна и та же; при  $p = 1$  атм. имеем  $k = 21$ .

Энергия весовой единицы смеси жидкости и пара получается, если жидкость сперва при возрастающем давлении нагревать от начальной температуры  $t_0$  до  $t$ , и затем при постоянном  $p$  отчасти превратить в пары. Получается, см. (37),

$$U = U_0 + \int_{t_0}^t C dt + \mu \varrho_i = U_0 + \int_{t_0}^t C dt + \mu AT^2 (\sigma - s) \frac{\partial \left( \frac{p}{T} \right)}{\partial t} \dots \dots (40)$$

где  $U_0$  энергия весовой единицы жидкости при температуре  $t_0$ .  
Для энтропии  $S$  имеем, на основании формулы (31),

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T} dt + d \left( \frac{\mu \varrho}{T} \right) \dots \dots \dots (41, a)$$

Отсюда

$$S = S_0 + \int_{t_0}^t \frac{C dt}{T} + \frac{\mu \varrho}{T} \dots \dots \dots (41, b)$$

Здесь  $S_0$  энтропия весовой единицы жидкости при температуре  $t_0$ .

Если считать  $C$  за величину постоянную, то получается

$$S = S_0 + C \lg \frac{T}{T_0} + \frac{\mu \varrho}{T} \dots \dots \dots (41, c)$$

Рассмотрим различные изменения состояния нашей смеси и определим количество теплоты  $Q$  и работу  $r$ , которая соответствует этим изменениям.

1. Изменение изотермическое,  $t = \text{Const}$ . Количество пара растет от  $\mu_1$  до  $\mu_2$ ; давление  $p$  постоянное. Мы имеем, очевидно,

$$\left. \begin{aligned} Q &= \varrho(\mu_2 - \mu_1) \\ r &= p(\mu_2 - \mu_1)(\sigma - s) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (42)$$

2. Постоянное количество пара;  $\mu = \text{Const}$ . Жидкость и пар нагреваются от  $t_1$  до  $t_2$ . Из предыдущего (стр. 536) ясно, что нагревание должно сопровождаться некоторою работою  $r$  внешних сил. При  $\mu = \text{Const}$  имеем на основании (30, a), или, проще, вставляя (29, a) в (29),

$$dQ = C dt + \mu \frac{d\varrho}{dt} dt - \frac{\mu\sigma}{T} dt,$$

откуда

$$Q = C(t_2 - t_1) + \mu(\varrho_2 - \varrho_1) - \mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\varrho}{T} dt, \dots \dots \dots (43, a)$$

где  $\varrho_1$  и  $\varrho_2$  значения величины  $\varrho$  при температурах  $t_1$  и  $t_2$ . Работа  $r$  внешних сил равна

$$r = \int_{t_1}^{t_2} p dv.$$

Интегрируя по частям, имеем

$$r = \left[ pv \right]_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} v dp.$$

Пусть  $p_1, v_1$  и  $p_2, v_2$  давления и об'емы при температурах  $t_1$  и  $t_2$ ; тогда первый член равен  $p_2 v_2 - p_1 v_1$ . Во второй член вставляем  $v = s + \mu(\sigma - s)$ , см. (28) стр. 536; тогда

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial p}{\partial t} dt - \mu \int_{t_1}^{t_2} (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dt.$$

Но (26, c) дает  $(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\varrho}{AT} = \frac{E\varrho}{T}$ , где  $E$  механический эквивалент теплоты; первый интеграл равен  $p_2 - p_1$ , так что окончательно

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s(p_2 - p_1) - E \mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\varrho}{T} dt \dots \dots \dots (43, b)$$

Таким образом, в (43, a) и (43, b) встречается один и тот же интеграл. В частном случае, когда  $\varrho$  имеет вид

$$\varrho = \varrho_0 - at \dots \dots \dots (43, c)$$

этот интеграл равен

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{e_0 - at}{273 + t} dt = -a(t_2 - t_1) + (e_0 + 273a) \lg \frac{T_2}{T_1} \dots (43, d)$$

3. Адиабатическое изменение состояния смеси жидкости и пара;  $dQ = 0$ . Требуется найти связь между  $\mu$  и  $t$  при адиабатических изменениях, а также работу  $r$ , произведенную насыщенным паром. Формула (31) дает

$$C \frac{dT}{T} + d \left( \frac{\mu e}{T} \right) = 0 \dots (44, a)$$

Отсюда, принимая теплоемкость  $C$  жидкости постоянною, получаем

$$C \lg T + \frac{\mu e}{T} = \text{Const.} \dots (44, b)$$

Этот формулою и выражается связь между количеством  $\mu$  пара и температурою  $T$  при адиабатических изменениях состояния смеси. Чтобы вычислить работу, вставим  $v$  в тождество  $p dv = d(pv) - v dp$ ; (28) дает, если считать  $s$  постоянным,

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s)] - \mu(\sigma - s) \frac{dp}{dt} dt.$$

Как и выше, (26, c) дает

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s)] - \frac{\mu e E}{T} dT.$$

Прилагая к последнему члену тождество  $x dy = d(xy) - y dx$ , получаем на основании (44, a),

$$\frac{\mu e E}{T} dT = E d(\mu e) - T E d \left( \frac{\mu e}{T} \right) = d(E \mu e) - E C dt.$$

Итак,

$$p dv = d[p\mu(\sigma - s) - E \mu e] E C dt.$$

Отсюда искомая работа  $r$  равна

$$r = \mu_2 [p_2(\sigma_2 - s_2) - E e_2] - \mu_1 [p_1(\sigma_1 - s_1) - E e_1] + E C (T_2 - T_1) \dots (44, c)$$

Мы найдем связь между об'емом  $v$  смеси и температурой  $T$  при адиабатических изменениях, если мы в (44, b) вставим  $\frac{e}{T}$  из (26, c) и затем  $\mu(\sigma - s)$  заменим величиной  $v - s$ , см. (28). Получается

$$C \lg T + A (v - s) \frac{\partial p}{\partial t} = \text{Const.} \dots (45)$$

где  $\frac{\partial p}{\partial t}$  есть функция от  $t$  или  $T$ .

Выведенные соотношения, а также и многие другие, которые легко получить, приводят к различным специальным формулам, если для одной из четырех функций  $p, e, \sigma$  и  $s$  принять определенный вид, напр., если положить  $e = e_0 - at$ , или если для  $p$  подставить одну из эмпирических формул, с которыми мы познакомимся в следующей главе.

В основании всех теоретических исследований должны лежать формулы (26, a b, c), дающие две связи между четырьмя функциями  $p$ ,  $q$ ,  $\sigma$  и  $s$ . Первая содержит все четыре функции, вторая две функции  $q$  и  $s$ , третья три  $p$ ,  $q$  и  $\sigma$ . Отсюда видно, что формулы (26, b) и (26, c) могут служить для определения  $\sigma$  и  $s$ , если  $p$  и  $q$  известны. Они дают:

$$c = C + \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{q}{T} \dots \dots \dots (46)$$

$$\sigma = s + \frac{q}{AT \frac{\partial p}{\partial t}} \dots \dots \dots (47)$$

Заметим, что формула (26, c) иногда называется формулой Clapeyron'a или Clausius'a или, наконец, Clapeyron-Clausius'a.

§ 6. Сгущение газов. Мы можем все тела, газообразные при обыкновенных температурах, рассматривать, как пары жидкостей, кипящих под

Рис. 148.

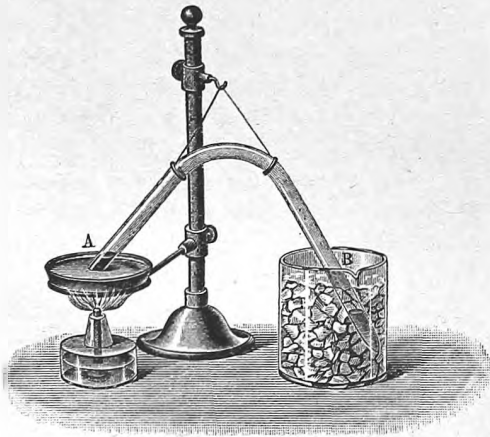
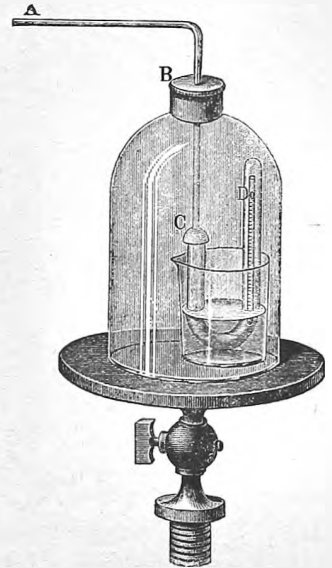


Рис. 149.



атмосферным давлением при низких температурах. Поэтому должно быть возможным сгустить все известные нам газы в жидкое состояние. И, действительно, в настоящее время удалось все известные газы превратить в жидкости и, за исключением гелия, также и в твердое состояние. Непременным условием возможности сгущения газа в жидкость является понижение его температуры ниже критической температуры (стр. 507). Хотя подробности о критической температуре будут изложены ниже, мы однако уже здесь будем указывать на эту температуру для различных газов.

Van Marum первый сгустил газ, сдавливая  $NH_3$  до 6 атмосфер; затем Monge и Clouet сгустили  $SO_2$  в трубке, охлажденной смесью

снега и поваренной соли; далее, Fourcroy и Vauquelin, а впоследствии и Guyton de Morveau превратили  $HN_3$  в жидкость при атмосферном давлении, пользуясь смесью снега с хлористым кальцием.

В 1823 г. появилась первая из классических работ Faraday'я о сгущении газов; вторую он опубликовал в 1845 г.. Faraday пользовался двумя способами для превращения газов в жидкое состояние. Первый способ основан на сгущении газа, образующегося в закрытой стеклянной трубке, под влиянием своего собственного давления. Расположение частей прибора понятно из рис. 148.  $AB$  толстостенная стеклянная трубка, в которую помещают вещество  $A$ , выделяющее при нагревании испытуемый газ. Конец  $B$  окружен охлаждающей смесью. Поместив в  $A$  сухой гидрат хлора ( $Cl + 10H_2O$ ), Faraday получил впервые в  $B$  жидкий хлор. Таким способом он сгустил далее  $SO_2$  (поместив в трубку  $H_2SO_4 + Hg$ ),  $H_2S$  (из  $FeS + HCl$ ),  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $C_2N_2$  (из  $HgC_2N_2$ ),  $NH_3$  и  $HCl$ . Вскоре после появления первой работы Faraday'я, Bussy сгустил  $SO_2$  в больших количествах; он нашел, что точка кипения жидкого  $SO_2$  равна  $-10^\circ$  при нормальном давлении; при быстром испарении жидкого  $SO_2$  он получил температуру  $-68^\circ$ .

Второй способ Faraday'я (1845) заключался в том, что он при помощи двух нагнетательных насосов сдавливал газ до 40 атмосфер, помещая стеклянный резервуар горизонтально в охлаждающей смеси, или пользуясь изогнутым резервуаром  $CD$  (рис. 149), внутри которого находился маленький воздушный манометр  $D$ . Нижняя часть вертикально поставленного резервуара окружалась охлаждающей смесью, а именно смесью твердой  $CO_2$  и эфира. Чтобы еще более понизить температуру этой смеси, Faraday ускорял ее испарение, поместив весь прибор под колокол воздушного насоса, как показано на рисунке, причем температура понижалась до  $-110^\circ$ . Таким способом ему удалось сгустить в жидкость, а отчасти перевести и в твердое состояние  $C_2H_4$ ,  $PH_3$ ,  $SiFl_2$ ,  $BFl_3$ ,  $HJ$ ,  $N_2O$  и т. д. Остались несгущенными  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  (метан), окись азота ( $NO$ ) и окись углерода ( $CO$ ); эти шесть газов назывались поэтому постоянными. В настоящее время уже ни один из известных газов не заслуживает этого названия.

Обширные исследования над сгущением газов произвел Natterer; он доходил до давлений в 1000 атм., но не мог сгустить многих газов, так как он не охлаждал их ниже критической температуры.

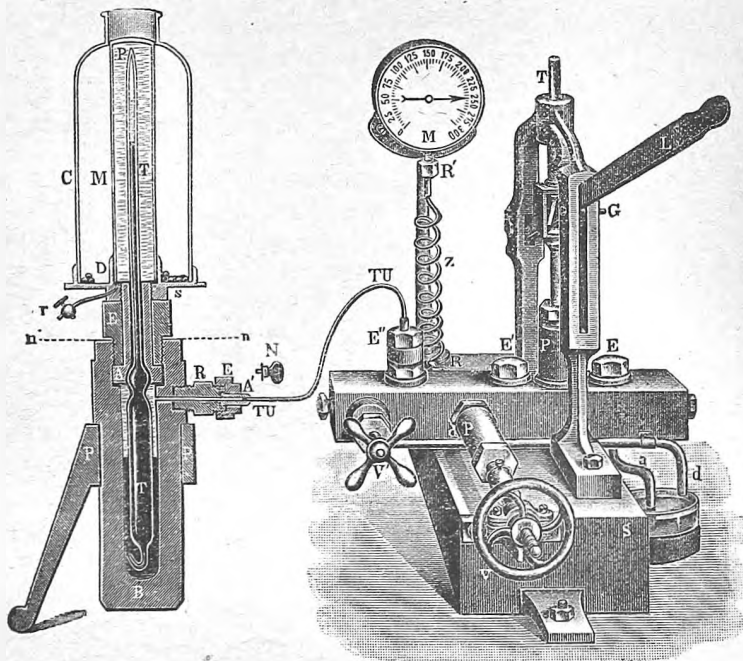
В настоящее время некоторые газы сгущаются заводским способом и рассылаются для продажи в толстостенных металлических сосудах.

Сгущение некоторых из газов, которые раньше назывались постоянными, удалось почти одновременно Cailletet и Pictet в декабре 1877 г.; обе работы были доложены Парижской Академии Наук в один и тот же день, 24 декабря 1877 г. На рис. 150 изображен насос Cailletet, весьма удобный и для демонстрации сгущения газов. Он представляет собою гидравлический пресс, дающий возможность достигать давлений до 1000 атм. Насос  $P$  приводится в движение рычагом  $L$ ; он накачивает воду в трубку  $TU$ . Вращая колесо  $V$ , можно перемещать поршень, находящийся в ци-



цилиндре  $P$ , и тем самым медленно менять давление. Повернув колесо  $V'$ , можно внезапно уменьшить давление до атмосферного. Стеклянная трубка  $PT$  содержит в верхней части испытуемый газ, а под ним ртуть, отчасти наполняющую внутреннюю полость стального цилиндра  $B$ , в котором над ртутью находится вода, соединенная трубкою  $TU$  с насосом. Трубка  $T$  окружена водою или охлаждающей смесью и, кроме того, стеклянным колоколом. Если действовать насосом, то вода вгоняется в цилиндр  $B$ , ртуть поднимается в трубку  $T$  и сжимает газ. Таким образом

Рис. 150.



легко сгустить  $CO_2$  при комнатной температуре. При внезапном уменьшении давления часть жидкой  $CO_2$  затвердевает.

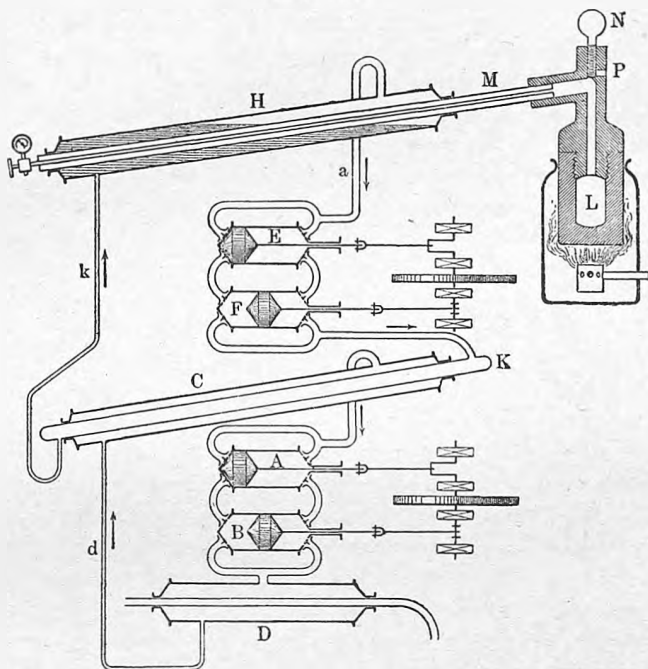
В других приборах Cailletet удлинил трубку  $T$ , согнув ее сперва горизонтально, а затем вертикально вниз: эта вертикальная часть и помещалась в охлаждающую смесь. Далее, Cailletet заменил насос цилиндром, наполненным водою, в который при вращении большого колеса, снабженного рукоятками, медленно вдавливался поршень. Величина давления измерялась особыми манометрами.

В декабре 1877 г. Cailletet производил опыты с  $CO$  и  $O_2$  при  $-30^\circ$  и давлении в 300 атм.; газы не сгущались в жидкость. Но при внезапном уменьшении давления в трубке  $T$  образовывался туман и даже замечались струйки жидкости на стенках этой трубки. Далее, Cailletet замечал образование подобных же туманов при опытах с воздухом, с  $N_2$  и с  $H_2$ . Таким образом, ему несомненно удалось обнаружить переход этих газов

в жидкое состояние, следы которого, однако, наблюдались лишь в течение весьма короткого промежутка времени. В 1882 г. Cailletet окружил трубку, содержащую испытуемый газ, жидким этиленом ( $C_2H_4$ ), дающим температуру около  $-102^\circ$ . При этом переход  $O_2$  в жидкое состояние сделался уже весьма хорошо заметным.

Pictet пользовался при своих первых работах (1877) сложным прибором, части которого схематически изображены на рис. 151. В сущности способ Pictet совпадает с первым способом Faraday'я. Испытуемый газ добывался в толстостенном сосуде  $L$ , в котором нагревалась бертолетова

Рис. 151.



соль при опытах с кислородом, и муравьинокалиевая соль с едким кали, когда производился опыт сгущения водорода. Испытуемый газ сдавливался в трубке  $M$  сам собою, вследствие того, что из  $L$  продолжали притекать новые количества газа. Сжатие сопровождалось сильным охлаждением, которое вызывалось и поддерживалось двумя непрерывными круговыми процессами. Трубка  $M$  окружена трубой, содержащей жидкий  $CO_2$ , непрерывно быстро испаряющийся вследствие того, что насос  $E$  выкачивает газ из  $M$  и вгоняет его в  $F$ , откуда насос, действующий вместе с  $E$ , нагнетает газ в трубку  $K$ , в которой  $CO_2$  делается жидким, и через трубку  $k$  обратно вгоняется в  $H$ . Для сгущения  $CO_2$  в трубке  $K$  производится охлаждение этой трубки при помощи жидкого  $SO_2$  в трубе  $C$ , окружающей  $K$ . Здесь повторяется над  $SO_2$  та манипуляция, которая в системе  $KH$  производится над

$CO_2$ . Насос  $A$  вытягивает  $SO_2$  из  $C$  (вследствие чего жидкий  $SO_2$  в  $C$  быстро испаряется и охлаждается) и перегоняет его в  $B$ , откуда насос нагнетает его в сосуд  $D$ , в котором он сгущается в жидкость под влиянием давления и охлаждения струею холодной воды, и через трубку  $d$  перегоняется обратно в  $C$ . Температура жидкого  $SO_2$  опускается в  $C$  до  $-70^\circ$ ; температура в  $H$  доходит до  $-130^\circ$ . Когда Pictet заменил углекислый газ закисью азота ( $N_2O$ ), температура в  $H$  понизилась до  $-140^\circ$ .

Открывая кран на левом конце трубки  $M$ , Pictet выпускал наружу сгущенный и охлажденный газ. При этом Pictet наблюдал струю жидкого кислорода. Он утверждает, что видел также синеватую струю жидкого водорода, быстро исчезающую, но производившую при ударе об пол звук, напоминавший удары металлических предметов. Однако, ныне можно с достоверностью сказать, что последнее наблюдение не могло иметь места при условиях опытов Pictet.

Впоследствии Pictet устроил в Берлине „лабораторию низких температур“, в которой сгущение газов производилось в больших размерах. В своей лаборатории Pictet пользовался тем же способом, который был описан выше, но для охлаждения приемников он употребляет другие газы. Первый круговой процесс совершался не с жидким  $SO_2$ , но с „жидкостью Pictet“, которая по указаниям самого Pictet должна состоять из смеси 64 весовых частей  $SO_2$  и 44 частей  $CO_2$  и которую исследовал Blumcke. Эта смесь сгущается гораздо легче, чем  $CO_2$ . При  $0^\circ$  она сгущается при давлении в 1,76 атм. ( $SO_2$  при 1,51 атм.,  $CO_2$  при 38,5 атм.). Пары жидкости Pictet охлаждаются холодной водою, сгущаются при 2 атм. в жидкость и вгоняются в трубу, из которой ее пары непрерывно выкачиваются. При этом она охлаждается до  $-80^\circ$ . Второй цикл совершается закисью азота, которая сгущается при  $-80^\circ$  и давлении в 10—12 атм., и, сама испаряясь, дает температуру  $-135^\circ$ . Третий цикл совершается жидким воздухом, критическая температура которого, однако,  $-140^\circ$ , так что ожижение воздуха этим способом представляется сомнительным.

Грандиозную „криогенную“ лабораторию устроил Kamerlingh-Onnes в Лейдене. Здесь он со своими помощниками (Crommelin, Keesom, Sophus Weber, Dorsman, Holst и др.) произвел огромное число работ, не только сгущая все газы и всесторонне исследуя их свойства в парообразном, жидком и твердом состояниях, но также изучая разнообразнейшие физические явления при тех низких температурах (до  $1,5^\circ K = -271,5^\circ C$ ), которых ему удалось достигнуть. Все работы печатаются в „Communications from the physikal Laboratory of the University of Leiden“ и в „Supplements“ к ним. Общее описание лаборатории и главнейших методов, применяемых в ней, можно найти в Supplement No. 21 и 35; последний содержит речь Kamerlingh-Onnes'a, произнесенную в Стокгольме 11-ого Дек. 1913 г. при получении им Нобелевской премии.

Kamerlingh-Onnes пользовался в своих первых работах тремя циклами; в первом цикле хлористый метил охлаждался быстрым испарением до  $-70^\circ$ ; во втором сгущался этилен и охлаждался при испарении до  $-140^\circ$ , при каковой температуре кислород уже мог быть сгущен в жид-

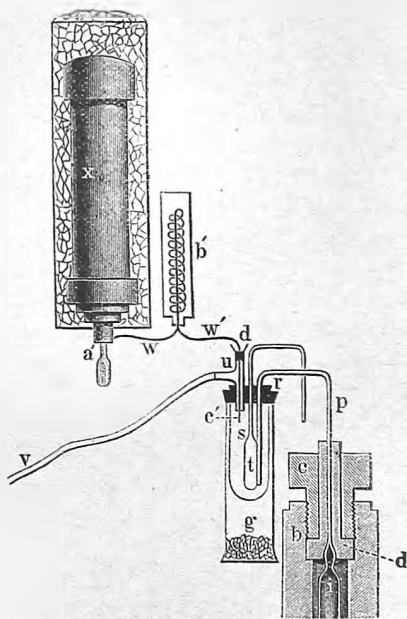
кость. Позже Kamerlingh-Onnes в своей криогенной лаборатории осуществил комбинацию пяти круговых процессов, относительно которых он сообщает (1908) следующие данные. Испаряющийся хлор-метил дает температуры от  $-23^{\circ}$  до  $-90^{\circ}$ ; этилен дает температуры от  $-103^{\circ}$  до  $-165^{\circ}$ . Третий круговой процесс производился с кислородом, который при температуре испарения этилена охлаждается и кипит, охлаждаясь от  $-183^{\circ}$  до  $-217^{\circ}$ . Четвертый круговой процесс совершался с жидким воздухом, которого добывалось более 50 литров в день. Пятый процесс производился с водородом, давая легко несколько литров жидкости, температура которой за несколько часов едва менялась на  $0,01^{\circ}$ .

В 1915 г. (Commun. 147,c) Kamerlingh-Onnes ввел цикл с неон. С жидким  $O_2$  получаются температуры от  $90^{\circ}K$  до  $55^{\circ}K$ , а в жидком  $H_2$  от  $20^{\circ}K$  до  $14^{\circ}K$ . Промежуточный, неоновый цикл, дает температуру до  $34^{\circ}K$ .

Рассмотрим вкратце некоторые работы, произведенные, главным образом, до начала исследований Kamerlingh-Onnes'a. Здесь на первом плане имена Ольшевского (Olszewski), Вроблевского (Wroblewski) и Dewar'a.

В 1883 г. появилась первая работа Вроблевского и Ольшевского, которые затем продолжали работать независимо друг от друга (Вроблевский умер в 1886 г.). Прибор, которым они пользовались при первых своих работах, представляет видоизменение прибора Cailletet, при чем охладителем служил жидкий этилен, испаряющийся при низком давлении. Этот прибор изображен на рис. 152. В нем  $bcd$  верхняя часть насоса Cailletet; стеклянная трубка  $q$  изогнута два раза под прямым углом; ее конец расположен внутри стеклянного колокола  $s$ , помещенного в стеклянном цилиндре  $y$ , который содержит хлористый кальций, служащий для высушивания в нем воздуха. В  $s$  находится резервуар  $t$  водородного термометра; трубка  $w$  соединяет  $s$  с вычачивающим насосом. Через пробку  $d$  проходит тонкая медная трубка  $w'c'$ , служащая для вливания жидкого этилена, который содержится в цилиндре  $x$ , окруженном смесью снега или льда с поваренною солью. Если открыть кран  $a'$ , то жидкий этилен сперва проходит по змеевику  $b'$ , окруженному смесью твердой  $CO_2$  с афиром, и затем в сосуд  $s$ , в котором он испаряется. Если давление в  $s$  равно 25 мм., то его температура падает до  $-136^{\circ}$ ; при давлении в 10 мм. получается температура  $-152^{\circ}$ . Кислород легко сгущался в жидкость при

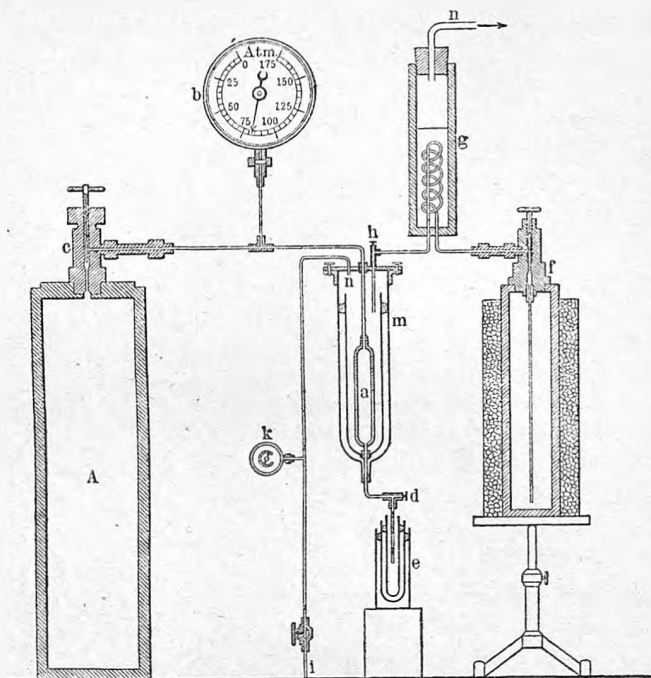
Рис. 152.



температуре около  $-130^{\circ}$  и давлении в 20 атм. Азот, воздух и  $CO$  не сгущались в описанном приборе.

Тогда Вроблевский пошел еще дальше, воспользовавшись кипящим кислородом, как охладителем. Для этого он устроил прибор таким образом, что мог понижать давление в сосуде, в котором был получен жидкий кислород только что описанным способом. Кислород кипит под атмосферным давлением при  $-181,5$ ; под давлением в 20 мм. температура понизилась до  $-200,4$ . В кипящем кислороде удалось сгустить

Рис. 153.



азот и окись углерода. Для получения больших количеств жидкого кислорода или воздуха, который должен служить охладителем для других газов, Ольшевский пользовался прибором, изображенным на рис. 153. Кислород (или воздух) находится в резервуаре *A* под давлением в 100 атм.; отсюда он выпускается в железную бутылку *a*, окруженную жидким этиленом, находящимся в сифоновидном сосуде *f*, окруженном смесью льда и поваренной соли. Этилен проходит из *f* сперва через змеевик, окруженный в *g* смесью твердой углекислоты и эфира, находящейся под низким давлением; трубка *n* ведет к воздушному насосу. Жидкий этилен кипит в *m* под низким давлением, которое получается при помощи насоса, выкачивающего пары этилена через трубку *ni*; *b* и *k* манометры. Жидкий кислород или воздух выпускается при помощи крана *d* в сосуд *e* с тройными стенками.

Moissan и Dewar получили (1897) жидкий фтор, вводя этот газ в стеклянный сосуд, охлажденный жидким кислородом. Около  $-185^{\circ}$  фтор превращается в желтоватую жидкость: при столь низких температурах фтор не действует на стекло. В высшей степени замечательно, что твердый фтор при  $-252,5^{\circ}$  со взрывом соединяется с жидким водородом. Жидкий фтор реагирует при  $-187^{\circ}$  с серой, фосфором, селеном, мышьяком, антраценом ( $C_{14}H_{10}$ ),  $CaO$  и (со взрывом) с твердым метаном.

Весною 1888 г. (10 мая) Dewar'у впервые удалось получить значительные количества жидкого водорода. Он нашел, что жидкий водород кипит под атмосферным давлением при  $-252^{\circ}$ . Плотность жидкого водорода оказалась равною 0,07, т. е., в 14 раз меньше плотности воды. Ожижение водорода удалось путем охлаждения его до  $-205^{\circ}$  в кипящем жидком воздухе и сжатия до 180 атм.; водород расширился затем в пространстве, предварительно охлажденном до  $-200^{\circ}$ , при чем и образовался жидкий водород. Уменьшая внешнее давление над жидким  $H_2$  до 30 мм., Dewar'у удалось получить и твердый водород. Твердый водород представляет стекловидную, прозрачную массу, не похожую на металл.

Ожижение гелия впервые удалось Kamerling-Onnes'у 10 июля 1908 г. Он еще раньше исследовал изотермы гелия между  $+100^{\circ}$  и  $-217^{\circ}$ , и, кроме того, при  $-253^{\circ}$  и  $-259^{\circ}$ ; сравнивая их с изотермами водорода, он, на основании законов соответствующих состояний (гл. XIII, § 9) вычислил критическую температуру гелия равною  $5,3^{\circ}$  abs. Ожижение удалось применением описанного выше метода многократных циклов. Жидкий водород, кипящий под давлением 6 см., охлаждал гелий, сдавленный до 100 атм., до  $15^{\circ}$  abs. При расширении (см. ниже, способ Linde) получался жидкий гелий. Его плотность равна 0,154, т. е. он в 7 раз легче воды. При давлении в 1 см. гелий не затвердевает. В 1909 г. Kamerling-Onnes доводил внешнее давление до 2,2 мм., при чем температура жидкого гелия была ниже  $2,5^{\circ}$ , но затвердевания не замечалось; критическое давление оказалось равным 2,75 атм. В 1911 г. он нашел, что точка кипения  $2,29^{\circ}$  abs.; он достиг температуры  $1,47^{\circ}$  abs. Повидимому, жидкий гелий имеет максимум плотности между  $1,47^{\circ}$  и  $2,37^{\circ}$  abs.

Из многочисленных приборов, ныне служащих для ожижения газов, мы рассмотрим, главным образом, один. Он основан на принципе, повидимому, впервые примененном Linde (публикован в 1895 Schroeter'ом), а затем и Dewar'ом. В приборе Linde охлаждение газа происходит вследствие многократного прохождения через малое отверстие от давления в 200 атм. до давления в 16 атм. Опыты Joule'я и Thomson'a (стр. 449) показывали, что газы при этом охлаждаются, хотя при каждом прохождении понижение температуры не велико. Важнейшую часть своего прибора Linde называет „Gegenstromapparat“; это двойной змеевик, состоящий из наружной и внутренней трубок.

На рис. 154 схематически изображены главнейшие части прибора Linde. Двойной насос  $C$  (компрессор) сжимает воздух до 200 атм. и

вгоняет его в охладитель  $R$ , в котором оседает большая часть водяных паров, а затем по внутренней из двух трубок  $S$  до отверстия в  $G$ , где воздух расширяется до 16 атм., при чем он охлаждается. Затем воздух течет по наружной трубке, как указано стрелками на рисунке, и вновь попадает в компрессор. В  $a$  схематически показано место, где компрессор берет воздух из окружающего пространства.

Воздух вступает во внутреннюю трубку при некоторой температуре  $t_1$ ; проходя по трубке, он охлаждается до  $t_2^0$ , так как снаружи течет воздух

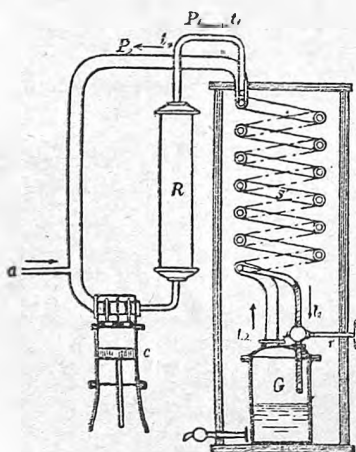
более холодный. Выходя из отверстия, он охлаждается до  $t_3^0$  и течет по наружной трубке в обратном направлении. Легко понять, что  $t_2$ , а следовательно и  $t_3$  должны все более и более понижаться. Наконец  $t_3$  делается ниже критической температуры воздуха, а затем воздух, при давлении в 16 атм. начинает переходить в жидкое состояние.

Водород непосредственно не может быть охлажден при помощи прибора Linde, так как этот газ при расширении (без внешней работы) не охлаждается, но нагревается, если его температура выше  $-100^0$ . Поэтому необходимо сперва охладить водород, напр., жидким воздухом, ниже этой температуры, после чего он может быть охлажден. Olszewski, Dewar, Nernst, Travers и др. строили

приборы, специально назначенные для ожижения водорода.

Другие приборы построили Dewar, Tripler, Hampson, Olszewski, Benedicks; все они основаны на применении охлаждения газа, расширяющегося без внешней работы. Claude впервые в 1902 г. описал прибор, в котором газ охлаждается вследствие такого расширения, которое сопровождается производством внешней работы. Позже он значительно усовершенствовал этот аппарат и приспособил его к добыванию почти чистого кислорода из атмосферного воздуха. В 1909 году он приспособил его к определению содержания в воздухе неона, водорода и гелия. Полное описание своего аппарата Claude поместил в 1906 и 1909 гг. в *Journal de Physique*. Мы ограничимся лишь несколькими указаниями. Воздух при помощи компрессора сжимается приблизительно до 40 атмосфер. Расширяясь он производит внешнюю работу, двигая поршень; эта работа соответствует 6—7 лошадиным силам. Поэтому из 30 лошадиных сил употреблявшейся машины тратились лишь 23—24. При этом в час получалось 20 литров жидкого воздуха, т. е. около 1 литра на час и лошадиную силу. Отделение кислорода и азота основано на том, что точка кипения  $O_2$  лежит выше, чем у  $N_2$ , так что  $N_2$  из жидкой смеси легче испаряется, а  $O_2$ , наоборот, легче конденсируется из газообразной смеси. Аппарат этот дает в 24 часа до 1000 куб. метров почти чистого (до 98 %) кислорода. Охлаждением получавшегося азота до его ожижения Claude получал смесь  $Ne$ ,

Рис. 154.



*H* и *He*. Он нашел (1904), что в 1000000 частей воздуха содержатся 15 частей неона, 5 частей гелия и менее 1 части водорода.

К сожалению, мы в настоящее время (1908) не имеем возможности дать описание других приборов.

В ниже помещенной табличке мы приводим наиболее важный числовой материал. Добавим здесь некоторые, относящиеся к *He*,  $H_2$ ,  $N_2$  и *Ne* сведения.

Гелий. Kamerling-Onnes и Weber находят точки кипения *T* при давлениях *p* (равных упругости насыщенного пара):

$$\begin{array}{l} T = 1^{\circ},475 \quad 3^{\circ},516 \quad 4^{\circ},22 \quad 4^{\circ},91 \quad 5^{\circ},05 \quad 5^{\circ},10 \quad 5^{\circ},15 \quad 5^{\circ},20 \text{ (крит. темп.)} \\ p = 0,415 \quad 35,96 \quad 76,7 \quad 132,9 \quad 152,0 \quad 156,9 \quad 166,8 \quad 171,8 \text{ см.} \end{array}$$

Водород. K.-Onnes и Crommelin. Плотность  $\delta$  жидкого водорода

$$\begin{array}{l} t = -252^{\circ},68 \quad -252^{\circ},77 \text{ (т. кип.)} \quad -255^{\circ},19 \quad -256^{\circ},75 \quad -258^{\circ},27 \text{ C} \\ \delta = -0,07081 \quad 0,07086 \quad 0,07347 \quad 0,007494 \quad 0,007631. \end{array}$$

Твердый  $H_2$  плотнее жидкого; при  $-262^{\circ}$  его плотность 0,08077. При затвердевании ( $-259^{\circ},2$ ) объем уменьшается на 4,8%.

Bulle (1913) дает упругость *p* насыщенного пара в атмосферах:

$$\begin{array}{l} T = 20^{\circ},43 \quad 25^{\circ},85 \quad 31^{\circ},38 \quad 31^{\circ},85 \text{ K} \\ p = 1 \quad 3,90 \quad 9,43 \quad 10,78 \text{ атм.} \end{array}$$

Критическое давление 11 атм. K.-Onnes и Crommelin находят для *p* в см.:

$$\begin{array}{l} T = -258^{\circ},31 \quad -255^{\circ},17 \quad -252^{\circ},68. \\ p = 8,60 \quad 34,53 \quad 78,91 \text{ см.} \end{array}$$

Augustin (1915) находит плотность жидкого водорода при  $-252^{\circ},83$  и давлении в  $p = 745,52$  мм. равную 0,07105.

Смесь  $H_2$  и *He* обладает странными свойствами, как показал K.-Onnes. Он сжимал смесь из одной весовой части *He* и шести частей  $H_2$ . При давлении  $p < 49$  атм. газ помещается над жидкостью, содержащей, главным образом, гелий. При  $p > 49$  атм. жидкость делается легче пара и помещается над паром. Это явление вполне объясняется теорией Van der Waals'a бинарных смесей.

Азот. Crommelin находит давление *p* (в атм.) пара:

$$\begin{array}{l} t = -191^{\circ},88 \quad -148^{\circ},85 \\ p = 1,4727 \quad 30,364 \text{ атм.} \end{array}$$

Аргон. Crommelin: *p* в см.; жидкий:

$$\begin{array}{l} t = -185^{\circ},42 \quad -161^{\circ},23 \quad -150^{\circ},57 \quad -134^{\circ},72 \quad -122^{\circ},44 \text{ C (крит. темп.)} \\ p = 79,371 \quad 564,53 \quad 1041,0 \quad 2222,5 \quad 3645,1 \text{ см.} \end{array}$$



твердый:

$$t = -206^{\circ},04 \quad -197^{\circ},62 \quad -191^{\circ},36 \quad -189^{\circ},30 \text{ (три фазы)}$$

$$p = 6,717 \quad 16,348 \quad 39,429 \quad 51,565 \text{ см.}$$

Неон. К.-Onnes и Crommelin (1915);  $p$  в см.

$$t = -248^{\circ},67 \quad -248^{\circ},51 \quad -247^{\circ},49 \quad -246^{\circ},66 \quad -245^{\circ},92 \quad -245^{\circ},88$$

$$p = 32,35 \quad 32,50 \quad 45,16 \quad 60,52 \quad 76,01 \quad 76,71$$

—  $245^{\circ},68$  С (тр. точка)  
81,62 см.

Плотность жидкого неона 1,209 при  $-245^{\circ},88$  и 1,248 при  $-248^{\circ},51$ .

Wahl (1912, 1913) исследовал кристаллы затвердевших газов и других веществ, затвердевающих при низких температурах. Он находит, что кристаллы водорода изотропны. Кислород полиморфен; переход при  $-227^{\circ}$ , кристаллы первой формы, по видимому, гексагональны.  $N_2$ , Ar,  $CH_4$  кристаллизуются в правильной системе. Кристаллы хлора и брома принадлежат к орторомбической системе; этиловый эфир дает кристаллы ромбические, этиловый и метиловый спирты и  $CS_2$  — моно- или триклинномерные. О полиморфных превращениях уже упоминалось на стр. 330 (опыты Eucken'a).

Приводим обзор критических температур и давлений (глава XIII), точек кипения под нормальным давлением в 760 мм. и точек плавления по новейшим (1918 г.) данным.

Вещество	Критич. темпер.	Критич. давление (атмосферы)	Темпер. кипения	Темпер. плавления
Гелий . . . . .	$-267,8$ ( $5,2^{\circ}$ abs.)	2,26	$4,22^{\circ}$ abs.	—
Водород . . . . .	$-241$	11	$-252,6$	$-259^{\circ},2$
Воздух . . . . .	$-140$	39	( $-191$ )	—
Кислород . . . . .	$-118,8$	49,71	$-182,97$	$-219$
Азот . . . . .	$-147$	33,49	$-195,6$	$-210,5$
Озон . . . . .	—	—	$-119$	—
Аргон . . . . .	$-122,44$	48,0	$-185,84$	$-187,9$
Криптон . . . . .	$-62,5$	54,3	$-152$	$-169$
Ксенон . . . . .	$+14,7$	57,2	$-109$	$-140$
Неон . . . . .	$-230$	29	$-245,92$	$-252,6(?)$
CO . . . . .	$-138,7$	36	$-190$	$-207$
Фтор . . . . .	$-120(?)$	40(?)	$-187$	$-223$
NO . . . . .	$-92,9$	64,6	$-150,2$	$-160,6$
Метан . . . . .	$-82,6$	54,2	$-164$	$-186,0$
$N_2O$ . . . . .	$-36,5$	71,9	$-89,8$	$-102,3$
Этилен . . . . .	$+9,5$	50,7	$-102,5$	$-169$
Ацетилен . . . . .	$+35,5$	61,6	$-81,0$	$-81,5(?)$
Фтористый водород . . . . .	—	—	—	$-92,3$
Фосфористый водород . . . . .	$+52,8$	64	$-86,4$	$-133$
Мышьяковистый водород . . . . .	—	—	$-55$	$-119$
Сурьмянистый водород . . . . .	$+138$	91	$-18$	$-91,5$

(740 мм.)

Вещество	Критич. темпер.	Критич. давление (атмосферы)	Темпер. кипения	Темпер. плавления
$BF_3$ . . . . .	—	—	— 101,0	— 127,0
$SiF_4$ . . . . .	— 1,5	50,0	— 65,0 (1810 мм.)	— 77
$SeH_2$ . . . . .	+ 138	91	— 41	— 68
$PF_3$ . . . . .	—	—	— 95	— 160
$PF_5$ . . . . .	—	—	— 75	— 82
$NO_2F$ . . . . .	—	—	— 63,5	— 139
$PF_3O$ . . . . .	—	—	— 75	— 82
Этан. . . . .	+ 32,1	49,0	— 85,4	— 171,4
Пропан . . . . .	97	44	— 45	—
$HCl$ . . . . .	51,4	82	— 83,7	— 101,3
$NH_3$ . . . . .	132,9	113	— 33,5	— 77,7
Циан . . . . .	128,1	59,6	— 21	— 34,4
Сероводород . . . . .	100,4	92	— 60,2	— 83,0
$SO_2$ . . . . .	157,1	78,25	— 10,1	— 76
Хлор . . . . .	146,0	93,5	— 33,6	— 102
$CO_2$ . . . . .	31,1	73	— 78	(— 65,0)
Сероуглерод . . . . .	273,0	72,87	46	— 112,0
Алкоголь . . . . .	243	78,1	62,96	— 112,3
Эфир . . . . .	197	35,8	34,9	— 117,6
Хлороформ . . . . .	260	54,9	61	— 63,7
Толуол . . . . .	321	—	110	— 94,2
Эманация радия: Rutherford (1909). . . . .	—	—	— 65	—
Gray и Ramsay . . . . .	—	—	— 62	— 71
Rankine (1910, вы- числ.) . . . . .	+ 104,5	—	—	—

Точка кипения жидкого воздуха зависит от процентного содержания кислорода, увеличивающегося во время испарения.

§ 7. Испарение твердых тел. Твердые тела могут переходить в газообразное состояние так, что промежуточная жидкая фаза или незаметна, или вовсе отсутствует. Весьма вероятно, что все твердые тела постоянно испаряются, выделяя частицы хотя бы и в минимальных количествах. Косвенным доказательством существования пара, окружающего твердые тела может служить тот запах, который характерен для многих твердых тел.

Zenghelis (1904) показал, что даже весьма тугоплавкие окислы металлов испаряются. Он подвешивал листочки серебра в замкнутых сосудах над исследуемыми окислами и нашел, что с течением времени образуются на серебре пятна, как результат воздействия паров окислов. В последующей работе (1907) Zenghelis исследовал испарение элементов (металлов и иных), окислов, гидроксидов и многих солей, которые он употреблял в порошкообразной форме. Отчетливое действие на серебряные листки оказали  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Sb$ ,  $Ar$ ,  $S$ ,  $Se$ ,  $Te$  и красный фосфор. Moss показал, что при обычных температурах  $S$  испаряется. Он удерживал в горизонтальном положении эвакуированную стеклянную трубку, содержащую на одном конце куски серы. Через 20 лет, в продолжение которых темпера-

тура трубки не повышалась выше  $22^{\circ}$ , на другом конце трубки оказались небольшие ромбические кристаллы, которые еще через 5 лет достигли 0,2 мм. в диаметре. Упругость  $p_1$  пара, окружающего твердые тела, если о таковой вообще можно говорить, во всяком случае, для огромнейшего числа тел весьма мала. С повышением температуры, когда тело близко к переходу в жидкое состояние, упругость пара может сделаться довольно значительной.

Ramsay и Young'у удалось исследовать давление пара камфоры. Подобные же измерения производили затем Arctowski, Allen (1900, камфора), Stelzner (1901, камфора, нафталин,  $HgCl$ ,  $HgJ$ ,  $HgBr$  и др.) и Niederschulte (1903, те же вещества, антрацен, бензойная кислота и др.), Küster (1905), Barker (1910), Wegscheider (1910,  $NH_4Cl$ ) и др.

Для давления паров нафталина Stelzner находит при  $35^{\circ}$  около 0,2 мм., при  $55^{\circ}$  около 1,2 мм. и при  $75^{\circ}$  около 5,4 мм.

Allen дает следующие числа:

$t = 0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$60^{\circ}$	$70^{\circ}$	$75^{\circ}$
$p' = 0,022$	0,080	0,135	0,320	0,81	1,83	3,95	5,43 мм.

Barker (1910) находит:

$t = 0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$
$p' = 0,023$	0,0644	0,164	0,378 мм.

Rolla (начало 1910; работа не опубликована, но упомянута Barker'ом) находит для нафталина при  $0^{\circ}$   $p' = 0,0088$  мм. Сперанский (1903) находит  $p' = 6,44$  мм. при  $80^{\circ}$ .

Центнершвер (1913) нашел для упругости  $p$  паров фосфора при  $20^{\circ}$  в различных газах:

в $H_2$	$O_2$	$CO_2$	Светильн. газе	Воздухе и паре иод. бензола.
$p = 0,0253$	0,0251	0,0312	0,0242	0,0253 мм.

Упругость паров щелочных металлов измеряли Jewett (1902), Gebhardt (1903), Hackspill (1912) и Krbner (1913). Приводим некоторые из чисел Gebhardt'a для упругости паров натрия (первые четыре числа исправлены Krbner'ом)

$t$	$p$ мм.	$t$	$p$ мм.	$t$	$p$ мм.	$t$	$p$ мм.
$360^{\circ}$	0,32	$420^{\circ}$	1,9	$480^{\circ}$	6,1	$540^{\circ}$	18,5
$380^{\circ}$	0,92	$440^{\circ}$	2,9	$500^{\circ}$	8,6	$560^{\circ}$	33,2
$400^{\circ}$	1,20	$460^{\circ}$	4,2	$520^{\circ}$	12,4	$570^{\circ}$	8,00

Hackspill дает числа  $p$  для паров  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$  и  $Cs$ :

$t$	$Na$	$K$	$Rb$	$Cs$
$260^{\circ}$	—	—	0,3	0,7 мм.
$300^{\circ}$	—	0,5	1,4	2,2 "
$360^{\circ}$	0,2	2,3	5,2	8,0 "
$400^{\circ}$	0,4	4,8	—	17,5 "

Kröner определил  $p$  (в мм.) для паров  $K$  и  $Cs$ :

$t$	$Cs$	$K$	$t$	$Cs$	$K$	$t$	$K$
249°, 5	0,31	0,05	307°, 5	2,26	0,43	364°, 0	1,86
268°, 8	0,74	0,11	327, 2	3,61	0,73	381, 5	2,84
288°, 0	1,34	0,21	346, 5	5,45	1,17	398, 6	4,01

Langmuir находит для упругости  $p$  паров вольфрама формулу

$$Lg_{10} p = 15,502 - \frac{47,440}{T} - 0,9 Lg_{10} T.$$

При 2400° К (лампочка)  $p = 50 \cdot 10^{-9}$  мм.; при 3623° К (точка плавления)  $p = 0,080$  мм. Точка кипения, вероятно, около 5100° К.

Испарение твердых тел может быть наблюдаемо при температурах, лежащих выше точки плавления, если тело находится под весьма малым внешним давлением и если образующиеся пары быстро отводятся, напр., если тело помещено под колокол непрерывно действующего воздушного насоса. Carnelley показал, что лед при таких условиях быстро испаряется. В этом случае жидкая фаза незаметна, ибо каждая частичка льда, расплавившись, немедленно испаряется. Но и ниже 0° лед окружен паром, упругость которого вполне измерима; она при  $-10^\circ$  еще равна, примерно, 2 мм.

Общие формулы (14, 15, 16) стр. 485, которые мы вывели для перехода вещества из одного состояния в другое, очевидно приложимы и к случаю перехода из твердого состояния в газообразное. Введем следующие обозначения:  $q$  скрытая теплота испарения жидкости,  $q'$  скрытая теплота плавления,  $\sigma$  удельный объем насыщенного пара над жидкостью,  $\sigma'$  то же над твердым телом,  $s$  удельный объем жидкости,  $s'$  — твердого тела,  $p$  упругость пара над жидкостью,  $p'$  то же над твердым телом. Скрытая теплота испарения твердого тела, очевидно, равна  $q + q'$ . Допуская, что жидкость может быть переохлаждена (стр. 472), мы можем рассматривать давления  $p$  и  $p'$  при одной и той же температуре  $T$ . Формула (16) дает:

для испарения жидкости  $q = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (48)$

для испарения твердого тела  $q + q' = AT(\sigma' - s') \frac{\partial p'}{\partial t} \dots \dots \dots (48, a)$

В виду малости  $s$  и  $s'$  сравнительно с  $\sigma$  и  $\sigma'$ , мы можем пренебречь этими величинами, или, по крайней мере, положить  $s' = s$ . Тогда для испарения твердого тела получаем

$$q + q' = AT(\sigma' - s) \frac{\partial p'}{\partial t} \dots \dots \dots (49)$$

При температуре плавления  $T$  мы должны иметь  $p = p' = p_0$  и  $\sigma = \sigma' = \sigma_0$ , ибо при этой температуре все три фазы существуют одновременно, т. е. в замкнутом пространстве могут находиться, соприкасаясь между собою, вещество твердое, жидкое и парообразное, при чем последнее одинаково принадлежит твердому телу и жидкости; его упругость и удельный объем суть  $p = p' = p_0$  и  $\sigma = \sigma' = \sigma_0$ .

Относительно температуры плавления  $T_0$ , при которой существуют одновременно все три фазы, а упругости  $p$  и  $p'$ , и удельные объемы  $\sigma$  и  $\sigma'$  делаются равными, мы сделаем весьма важное замечание. Эта температура вполне определенная, не совпадающая с обычной температурой плавления, хотя и в высшей степени мало от нее отличающаяся. Мы знаем, что температура плавления зависит от внешнего давления. Обычная температура плавления относится к нормальному барометрическому давлению в 760 мм.; температура же плавления  $T_0$ , при которой одновременно рядом существуют все три фазы, относится к тому специальному давлению  $p_0$ , которое одинаково для паров над жидким и для паров над твердым телом. Отсюда ясно что напр., для льда и воды температура  $T_0$  точка плавления при давлении  $p_0 = 46$  мм. немного выше  $0^\circ$ . Для других тел  $T_0$  вообще говоря, немного ниже табличной точки плавления, относящейся, как известно, к давлению в 760 мм. Из сказанного видно, что все три фазы могут одновременно существовать (в замкнутом пространстве и при отсутствии других тел, которые увеличили бы число фаз) только при одной определенной температуре  $T_0$  и при одном определенном давлении  $p_0$ , т. е. для них существует только одно возможное состояние, изображаемое на осях  $p$  и  $t$  определенной точкою. Это знаменитая тройная точка, к которой мы еще возвратимся в последней главе. Все изложенное основано на предположении, что при температурах иных чем  $T_0$ , упругости  $p$  и  $p'$  различны.

Regnault, определявший упругости пара над льдом и над переохлажденной водой при одинаковых температурах, не мог заметить разности между этими давлениями, и потому полагал, что они равны, т. е., что  $p = p'$ . Однако, W. Thomson (1851), а позже Kirchhoff (1858) показали, что кривые  $p' = f_1(t)$  и  $p = f(t)$  не могут совпадать, ибо их касательные в точке  $T = T_0$ ,  $p = p' = p_0$  составляют между собою некоторый угол. Действительно, при  $T = T_0$  имеем  $\sigma = \sigma' = \sigma_0$ , и тогда (48) и (49) дают, если ввести  $E = \frac{1}{A}$ :

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{e' E}{T_0(\sigma - s)} \dots \dots \dots (50)$$

Мы видим, что  $\frac{\partial p'}{\partial t} > \frac{\partial p}{\partial t}$ ; это значит, что кривая  $p' = f_1(t)$  расположена ниже кривой  $p = f(t)$ , ибо для первой тангенс угла касательной с осью  $t$  больше, чем для второй. Отсюда следует, что кривая  $p' = f_1(t)$  упругости пара над твердым телом при  $T < T_0$  и кривая  $p = f(t)$  упругости пара над жидкостью при  $T > T_0$ , хотя и встречаются в точке  $T = T_0$ , но не имеют в этой точке общей касательной. Формула (50) дает возможность вычислить разность  $\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}$ , т. е. разность приращений давлений  $p'$  и  $p$  при температуре  $T_0$ , при чем приращения отнесены к повышению температуры на  $1^\circ$ . Для льда и воды имеем  $e' = 79$ ,  $T = 273$ ,  $\sigma = 205$ ,;  $E = 426$ , а потому (50) дает

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,599 \frac{\text{килогр.}}{\text{кв.-метр.}}$$

Разделив это число на 13,596, получаем ту же разность в миллиметрах ртутного столба, так как давление одного миллиметра на кв. метр равно 13,596 килогр., где 13,596 плотность ртути при 0°. Таким образом, имеем

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,044 \frac{\text{мм.}}{1^\circ \text{C}} \dots \dots \dots (50, a)$$

Ramsay и Young (1884 и 1887, первая работа подверглась критике R. Helmholtz'a), Fischer (1886), Juhlin и Ferche (1891) исследовали давления  $p$  и  $p'$  паров воды и бензола над жидким и над твердым веществом и нашли, что действительно  $p$  и  $p'$  не равны между собою, но что они для воды и льда при 0°, для бензола при 5°,3 делаются одинаковыми. Приводим числа Juhlin'a для воды и льда:

$t$	$p$ Над водой.		$p'$ Над льдом.	
			Наблюд.	Вычисл.
0°	4,6 мм.	4,6 мм.	4,6 мм.	—
— 2°	3,995	3,916	3,916	3,918
— 4°	3,450	3,321	3,321	3,318
— 6°	2,973	2,808	2,808	2,804
— 8°	2,558	2,374	2,374	3,366
— 10°	2,191	1,997	1,997	1,993

Thiesen (1899) показал, что разность  $p - p'$  достигает наибольшего значения при  $-11,7^\circ$ , причем  $p = 1,873$  мм.,  $p' = 1,672$  мм. и след.  $p - p' = 0,201$  мм. Kolaček и Wuellner вывели формулу для отношения  $p : p'$ , основываясь на формуле Hertz'a, которая будет рассмотрена в следующей главе. Формула Kolaček'a имеет вид

$$\lg \frac{p}{p'} = a \lg \frac{T_0}{T} + b \frac{T_0 - T}{T} \dots \dots \dots (51)$$

где  $a$  и  $b$  постоянныя, зависящие от свойств вещества. Для воды и льда  $a = 4,5342$ ,  $b = -1,8765$ ; при помощи этих значений найдены числа последнего столбца, которые, как видно, прекрасно согласуются с числами, полученными из наблюдений.

Thiesen (1899) вывел для  $p$  и  $p'$  формулы для льда и для воды. Первая имеет вид

$$\lg \frac{p}{p_0} = C \frac{t}{T}, \dots \dots \dots (51, a)$$

вторая —

$$\lg \frac{p}{p_0} = \frac{t}{T} (a - bt + ct^2) \dots \dots \dots (51, b)$$

Здесь  $p_0$  означает давление пара при 0°,  $t$  — вычисленную температуру точки замерзания,  $T = t + 273$  — абсолютную температуру,  $C$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — постоянныя,  $\lg$  означает Brigg'ов логарифм. Для  $p_0$  сюда следует подставить величину (50, b). Scheel (1903) показал, что формула Thiesen'a хорошо согласуется с данными наблюдений. В позднейшей работе (1905)

Scheel пользовался формулами, получающимися из формулы Hertz'a, именно:

$$\left. \begin{aligned} \lg p &= 23,58652 - 5 \lg T - \frac{2933,45}{T} \\ \lg p' &= 11,4796 - 0,4 \lg T - \frac{2687,4}{T} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (51, c)$$

Эти формулы очень хорошо согласуются с результатами наблюдений. Чрезвычайно тщательное исследование опубликовали затем (1904) Scheel и Heuse. Для  $p_0$  они находят величину, равную 4,5788 мм., вполне совпадающую с (50, b). Далее, они измерили  $p$  до  $-15,3^{\circ}$  и  $p'$  до  $-67,9^{\circ}$ . Приведем несколько чисел. Для воды:

$t = 0^{\circ}$	$-5^{\circ}$	$-10^{\circ}$	$-15^{\circ}$	$-16^{\circ}$
$p = 4,597$	3,171	2,160	1,445	1,331 мм.

Для льда:

$t = 0^{\circ}$	$-10^{\circ}$	$-20^{\circ}$	$-30^{\circ}$	$-40^{\circ}$	$-50^{\circ}$	$-60^{\circ}$	$-68^{\circ}$
$p' = 4,579$	1,963	0,784	0,288	0,096	0,0296	0,073	0,0008 мм.

Для разности (50, a) из этих чисел получается, приблизительно 0,041 миллим.

Thiesen (1909) показал, что результаты, полученные Scheel'ем и Heuse, также хорошо согласуются с формулой

$$\lg \frac{p'}{p_0} = 8,891 \frac{t}{252+t} \dots \dots \dots (51, d)$$

или с формулой

$$\lg \frac{p'}{p_0} = 9,632 (1 - 0,00035 t) \frac{t}{T} \dots \dots \dots (51, e)$$

Обе эти формулы сходны с формулой (51, a). Наконец, Nernst (1909) измерил величину  $p'$ ; из полученных результатов он опубликовал до сих пор лишь три числа:

$t =$	$-30^{\circ}$	$-40^{\circ}$	$-50^{\circ}$
$p' =$	0,291	0,0962	$-0,301$ мм.

Согласие между этими числами и полученными Scheel'ем и Heuse удовлетворительное. Nernst дает общую формулу

$$\lg p' = -\frac{2611,7}{T} + 1,75 \lg T - 0,00210 T + 6,5343 \dots \dots (51, f)$$

Исследования Ferche дали для бензола при  $t_0 = 5^{\circ},6$  общее давление  $p_0 = p = p' = 35,5$  мм., и, далее,

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0,523 \text{ мм.}$$

при  $t = 5^{\circ},6$ , между тем как формула (50) дает 0,541.

Kuener и Robson (1902) нашли, что при  $-60^\circ$  давление паров  $CO_2$  над жидкостью равно 4,30 атм., а над твердым веществом 3,97 атмосфер.

§ 8. Диссоциация. Мы не имеем возможности останавливаться на всех возможных случаях диссоциации, разбор которых можно найти в книгах Duhem'a, Пасальского, Nernst'a и др. Ограничиваемся кратким указанием на случай диссоциации твердого тела, распадающегося на одно твердое тело и одно газообразное. Сюда относится классический пример распада  $CaCO_3$  на  $CaO$  и  $CO_2$ , впервые изученный Aimé (1837), а затем Debray (1867) и Le Chatelier (1886). Оказывается, что упругость  $p$  углекислого газа есть вполне определенная функция температуры  $t$ . Если нагреть  $CaCO_3$  до некоторой температуры  $t$ , то получается вполне определенная упругость  $CO_2$ ; если до той же температуры  $t$  нагреть  $CaO$ , окруженную углекислым газом, то последний поглощается, пока давление не сделается равным  $p$ . Из новых работ упомянем только об исследованиях A. Smith и Calvert (1914) и A. Smith и Lombard (1915) над диссоциацией  $NH_4Br$ ,  $NH_4J$ ,  $NH_4Cl$ ,  $N(CH_3)_4Cl$ ,  $N(CH_3)_4J$ ,  $PH_4J$  и  $PCl_5$ .

Общие формулы (14), (15) и (16) стр. 485. приложимы и к этому переходу от одного состояния к другому, так что мы и здесь имеем

$$q = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (52)$$

где  $q$  скрытая теплота диссоциации, которую мы отнесем к одной грамм-молекуле вещества,  $\sigma$  и  $s$  удельные объемы одной грамм-молекулы газа и твердого вещества, или точнее  $\sigma - s$  есть увеличение общего объема при диссоциации одной грамм-молекулы вещества. Формулу (52) вывел впервые Horstmann. Небезинтересно вывести ее из теории термодинамического потенциала, подобно тому, как мы на стр. 486, вывели соответствующую формулу для случая плавления. Пользуемся следующими обозначениями. Пусть  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  число грамм-молекул трех веществ, напр.,  $CaCO_3$ ,  $CaO$  и  $CO_2$ ;  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_3$  потенциалы одной грамм-молекулы, так что потенциал  $\Phi$  системы

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3 \dots \dots \dots (53)$$

Условие равновесия системы  $d\Phi = 0$ , т. е.

$$\varphi_1 dn_1 + \varphi_2 dn_2 + \varphi_3 dn_3 = 0.$$

Числа  $dn_1$ ,  $dn_2$ ,  $dn_3$  должны быть пропорциональны числам  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , показывающим, сколько молекул каждого из веществ образуется при диссоциации; для случая  $CaCO_3 = CaO + CO_2$  имеем, напр.,  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_3 = 1$ . Мы имеем, следовательно, вообще

$$\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \nu_3 \varphi_3 = 0.$$

Если  $p$  и  $t$  бесконечно мало изменяются, то эта сумма должна оставаться равной нулю; это дает

$$\left( \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial p} \right) dp + \left( \nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial t} \right) dt = 0.$$



Но  $\frac{\partial \varphi_i}{\partial p_i} = A v_i$  и  $\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -s_i$ , где  $v_i$  об'ем,  $s_i$  энтропия одной грамм-молекулы вещества, см. (74) стр. 435. Итак

$$A (\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3) dp - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) dt = 0.$$

Но  $\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$  равно изменению  $\sigma - s$  об'ема при диссоциации одной грамм-молекулы;  $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$  равно изменению энтропии системы при тех же условиях. Изменение энтропии равно поглощенной теплоте  $q$ , деленной на абсолютную температуру  $T$ . Таким образом, получаем

$$A (\sigma - s) dp = \frac{q}{T} dt,$$

а это и есть формула (52).

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

- Stefan.* Wien. Ber. 68 p. 385, 1873; 83 p. 943, 1881.  
*Срезневский.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 14 p. 420, 483, 1882; 15 p. 1, 1883.  
*Vaillant.* C. R. 146 p. 582, 1908; 150 p. 213, 689, 1048, 1910; Journ. de phys. 1910, p. 919, 978; 1911, p. 877; Journ. chim. phys. 10 p. 680, 1912.  
*Marcelin.* Wied. Ann. (9) 3 p. 185, 1915.  
*Nesta Thomas и Ferguson.* Phil. Mag. (6) 34 p. 308, 1917.  
*Jeffers.* Phil. Mag. (6) 35 p. 270, 1918.

### К § 2.

- Papin.* A new digestor. London 1681 и 1867; La manière d'amollir les os. Amsterdam 1681 и 1685.  
*Bunsen.* Pogg. Ann. 72 p. 159, 1847.  
*Kahlbaum.* Chem. Ber. 29, 71, 1896.  
*Beckmann.* Ztschr. f. phys. Chem. 40 p. 129, 1902; 44 p. 164, 1903; 63 p. 177, 1908; 78 p. 725, 1912; 79 p. 177, 1912.  
*Ramsay и Young.* Phil. Mag. (5) 20 p. 215, 1885; 21 p. 33, 135, 1886, 22 p. 32, 1886; Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 249, 1887.  
*Markwald.* Beziehungen zwischen Siedepunkt und chem. Konstitution. Berlin 1888.  
*Crafts.* Chem. Ber. 29 p. 709, 1887.  
*Everrett.* Phil. Mag. (6) 4 p. 335, 1902.  
*Walden.* Ztschr. f. phys. Chem. 65 p. 183, 1909.  
*Greenwood.* Proc. R. Soc. 82 p. 396, 1909; 83 p. 403, 1910; Phys. Chem. 76 p. 484, 1911.  
*Berry.* Proc. Camb. Phil. Soc. 17 p. 31, 1913.  
*Plummer.* Phil. Mag. (6) 32 p. 371, 1916.  
*Burgess и Wartenberg.* Bull. Bur. of Stand. 13 p. 365, 1916.  
*Warburg.* Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 1.

### К § 3.

- Eller.* Histoire de l'Académie de Berlin, 1746, p. 42.  
*Leidenfrost.* De aquae communis nonnullis qualitatibus. Duisburg 1756.  
*Boutigny.* C. R. 10 p. 397, 1840; 22 p. 300, 1851; 52 p. 91, 1861; 53 p. 1062, 1861; Etudes sur les corps à l'état sphéroïdal. 3 изд. Paris 1857; Ann. chim. et phys. (3) 9 p. 350, 1843; 11 p. 16, 1844; 27 p. 54, 1849; 28 p. 178, 1850.  
*Colley.* Pogg. Ann. 143 p. 125, 1871.  
*Геаеуе.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 8 p. 310, 1876.  
*Kristensen.* Tidschrift for Physik og Chemie (2) 9 p. 161, 1888; Beibl. 13 p. 155, 1889.  
*Gossart.* Ann. chim. et phys. (7) 4 p. 391, 1895.  
*Baidorf.* Phys. Rev. 35 p. 217, 1912.

## К § 4.

- Dieterici*. Wied. Ann. (4) 6 p. 869, 1901.  
*Stef. Meyer*. Wied. Ann. (4) 7 p. 937, 1902.  
*Ritter*. Wien. Ber. 111 p. 1046, 1902.  
*Regnault* (вода). Relations des expériences 1 p. 635; Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. 21, 1847.  
*Herwig*. Pogg. Ann. 137 p. 19, 592, 1869.  
*Winkelmann*. Wied. Ann. 9 p. 208, 358, 1880.  
*Henning*. Wied. Ann. (4) 21 p. 849, 1905; 29 p. 441, 1909.  
*Луэкин*. Ann. chim. et phys. (7) 7 p. 251, 1896; 13 p. 289, 1898; Instr. 16 p. 129, 1896.  
*Ramsay* и *Miss Marshall*. Rep. of British Assoc. Ipswich 1895, p. 628; Phil. Mag. (5) 41 p. 38, 1896.  
*Griffiths* и *Miss Marshall* (бензол). Phil. Mag. 41 p. 1, 1896.  
*Miss Marshall*. Phil. Mag. (5) 43 p. 27, 1897; C. R. 122 p. 1333, 1896.  
*Svensson*. Oefvers. af K. Akad. Foerhandl. Stockholm 52 p. 535, 1895.  
*Regnault* (другие жидкости). Rel. des expér. 2 p. 97.  
*Berthelot*. C. R. 82 p. 118, 1876; 85 p. 646, 1877; 88 p. 52, 1879; 89 p. 119, 1879; 90 p. 1510, 1880; 93 p. 118, 1881; Ann. chim. et phys. (5) 6 p. 145, 1875; 12 p. 529, 1877.  
*Regnault* (ожигенные газы). Ann. chim. et phys. (4) 24 p. 375, 1871; Expériences 3 p. 925, 1870.  
*Курбатов*. Ж. П. Ф.-Х. О. 34 p. 250, 659, 766, 1902; 35 p. 319, 1903; Ztschr. f. phys. Chem. 43 p. 104, 1903.  
*Chappuis*. Ann. chim. et phys. (6) 15 p. 498, 1888; C. R. 104 p. 897, 1887; 106 p. 1007, 1888.  
*Trouton*. Phil. Mag. (5) 18 p. 54, 1884.  
*Луэкин* (правило Trouton'a). C. R. 119 p. 601, 645, 1894; 120 p. 556, 1895.  
*Pagliani*. Rend. R. Accad. dei Lincei (5) 3 p. 69, 1894; Nuovo Cimento (4) 2 p. 312, 1895; Beibl. 18 p. 656, 901, 1894; 20 p. 360, 1896.  
*Linebarger*. Sill. Journ. (3) 49 p. 380, 1895.  
*Aubel*. Journ. de phys. (3) 5 p. 70, 1896.  
*Бачинский*. Ztschr. f. phys. Chem. 43 p. 369, 1903.  
*Findlay*. Ztschr. f. phys. Chem. 41 p. 35, 1902.  
*Краевич*. Ж. П. Ф.-Х. О. 21 p. 137, 1889.  
*Houllévigie*. Journ. de phys. (3) 5 p. 159, 1896.  
*Walden*. Ztschr. f. phys. Chem. 65 p. 228, 1909.  
*Mathias*. C. R. 140 p. 1174, 1905; Journ. de phys. (4) 4 p. 733, 1905; 7 p. 618, 1908.  
*Richards* и *Mathews*. Journ. of Amer. Chem. Soc. 33 p. 863, 1911.  
*A. W. Smith*. Phys. Rev. 32 p. 628, 1911; 33 p. 173, 1911.  
*Wehnelt* и *Muscelanu*. Verh. d. d. phys. Ges. 1913, p. 1032.  
*Berthelot*. C. R. 160 p. 657, 1915.  
*Lewis*. Phys. Chem. 78 p. 24, 1911; 79 p. 185, 1912; 81 p. 626, 1913.  
*А. Родаевич*. Ж. П. Ф.-Х. О. 1913, p. 355.  
*Mills*. Phil. Mag. (6) 20 p. 629, 1910; 21 p. 84, 1911.  
*Carlton-Sutton*. Proc. R. Soc. 93 p. 155, 1917.  
*Mathews*. Journ. phys. Chem. 21 p. 536, 1917.  
*Eucken*. Verh. d. d. phys. Ges. 1916, p. 16.  
*Keesom*. Communicat Phys. Labor. Leiden 137e, 1913.  
*Arrhenius*. Meddelander från K. Vetenskaps. Nobelinstitut Nr. 3, 1915; Физич. Обзор. 1915, p. 206.  
*Dieterici*. Wied. Ann. (4) 25 p. 569, 1908.  
*Steinhaus*. Diss. Kiel 1909.  
*Forcrand*. C. R. 156 p. 1439, 1648, 1809, 1913 r.  
*Wartenberg*. Ztschr. f. Elektrochem. 19 p. 49, 1913.

## К § 6.

*Shearer*. Phys. Rev. 15 p. 243, 1902; полный обзор литературы вопроса о низких температурах (ожижение газов, измерение температур, свойства веществ) за время от 1890 до 1902 года.

*Wirkner*. Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung. Hamburg 1897 (содержит очерк и литературу вопроса об ожигении газов).

*Faraday*. Phil. Trans. 1823 p. 160, 189; 1845, p. 155; Ann. chim. et phys. (2) 22, 1823; (3) 15, 1845.

*Thilorier*. Ann. chim. et phys. (2) 60, 1835; L'Institut Nr. 58 p. 197 126 p. 327; 127 p. 331.

*Natterer*. Pogg. Ann. 62 p. 132, 1844.

*Villard и Jarry*. Journ. de phys. (3) 4 p. 511, 1895.

*Cailletet*. C. R. 85 p. 851, 1016, 1213, 1270, 1877; 86 p. 97, 1878; 94 p. 1224, 1882; 98 p. 1565, 1884; 99 p. 213, 1884; Ann. chim. et phys. (5) 15 p. 138, 1878; Journ. de phys. (2) 4 p. 293, 1885; Arch. Sc. phys. 66 p. 16, 1878.

*Pictet*. C. R. 85 p. 1214, 1220; 86 p. 106, 1878; Arch. d. sc. phys. et natur (2) 61 p. 16 1878; (3) 13 p. 212, 1885; Ann. chim. et phys. (5) 13, 1878.

*Ogier*. C. R. 88 p. 236, 1879.

*Hosvay*. Bull. Soc. chim. 37 p. 299, 1882; Chem. Ber. 15 p. 1186, 1882.

*Ansdell*. Proc. R. Soc. 29 p. 209, 1879; 34 p. 113, 1882; Chem. News 41 p. 75, 1880.

*Hautefeuille и Chappuis*. C. R. 94 p. 1249, 1890.

*Bluemcke*. Wied. Ann. 34 p. 10, 1888.

*Wroblewski u. Olszewski*. Wied. Ann. 20 p. 243, 1883; Journ. de phys. (2) 2 p. 485, 1883.

*Wroblewski*. Wied. Ann. 20 p. 860, 1883; 25 p. 371, 1885; 26 p. 134, 1885; Wien. Ber. 97 p. 1321, 1885; C. R. 97 p. 166, 308, 1552, 1883; 98 p. 304, 982, 1884; 99 p. 136, 1884; 102 p. 1010, 1886; Repert. d. Physik 20 p. 443, 1884; 25 p. 265, 329, 1889 (издано после смерти автора).

*Olszewski*. Wied. Ann. 31 p. 58, 1883; 37 p. 337, 1889; 56 p. 133, 1895; Phil. Mag. (5) 39 p. 188, 1895; Ztschr. f. phys. Chem. 16 p. 380, 1895; C. R. 98 p. 365, 914, 1884; 99 p. 133, 184, 706, 1884; 100 p. 350, 940, 1885; 101 p. 238, 1885; Wien. Ber. 94 p. 209, 1886; 95 p. 253, 1887.

*Olszewski* (кипение и крит. темп.  $H_2$ ). Wied. Ann. 56 p. 133, 1895; (4) 17 p. 986, 1905; Bull. de l'Acad. de Cracovie 1912, p. 1; Phil. Mag. (5) 40 p. 202, 1895; Ann. chim. et phys. (8) 8 p. 193, 1906; (аргон) Phil. Trans. London 186 p. 253, 1895; Ztschr. f. phys. Chem. 16 p. 380, 1895.

*Olszewski* (гелий). Wied. Ann. 59 p. 184, 1896; W. A. (4) 17 p. 994, 1905; Ann. d. chim. et phys. (8) 8 p. 139, 1906.

*Olszewski* (обзор). Rev. scientif. 1896, p. 414; Ж. Р. Ф.-Х. О. 28, отд. хим. II p. 102, 1896.

*Moissan и Dewar*. C. R. 124 p. 1202, 1897; 125 p. 505, 1897; 136 p. 785, 1903.

*Dewar*. Phil. Mag. (5) 18 p. 210, 1884; 34 p. 205, 326, 1892; 36 p. 328, 1893.

*Dewar* (водород и гелий). C. R. 126 p. 1408, 1898; Proc. R. Soc. 63 p. 256, 1898; Proc. Chem. Soc. 1898, p. 146; Nature (англ.) 58 p. 56, 1898; Ann. d. chim. et phys. (7) 18 p. 145, 1899; 23 p. 417, 1901; Journ. de phys. 1901 p. 441; Proc. R. Soc. 85 p. 589, 1911.

*Linde*. Ztschr. f. d. gesamt. Kälte-Industrie 1894, p. 15; W. A. 57 p. 328, 1896.

*Schroeter*. Ztschr. d. Ver. Deutscher Ingen. 39 p. 1157, 1895.

*D'Arsonval*. C. R. 126 p. 1863, 1898 (описание прибора *Linde* малых размеров).

*Estreicher*. Phil. Mag. (5) 40 p. 454, 1895; Ztschr. f. phys. Chem. 20 p. 609, 1896.

*Travers u. Jaquerod*. Ztschr. f. phys. Chem. 45 p. 416, 1903.

*Olszewski* (новые приборы). Wied. Ann. (4) 10 p. 768, 1903; 12 p. 196, 1903; Ann. d. chim. et phys. (7) 29 p. 289, 1903.

*Dewar и Moissan* (фтор). C. R. 136 p. 785, 1903.

*Гольдгаммер*. Boltzmann Jubelband p. 410, 1904.

*Clubet*. Ztschr. f. phys. Chem. 40 p. 257, 1902; 49 p. 101, 1904.

*Kamerlingh-Onnes*. Многочисленные статьи в Communicat. Phys. Labor. Leiden, начиная от 1899 г.

- Claude*. C. R. 131 p. 500, 1900; 134 p. 1568, 1571, 1902; 141 p. 762, 823, 1905; 142 p. 1333, 1906; 143 p. 583, 1906; 144 p. 1037, 1907; 148 p. 1454, 1909; 149 p. 915, 1909.  
*Wahl*. Proc. R. Soc. 87 p. 371, 1912; 88 p. 61, 1913; Phys. Chem. 84 p. 746, 1913.  
*Estreicher*. Phys. Chem. 85 p. 432, 1913.  
*Augustin*. Wied. Ann. (4) 46 p. 428, 1915.

## Эманация радия:

- Rutherford*. Phil. Mag. (6) 17 p. 723, 1909; 21 p. 721, 1911.  
*Gray и Ramsay*. Proc. Chem. Soc. 26 p. 82, 1909; Journ. Chem. Soc. 95 p. 1073, 1909.  
*Rankine*. Phil. Mag. (6) 21 p. 45, 1911.

## К § 7.

- Ramsay и Young*. Phil. Trans. 175 p. 37, 461, 1884; Phil. Mag. (5) 23 p. 61, 1887.  
*Kuener и Robson*. Phil. Mag. (6) 3 p. 149, 1902.  
*Thiesen*. Wied. Ann. 67 p. 690, 1899.  
*Stelzner*. Diss. Erlangen 1901.  
*Zenghelis*. Ztschr. f. phys. Chem. 50 p. 219, 1904; 57 p. 90, 1907.  
*Niederschulte*. Diss. Erlangen 1903.  
*Aimé*. (1837.) Перепечатано: Journ. de phys. 1899, p. 649.  
*Carnelley*. Nature (англ.) 42 p. 130, 1880; Chem. News 42 p. 313, 1880.  
*Regnault*. Rel. des Expér. 2 p. 751; C. R. 39 p. 406, 1854; Pogg. Ann. 93 p. 575, 1854.  
*Kirchhoff*. Ges. Abhandl. p. 482; Pogg. Ann. 103 p. 206, 1858.  
*W. Thomson*. Trans. R. Soc. Edinb. 1851.  
*R. Helmholtz*. Wied. Ann. 27 p. 522, 1886.  
*Центнершвер*. Phys. Chem. 85 p. 99, 1913.  
*Langmuir*. Phys. Rev. (2) 2 p. 329, 1913.  
*Jewett*. Phil. Mag. (6) 4 p. 546, 1902.  
*Gebhardt*. Diss. Erlangen 1903.  
*Hackspill*. C. R. 154 p. 877, 1912.  
*Körner*. Wied. Ann. (4) 40 p. 438, 1913.

## К § 8.

- Le Chatelier*. C. R. 102 p. 1243, 1886.  
*Horstmann*. Chem. Ber. 2 p. 137, 1869.  
*A. Smith и Calvert*. Journ. of Amer. Chem. Soc. 36 p. 1363, 1914.  
*A. Smith и Lombard*. Journ. of Amer. Chem. Soc. 37 p. 38, 1915.

## ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ.

## Свойства насыщенных паров. Гигрометрия.

§ 1. Введение. Мы обыкновенно называем паром всякое газообразное вещество, находящееся либо в состоянии насыщения, т. е. обладающее наибольшею упругостью, возможною при данной температуре, либо недалеком от насыщения, и по свойствам в значительной степени отличающееся от идеальных газов. Понятие о насыщенном паре вполне определенное; нельзя сказать того же самого относительно понятия о паре ненасыщенном, и нет возможности провести строго научной грани между паром и газом, если не принять критической температуры за такую грань, что, однако, практически весьма неудобно по причинам, которые были

указаны выше. Из двух свойств пара: близости его к ожижению и неследования законам Мариотта и Гей-Люссака, мы должны ббльший вес придать первому. Действительно, с одной стороны, мы в т. I познакомились с „отступлениями газов от закона Мариотта;“ мы видели, что эти отступления, напр., даже для воздуха, весьма заметны, и, однако, мы не сочли нужным отнести соответствующую главу к учению о парах. С другой стороны, мы можем принять, что пары при некоторых условиях вплоть до насыщения следуют двум основным законам идеальных газов, а именно, когда плотность этих паров весьма невелика. Сюда можно, напр., отнести пары воды при  $0^\circ$  или пары ртути при температурах ниже  $100^\circ$ . Мы видели (стр. 535), что 1 кгр. насыщенного водяного пара занимает при  $0^\circ$  об'ем, равный 210 куб. м.; его плотность в 210000 раз меньше плотности воды или приблизительно в 300 раз меньше плотности воздуха.

В этой главе мы рассмотрим свойства насыщенных паров и свойства ненасыщенных паров для тех случаев, когда законы Мариотта и Гей-Люссака оказываются к ним вовсе не приложимыми.

Пары ненасыщенные иногда еще называются перегретыми, т. е. нагретыми выше той температуры, при которой наличное количество вещества насыщает предоставленное ему пространство.

Вопрос о свойствах паров, выделяющихся из растворов, будет рассмотрен впоследствии; смеси жидкостей, смешивающихся во всех пропорциях, мы также относим к растворам.

**§ 2. Методы определения упругости насыщенных паров.** Упругость насыщенных паров данного вещества есть функция температуры; эту функцию мы обозначим через

$$p = f(t).$$

Если пространство, занимаемое паром, имеет в различных местах неодинаковые температуры  $t$ , напр., в одной части ( $A$ )  $t = t_1$ , в другой ( $B$ )  $t = t_2$ , при чем  $t_1 < t_2$ , то упругость пара во всем пространстве должна иметь то значение  $p_1$ , которое соответствует более низкой температуре  $t_1$ . Действительно, с одной стороны упругость пара не может быть неодинаковой в различных частях одного и того же замкнутого пространства, с другой — упругость в части  $A$ , где  $t = t_1$ , не может быть больше  $p_1$ . В этом случае пар в  $B$  ненасыщен и если в  $B$  находится жидкость, то она непрерывно испаряется, упругость в  $B$  делается больше  $p_1$  на весьма малую величину  $\Delta p_1$ , вследствие чего пар непрерывно переходит в  $A$ , где он тотчас сгущается. Таким образом, происходит перегонка жидкости от  $B$  к  $A$ ; равновесие тогда установится, когда вся жидкость перейдет из  $B$  в  $A$ . Величина  $\Delta p_1$ , во всяком случае, в высшей степени малая, если только не требуется большого давления, для перехода пара из  $B$  в  $A$ , т. е. если  $A$  и  $B$  не соединены, напр., длинными и тонкими трубками. Обычный метод перегонки жидкостей основан на изложенном принципе.

Knudsen (1910) показал, что равенство давлений в двух соединенных между собою резервуарах, находящихся при различных абсолютных температурах  $T_1$  и  $T_2$ , перестает существовать в том случае, если ширина

соединительной трубки весьма мала по сравнению со средней длиной пути молекул. Если  $p_1$  и  $p_2$  суть давления, то, вместо  $p_1 = p_2$ , в этом случае имеет место равенство

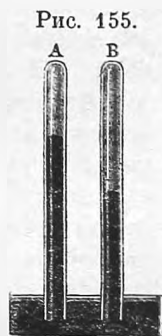
$$p_1 : p_2 = \sqrt{T_1} : \sqrt{T_2}.$$

Если пар следует законам, справедливым для идеального газа и  $\delta_1$  и  $\delta_2$  суть плотности газа, то, вместо равенства  $\delta_1 : \delta_2 = \sqrt{T_2} : \sqrt{T_1}$ , вытекающего из предыдущего, мы имели бы  $\delta_1 : \delta_2 = T_2 : T_1$ . Для настоящей главы эти интересные результаты могли-бы иметь значение лишь в том случае, когда плотность пара весьма мала и соединительная трубка чрезвычайно узка. Мы упоминаем здесь эту работу Knudsen'a лишь в виду замечательного результата, содержащегося в ней; она относится, собственно, к I тому (кинетическая теория газов).

Для определения зависимости упругости  $p$  насыщенного пара данной жидкости от температуры  $t$  было сделано весьма большое число экспериментальных исследований. Непосредственные результаты представляются в виде рядов чисел  $p$ , соответствующих различным  $t$ . На основании этих чисел старались выразить зависимость  $p$  от  $t$  эмпирическими формулами, на которые мы и укажем ниже. Но, кроме того, многие ученые пытались вывести общий вид функции  $p = f(t)$  на основании каких-либо теоретических соображений; тогда оставалось сравнить теоретически выведенную формулу с теми числами, которые дал опыт. С некоторыми из таких теоретических формул мы также познакомимся ниже.

Существуют четыре метода экспериментального определения сопряженных значений давления  $p$  и температуры  $t$ ; это методы статический, динамический, метод изучения изотерм и метод насыщения движущегося газа.

I. Метод статический основан на измерении давления  $p$  насыщенных паров, соприкасающихся с избытком жидкости при определенной температуре  $t$ , которая может быть установлена по произволу. Давление  $p$  измеряется тем понижением ртутного столба в барометрической трубке (рис. 155), которое получается при введении жидкости в так называемую торричеллиеву пустоту, и притом в количестве, достаточном для того, чтобы пространство над ртутью наполнилось насыщенными парами и еще осталось некоторое количество неиспарившейся жидкости. Давление  $p$  измеряется разностью высот ртутных столбов в А и В, если положить, что А и В находятся при одинаковой температуре  $t$ . Необходимо ввести поправку на давление столба жидкости, оставшейся в В, и привести разность высот ртутных столбов от  $t^0$  к  $0^0$ .



II. Метод динамический основан на измерении температуры  $t$  кипения жидкости, находящейся под определенным давлением  $p$ , которое может быть установлено по произволу. Мы знаем, что при температуре кипения жидкости упругость ее насыщенного пара равна давлению, под которым находится жидкость, а потому измерение давления  $p$  и точки

кипения  $t$  дает нам пару сопряженных значений величин, связанных иско-  
мою функцией  $p = f(t)$ .

Regnault показал, что оба метода дают совершенно одинаковые ре-  
зультаты, если только жидкости взяты совершенно чистые. Малейшая  
нечистота может иметь большое влияние, в особенности на результат, до-  
бытый по статическому методу, как показал, между прочим, Thammann.  
В 1883 г. возник продолжительный спор между Kahlbaum'ом, с одной, и  
Ramsay и Young'ом, с другой стороны; первый утверждал, что статиче-  
ский и динамический методы дают совершенно различные числа, но в  
конце концов должен был отказаться от этого мнения.

III. Третий метод дает не только давление  $p$ , но и удельный об'ем  
 $\sigma$  насыщенного пара. Этот сложный метод, приводящий, особенно при  
высоких температурах, к весьма точным результатам, можно назвать  
методом изучения изотерм. Он заключается в исследовании зависи-  
мости между давлением  $p$  и об'емом  $v$  ненасыщенного пара при постоян-  
ной температуре. Эта зависимость выражается некоторой кривой, если  
принять  $v$  и  $p$  за координаты. Каждая кривая есть изотерма, соответствую-  
щая определенной температуре  $t$ . При больших  $v$  и малых  $p$  изотерма  
мало отличается от гиперболы, ибо уравнение ее мало отличается от уравне-  
ния  $pv = \text{Const.}$  По мере уменьшения об'ема  $v$  и увеличения давления  $p$ ,  
кривая начинает все более отличаться от гиперболы; в некоторой точке она  
имеет перелом, превращаясь в прямую, параллельную оси  $v$ , т. е. ее  
уравнение становится  $p = \text{Const.}$ ; давление уже не зависит от об'ема,  
уменьшение которого вызывает лишь сгущение части пара в жид-  
кость. Координаты точки перелома кривой и суть  $p$  и  $\sigma$  насыщенного  
пара для той температуры, которая соответствует рассматриваемой  
изотерме. Этот способ развили сперва Andrews, а затем, в особен-  
ности, Amagat во Франции, Ramsay и Young в Англии и Battelli в  
Италии.

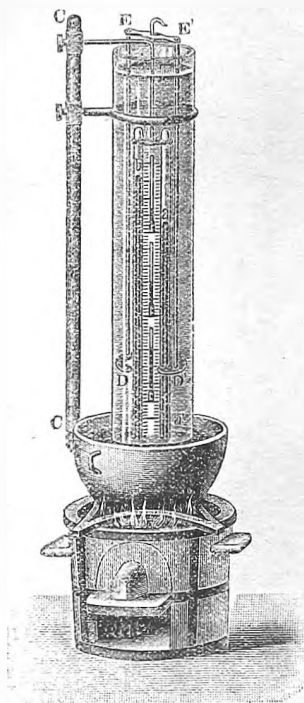
IV. Метод текущего газа оказывается полезным при весьма малых  
упругостях пара. Им пользовался Pfaundler (1897) для определения  $p$   
паров ртути при сравнительно низких температурах и, напр., Wartenberg  
(1913), измерявший  $p$  для паров расплавленных металлов. Сущность  
метода можно понять из описания прибора Wartenberg'a. Горизонталь-  
ная трубка, часть которой нагревается до известной температуры, содер-  
жит тигелек, в котором находится расплавленный металл. Через трубку  
медленно протекает индифферентный газ, который насыщается парами  
металла. В более холодных частях эти пары оседают. Зная количество про-  
текшего газа и вес паров (по убыли веса тигелька), можно вычислить  
давление  $p$  паров, если еще известна их атомность; для металлов пары,  
вероятно, в большинстве случаев одноатомны.

§ 3. Измерения упругости насыщенного пара. Dalton первый окру-  
жил два барометра во всю их длину водою, температура которой могла быть  
изменяема нагреванием. Его прибор изображен на рис. 156;  $b$  обыкно-  
венный барометр;  $a$  содержит над ртутью некоторое количество жидкости.  
Оба барометра окружены стеклянным цилиндром, наполненным водою.

Весь прибор подогревается снизу;  $EE'DD'$  мешалка. Недостаток этого метода заключается в невозможности поддерживать одну определенную температуру во всей длине водяного столба.

Упругость паров для температур ниже  $0^{\circ}$  была впервые измерена Gay-Lussac'ом, который воспользовался рассмотренным на стр. 564 свойством паров принимать во всех частях замкнутого и неравномерно нагретого пространства упругость, соответствующую наиболее низкой из встречающихся в этом пространстве температур. Его прибор изображен на рис. 157.  $AB$  барометр обыкновенный;  $CD$  второй барометр, трубка которого изогнута и оканчивается шаровидным резервуаром  $E$ ,

Рис. 156.



содержащим испытуемую жидкость и помещенных в охлаждающую смесь из льда и поваренной соли; недостаток этой смеси заключается в том, что ее неудобно перемешивать для достижения однообразной температуры. Искомая упругость  $p$  определяется разностью высот  $A$  и  $C$  ртути в двух барометрах.

В 1830 появилась работа Dulong'a и Arago, определявших по поручению французской Академии Наук упругость водяного пара до давления в 24 атм., т. е. до температуры в  $224^{\circ}$ . Комиссия из американских ученых повторила (1830) опыты Dulong'a и Arago, но получила результаты, весьма заметно отличавшиеся от

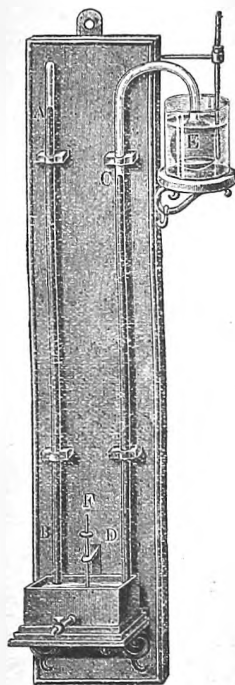
результатов, добытых французскими учеными; так, напр., при  $180^{\circ}$  разность равнялась уже 0,65 атм., т. е. около 500 мм. ртутного столба.

В 1843 г. были произведены, почти одновременно, классические исследования Regnault и Magnus'ом, при чем Regnault измерял  $p$  для водяных паров от  $-32^{\circ}$  до  $+230^{\circ}$ , Magnus от  $-20^{\circ}$  до  $+110^{\circ}$ .

Regnault пользовался тремя различными методами.

1. Для температур ниже  $0^{\circ}$  Regnault употреблял выше изложенный метод Gay-Lussac'a (рис. 157) с тою только разницею, что он брал охлаждающую смесь из снега и хлористого кальция, которая удобно перемешивается, что в данном случае весьма важно.

Рис. 157.





2. Для температур между  $0^{\circ}$  и  $50^{\circ}$  Regnault пользовался методом Dalton'a (рис. 156), значительно усовершенствованным. В другой серии опытов Regnault воспользовался прибором, в котором одна из трубок согнута и снабжена шаровидным резервуаром *A* (рис. 158). В этот резервуар помещается маленький пузырек, содержащий испытуемую жидкость.

3. Для наблюдений при высоких температурах Regnault, пользовался динамическим способом. На рис. 159 изображен прибор, служивший для определений упругости насыщенного водяного пара при температурах между  $42^{\circ}$  и  $150^{\circ}$ . Вода наливалась в котел *a*, изображенный отдельно в *a* в разрезе. Небольшая печь служила для поддержания кипения жидкости; температура последней, а также пара измерялась

Рис. 158.

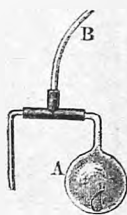
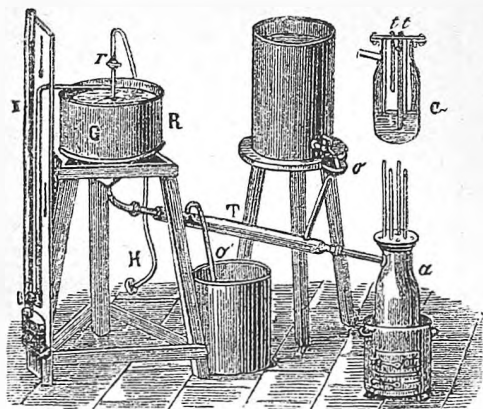


Рис. 159.

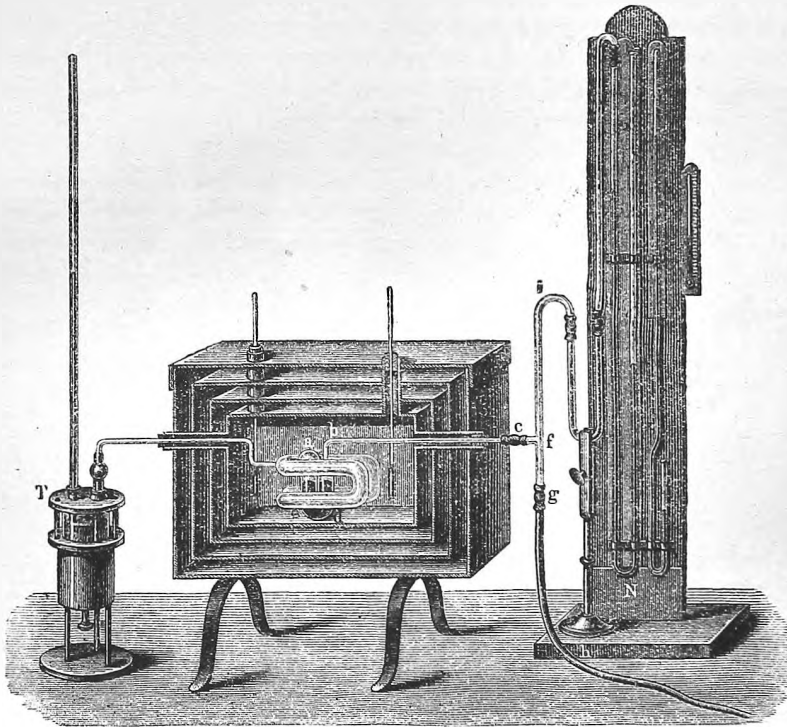


термометрами, которые были вставлены в трубки, вделанные в крышку котла. Котел соединен трубкой с большим шаром *G*, окруженным водой для поддержания в нем постоянной температуры. Воздух, находящийся в этом шаре, доведен до определенной упругости *p* при помощи нагнетательного или выкачивающего воздушного насоса, присоединенного к к трубке *H*. Кран *r* закрывался, когда в *G* было достигнуто определенное давление *p*; для измерения этого давления служил открытый ртутный манометр *J*, соединенный в *G* при помощи горизонтальной трубки, оканчивающейся несколько ниже *r*. Поток воды, протекающий через трубку *T*, сгущает пары, выходящие из котла *a*, в который обратно стекает образовавшаяся вода. Для температур выше  $150^{\circ}$  Regnault пользовался подобным же прибором, более крепкой конструкции, снабженным ртутным манометром в 22 мм. вышины, дававшим возможность измерять давления до 30 атм. Вместо ртутных термометров, Regnault при некоторых измерениях пользовался воздушным термометром, резервуар которого помещался внутри котла, в котором кипела испытуемая жидкость.

Прибор Magnus'a изображен на рис. 160. Главнейшую его часть представляет широкая *U*-образная трубка *aedb*, от которой идет горизон-

тальная трубка *bc*. Левая ветвь *ea*, в которой находятся исследуемые пары, в верхней части *a* расширена, чтобы несколько увеличить пространство, предоставленное парам. Трубка *edb* расположена внутри ящика, окруженного еще тремя ящиками, что дает возможность установить во внутреннем пространстве весьма постоянную температуру нагреванием, напр., наружного ящика в течение продолжительного времени при помощи поставленных под него ламп. Окошечки в стенках ящиков дают возможность видеть снаружи уровни ртути в двух коленях трубки *aedb*. Для

Рис. 160.



измерения температуры *t* внутреннего пространства служили ртутные термометры и, главным образом, воздушный термометр, двойной изогнутый резервуар которого окружает трубку *aedb* с двух сторон; *T* манометр воздушного термометра. Трубка *bc* присоединена в *c* к трубке *gfi*, ветвь *fi* которой ведет к обыкновенному ртутному манометру *N*; рядом с этим манометром помещены барометр и термометр. Другая ветвь *fg* ведет к выкачивающему насосу, который при некоторых наблюдениях заменялся насосом нагнетательным. Наблюдения производились следующим образом: закрытое колено *aed* наполнялось ртутью, которая подвергалась кипячению, затем вливалось через трубку *cb* некоторое количество горячей и тщательно прокипяченной воды. Наклоняя трубку, можно было поместить некоторое количество воды в *a* над ртутью, где она, понятно, не могла испа-

ряться, находясь под давлением, почти равным атмосферному. Разместив все части прибора, как показано на рисунке, Magnus выкачивал через трубку  $gh$  воздух до тех пор, пока в  $a$  не начинали образовываться пары воды, и пока, наконец, ртуть в обоих коленах  $ea$  и  $db$  не устанавливалась приблизительно на одной высоте. При низких температурах  $t$ , когда давление паров невелико, приходилось в  $dbc$  производить весьма значительное разрежение; когда  $t$  близко к  $100^\circ$ , то давление в  $dbc$  было близко к атмосферному, а при  $t > 100^\circ$  приходилось нагнетать воздух, так что ртуть в правом колене манометра  $N$  стояла выше, чем в левом. Искомая упругость насыщенных паров  $p = H - h_1 - h_2$ , где  $H$  давление барометрическое,  $h_1$  разность высот ртути в манометре и  $h_2$  разность высот ртути в  $ae$  и  $bd$ , при чем  $h_1$  и  $h_2$  положительные, если в левых коленах манометра и трубки  $aebd$  ртуть стоит выше, чем в правых. При определении  $h_2$  следует ввести поправку на давление воды, оставшейся над ртутью в  $ae$ .

Результаты измерений упругости  $p$  паров воды, произведенных Regnault и Magnus'ом, замечательно согласны между собою; для доказательства приводим немногие числа из таблиц, вычисленных на основании тех эмпирических формул  $p = f(t)$ , которые названными учеными были предложены:

$t$	Regnault.	Magnus.	$t$	Regnault.	Magnus.
	$p$	$p$		$p$	$p$
$-20^\circ$	0,927	0,916	$40^\circ$	54,906	54,969
$-10$	2,093	2,109	60	148,579	148,791
0	4,600	4,525	80	354,643	353,926
20	17,391	17,396	110	1075,370	1077,261

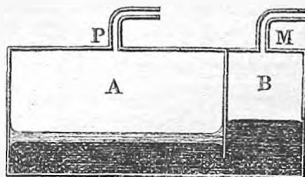
Regnault исследовал, кроме воды, еще 28 других веществ, измеряя упругость  $p$  насыщенных паров в различных пределах температур и давлений. Приводим список некоторых из этих веществ, прибавляя в скобках пределы температур, между которыми каждое из этих веществ исследовалось: алкоголь ( $-20^\circ$  до  $155^\circ$ ), этиловый эфир ( $-20^\circ$  до  $120^\circ$ ), сероуглерод ( $-20^\circ$  до  $150^\circ$ ), хлороформ ( $+20^\circ$  до  $165^\circ$ ), бензол ( $-20^\circ$  до  $170^\circ$ ), четыреххлористый углерод ( $-20^\circ$  до  $190^\circ$ ), метиловый алкоголь ( $-30^\circ$  до  $150^\circ$ ), ацетон ( $+20^\circ$  до  $140^\circ$ ), хлористый кремний ( $-25^\circ$  до  $65^\circ$ ), терпентинное масло ( $0^\circ$  до  $200^\circ$ ), лимонное масло ( $98^\circ$  до  $240^\circ$ ), ртуть ( $0^\circ$  до  $520^\circ$ ), сера ( $390^\circ$  до  $570^\circ$ ), сернистый газ ( $-30^\circ$  до  $65^\circ$ ), аммиак ( $-30^\circ$  до  $100^\circ$ ), сероводород ( $-25^\circ$  до  $70^\circ$ ), углекислый газ ( $-25^\circ$  до  $45^\circ(?)$ ); последняя температура выше критической температуры, равной  $31^\circ$ , закись азота ( $-25^\circ$  до  $+40^\circ$ ).

§ 4. Измерения упругости насыщенного пара, произведенные после Regnault. После Regnault появилось и продолжает появляться весьма большое число исследований упругости насыщенных паров различных веществ; мы ограничимся указанием на весьма немногие из этих работ. Подробные таблицы результатов и литературные указания можно найти в „Physikalisch-chemische Tabellen“ Londolt'a и Voernstein'a и в „Hand-

buch der Physik, " herausgegeben von A. Winkelmann, т. II, Abteil. 2, где изложены результаты определения упругости насыщенных паров огромного числа различных веществ; здесь же приведена и вся литература этого вопроса и даны также указания на определения удельного объема  $\sigma$  насыщенных паров, о чем будет сказано ниже.

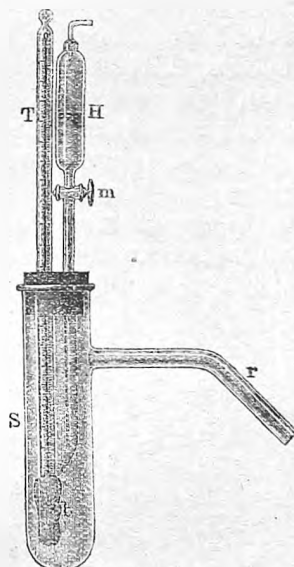
Главные методы, которыми можно пользоваться для измерения упругости  $p$  насыщенных паров, были рассмотрены выше (стр. 565—566). Особые свойства жидкостей заставляют в различных случаях вводить

Рис. 161.



разнообразные изменения в устройстве приборов. Так, напр., Regnault пользовался прибором, схематически изображенным на рис. 161, чтобы определить упругость  $p$  для веществ, сгущающихся лишь при больших давлениях, каковы  $SO_2$  и  $CO_2$ . Два сообщающихся сосуда  $A$  и  $B$  содержат ртуть. В  $A$  накачивается через трубку  $P$  испытуемое газообразное вещество, сгущающееся в нем в жидкость;  $B$  соединено трубкою  $M$  с манометром и с нагнетательным насосом, сгущающим в  $B$  воздух. Весь прибор помещался в воду или иную жидкость, или в охлаждающую смесь для поддержания в нем определенной температуры. Разностью уровней ртути в  $A$  и  $B$  можно было пренебречь.

Рис. 162.



Ramsay и Young пользовались прибором, изображенным на рис. 162, чтобы исследовать зависимость  $p = f(t)$  по динамическому методу для жидкостей, имеющих в небольших количествах. Резервуар термометра  $T$  окружен пористым веществом  $b$ , напр., азбестом или шерстью; испытуемое вещество находится в воронке  $H$ , снабженной краном  $m$ . От него идет через пробку, закрывающую стаканчик  $S$ , трубка, нижний конец которой, вытянутый к капиллярную трубку, оканчивается у самой поверхности вещества  $b$ , окружающего резервуар термометра. Трубка  $r$  соединяет стаканчик  $S$  с холодильником, с манометром и с большим сосудом, в котором при помощи насоса устанавливается желаемое давление  $p$ , которое, однако, не может быть выше атмосферного. Стаканчик  $S$  помещают в воду или иную жидкость, температура которой выше искомой точки кипения  $t$  жидкости. Открыв кран  $m$ , насыщают сперва  $b$  жидкостью и затем оставляют его настолько открытым, чтобы притекающая жидкость постоянно пополняла убыль, происходящую от ее кипения и перехода паров че-

рез трубку  $r$  в холодильник, где эти пары вновь сгущаются в жидкость. Термометр  $T$  показывает точку кипения  $t$ , соответствующую давлению.

Н. Siemens (1913) построил прибор для измерения упругости паров при низких температурах.

Упругость насыщенных паров воды определяли после Regnault и Magnus'a сперва Cailletet и Colardeau, Ramsay и Young и, наконец, Batelli; их работы появились почти одновременно в 1892 г. Из них Cailletet и Colardeau доходили до критической температуры воды, т. е. до  $365^{\circ}$ , и до давления, близкого к 200 атм.; измерения Ramsay'я и Young'a простираются до  $270^{\circ}$  и давления в 41101 мм. Cailletet и Colardeau нагревали воду в стальной трубе, удерживая общий объем жидкости и пара постоянным, и измеряя давления при помощи водородного манометра. Кривые  $p = f(t)$  получались, независимо от количества взятой воды, одинаковыми, до критической температуры, выше которой кривые расходились (см. ниже гл. XIV). Ramsay и Young брали, вместо стальной трубы, трубу из зеленого стекла, на которое вода и при высокой температуре не действует, и измеряли давление воздушным манометром, Batelli пользовался способом исследования изотерм. Приводим некоторые из чисел, найденных названными учеными для упругости насыщенных паров воды:

$t$	Regnault.	Battelli.	Ramsay и Young.	Cailletet и Colardeau.
100°	760 мм.	760 мм.	760 мм.	1 атм.
150	3532	3578,36	3568	4,7
200	11360	11625	11625	15,1
230	20160	20775	20936	—
250	—	29951	29734	39,5
270	—	43368	41101	—
275	—	—	—	59,3
300	—	67620	—	86,2
320	—	88343	—	—
325	—	—	—	121,1
350	—	126924	—	167,3
360	—	141865	—	—
364,3	—	147990 =	—	—
365	—	= 194,61 атм.	—	—
365	—	—	—	200,5

Последние два числа третьего и пятого столбцов относятся к критической температуре, которую Cailletet и Colardeau находят равной  $365^{\circ}$ , а Batelli равной  $364^{\circ},3$ .

После этих трех исследований появились, начиная с 1892 года, работы Wiebe (1893, между  $82^{\circ}$  и  $100^{\circ}$ , динамический метод), Charppuis (1900, между  $96^{\circ}$  и  $102^{\circ}$ , динамический метод), Knipp'a (1900, между  $180^{\circ}$  и  $359^{\circ}$ , статический метод), Knoblauch'a, Linde и Klebe, (1905, между  $100^{\circ}$  и  $180^{\circ}$ , динамический метод). Критический обзор всех исследований

дал Henning (1907), вычисливший вероятнейшие значения давления  $p$  и величины  $\frac{\partial p}{\partial t}$  между  $0^\circ$  и  $200^\circ$ .

В 1908 году появилась весьма тщательная работа Holborn'a и Henning'a, определявших  $p$  между  $50^\circ$  и  $200^\circ$  по динамическому методу, при чем температуру они измеряли платиновым термометром. Погрешность окончательных результатов даже при  $200^\circ$  не превосходит  $0,02^\circ$ , а вообще  $0,01^\circ$ . Приводим некоторые из этих новейших чисел:

$t = 50^\circ$	$70^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$	$120^\circ$	$140^\circ$	$160^\circ$	$180^\circ$	$200^\circ$
$p = 92,30$	233,53	525,8	760,0	1488,9	2709,5	4633	7514	11647 мм.

Scheel и Heuse (1910) измерили  $p$  между  $0^\circ$  и  $50^\circ$ ; приводим некоторые числа:

$t = 0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$
$p = 4,579$	9,210	17,539	31,834	55,341	92,54 мм.

Holborn и Baumann (1910) измерили  $p$  выше  $200^\circ$ :

$t = 200^\circ$	$225^\circ$	$250^\circ$	$275^\circ$	$300^\circ$	$325^\circ$	$350^\circ$	$370^\circ$
$p = 15,836$	25,965	40,476	60,497	87,41	122,66	168,12	213,73 $\frac{\text{кигр.}}{\text{кв. см.}}$

Crafts (1914) измерил  $p$  между  $40^\circ$  и  $100^\circ$ .

Smith и Menzie (1910) подробно описали построенные ими изотеноскопы, статический и динамический для измерения упругости пара. Первым они пользовались для воды и ртути, вторым для бензола и нашатыря.

Упругость  $p$  насыщенных паров других жидкостей определяли, как сказано, весьма многие ученые. Различные органические и неорганические вещества исследовали, кроме Regnault, еще Naccari и Pagniani, Staedel, Schumann, Young, Ramsay и Young, Richardson, G. C. Schmidt, Battelli, Ferche и др.

Зайончевский и Надеждин определили  $p$  для некоторых органических жидкостей до критической температуры.

Barus исследовал серу, кадмий, цинк и висмут для давлений  $p$  между нулем и 1 атмосфер, пользуясь прибором, выдерживавшим высокие температуры. Приводим некоторые из чисел Barus'a:

Сера.		Кадмий.		Висмут.		Цинк.	
$t$	$p$	$t$	$p$	$t$	$p$	$t$	$p$
390°	272,3 мм.	549	22 мм.	1199°	32 мм.	684°	28 мм.
420	472,1 "	620	75 "	1211	86 "	710	42 "
450	779,9 "	702	262 "	1260	97 "	758	99 "
480	1232,7 "	750	517 "			802	166 "
550	3086,6 "	760	624 "			863	368 "
570	3877,1 "	770	766 "			933	767 "

Об опытах, которые производили Jewett, Gebhard, Hackspill, Kröner, Langmuir и Maskay, Langmuir и Wartenberg, уже было сказано в предыдущей главе. Добавим некоторые числа, которые нашел Egerton (1917). При точках плавления  $T$  упругость  $p$  пара равна

	$Zn$	$Cd$	$Hg$
$T =$	$502^{\circ}$	$436^{\circ}$	$234^{\circ} K$
$p =$	$1,25 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-7}$	$2,81 \cdot 10^{-7}$ мм.

Давление паров серы определяли также Callendar и Griffiths (1891), Bodenstein (1899) и, наконец, Matthies (1906) по методу кипения. Приводим некоторые числа Matthies'a:

$t = 210,2^{\circ}$	$200,6^{\circ}$	$265,0^{\circ}$	$306,5^{\circ}$	$341,7^{\circ}$	$363,0^{\circ}$	$379,4^{\circ}$
$p = 1,35$	$4,48$	$20,5$	$53,5$	$105,3$	$133$	$250,1$ мм.

Упругость насыщенных паров ртути исследовали Regnault, Ramsay и Young (1881 и 1886), Hagen (1882), Н. Hertz (1882), Mac-Leod (1883), Young (1891), Pfaundler (1897), van der Plaats, Colardeau и Riviere (1900), Müller-Erzbach (1901), Jewett (1902), Morley (1904), Gebhardt (1905), Laby (1908) и Knudsen (1909). Числа Regnault и Hagen'a несомненно слишком велики при низких давлениях, для которых числа Н. Hertz'a заслуживают наибольшего доверия; основываясь на наблюдениях, произведенных при более высоких температурах, Hertz вычислил упругости при низких температурах, пользуясь формулой, которая будет указана ниже. Приводим числа, найденные Hertz'ом, сопоставляя с ними некоторые из чисел Regnault и Hagen'a:

$t$	Regnault.	Hagen.	Hertz.	$t$	Hertz.
$0^{\circ}$	0,0200 мм.	0,015 мм.	0,00019 мм.	$120^{\circ}$	0,779 мм.
20	0,0372 „	0,021 „	0,0013 „	140	1,93 „
40	0,0767 „	0,033 „	0,0063 „	160	4,38 „
60	0,1643 „	0,055 „	0,026 „	180	9,23 „
80	0,3253 „	0,102 „	0,093 „	200	18,25 „
100	0,7455 „	0,210 „	0,285 „	220	34,90 „

Ramsay и Young, а также Pfaundler нашли числа, хорошо согласующиеся с числами Hertz'a. Hagen находит при  $15^{\circ}$  упругость 0,0195 мм. Hertz вычисляет 0,00082 мм.; между тем, опыты Pfaundler'a дали 0,00081 мм. Новые исследования Morley (1904) дали следующие результаты:

$t = 16^{\circ}$	$30^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$	$60^{\circ}$	$70^{\circ}$
$p = 0,0010$	$0,0027$	$0,0052$	$0,0113$	$0,0214$	$0,0404$ мм.

Для  $0^{\circ}$  Morley вычисляет отсюда  $p = 0,0004$  мм. При более высоких температурах определяли  $p$  для паров ртути Regnault и Young (1891). Приводим некоторые числа:

$t$	Regnault.	Young.	$t$	Regnault.	Young.
180°	11,00 мм.	8,41 мм.	380°	1139,65 мм.	1127,5 мм.
220	34,70 "	31,64 "	420	2177,53 "	2085,0 "
260	96,73 "	96,46 "	460	3888,14 "	3586,0 "
300	242,15 "	248,6 "	500	6520,25 "	—
340	548,43 "	559,1 "			

Gebhardt (1905) дает следующие числа (мы приводим лишь некоторые):

$t = 130^\circ$	$160^\circ$	$200^\circ$	$230^\circ$	$260^\circ$	$300^\circ$	$310^\circ$
$p = 1,337$	$4,013$	$17,015$	$44,9$	$100,0$	$249,0$	$309,0$ мм.

Laby (1908) выводит из наблюдений различных исследователей следующие формулы:

$$\lg p = 15,24431 - \frac{2623,923}{T} - 2,367233 \lg T \text{ (между } 15^\circ \text{ и } 270^\circ);$$

$$\lg p = 10,04087 - \frac{3271,245}{T} - 0,7020537 \lg T \text{ (между } 270^\circ \text{ и } 700^\circ).$$

Здесь  $T$  означает абсолютную температуру. Knudsen (1909) определял  $p$  между  $0^\circ$  и  $50,8$ . При  $0^\circ$ , он находит  $p = 0,0001846$  мм. и, вообще,

$$\lg p = 10,5724 - \frac{3342,26}{T} - 0,847 \lg T.$$

Egerton (1917) нашел  $p = 0,000189$  мм., при  $0^\circ$ , и  $0,00399$  мм., при  $33^\circ,7$ . Ротинянец и Суходский составили сводку всех измерений упругости паров ртути.

Упругость паров сгущенных газов определяли многие ученые. С методами, которыми пользовались многие из этих ученых, мы познакомимся в статье о сгущении газов.

Мы рассмотрели способы определения упругости насыщенного пара и привели численные величины упругостей, найденные некоторыми наблюдателями. С различными попытками эмпирического или теоретического определения вида функции  $p = f(t)$  мы познакомимся ниже.

Для полноты заметим еще, что упругость пара смеси нескольких жидкостей, не растворяющихся одна в другой, равняется сумме упругостей паров отдельных жидкостей, как того требует закон Dalton'a (т. I). Опыты Regnault над смесями воды и сероуглерода, воды и четыреххлористого углерода, и, наконец, воды и бензола вполне подтвердили это равенство. Вопрос об упругости пара смесей жидкостей, растворяющихся одна в другой или смешивающихся во всех пропорциях, будет рассмотрен ниже.

§ 5. Формулы для упругости насыщенного пара. До сих пор не удалось найти строго рациональной формы для вида функции  $p = f(t)$ , т. е. такой, вывод которой был бы основан на началах термодинамики и на определенных гипотезах о строении вещества. Огромное число существую-



щих формул, которыми пользовались различные ученые, большею частью совершенно эмпирические; они ценны тем, что вкратце и нередко даже довольно точно выражают большое число наблюденных чисел, заменяя собою целые таблицы; далее, они дают возможность находить значения  $p$  для температур, промежуточных между теми, при которых были делаемы наблюдения. Они, таким образом, служат для интерполирования, но ими нельзя пользоваться для экстраполирования, т. е. для определения  $p$  при таких  $t$ , которые лежат вне исследованного промежутка температур.

Существует, далее, не малое число формул теоретических, математически выведенных. Но их рациональными назвать нельзя, ибо их вывод основан или на допущениях, заведомо лишь приблизительно верных, или на эмпирических выражениях каких-либо других величин, от которых оказывается возможным перейти к величине  $p$ . В виде примера можно указать, что форма функции  $p = f(t)$  определяется, если допустить, что пары до самого насыщения обладают свойствами идеальных газов. Точно также вид функции  $p = f(t)$  определится, если, напр., принять, что величина  $p\sigma : p$ , где  $\rho$  скрытая теплота испарения,  $\sigma$  удельный объем паров, есть линейная функция температуры; а это для многих веществ приблизительно оправдывается. Очевидно, что вид функции  $p = f(t)$ , выведенный на основании такого допущения, следует также считать эмпирическим.

Неоднократно старались отыскать такую связь между величинами  $p$  для различных жидкостей, которая дала бы возможность, исследовав функцию  $p = f(t)$  для одной жидкости, определить ее для всех других. Первую попытку в этом направлении представляет так наз. закон Dalton'a: упругости насыщенных паров одинаковы для всех жидкостей при температурах, одинаково отстоящих от нормальной точки кипения. Ure Regnault показали, что этот закон, вообще, не верен; но, напр., позднейшие исследования G. C. Schmidt'a обнаружили, что для некоторых групп веществ этот закон совершенно строго верен. Так, для шести кислот: муравьиной, уксусной, пропионовой, нормальной масляной, изомасляной и изовалериановой, равным изменениям давления  $p$  соответствуют и совершенно равные изменения температур, хотя самые эти температуры для них различны, ибо первая из названных кислот кипит при  $t_1 = 100^{\circ},5$ , последняя при  $t_2 = 174^{\circ},7$ . Эти температуры соответствуют  $p = 760$  мм. При  $p = 10$  мм., имеем  $t_1' = -2^{\circ},3$  и  $t_2' = 70^{\circ},9$ . Эти числа дают  $t_1 - t_1' = 102,8$  и  $t_2 - t_2' = 103,8$ , что вполне согласно с законом Dalton'a. Другой пример указан Landolt'ом. Для алкоголей закон уже не подтверждается, как показал G. C. Schmidt в другой работе, а для веществ, химически совершенно не родственных, этот закон оказывается вполне неверным. Достаточно, напр., указать, что ниже  $80^{\circ}$  упругость паров бензола больше, а выше  $80^{\circ}$  меньше упругости паров алкоголя.

Повидимому, во многих случаях гораздо ближе к действительности закон Duehning'a, выражающийся формулою

$$\frac{t_1' - t_1}{t_2' - t_2} = q \dots \dots \dots (1)$$

где  $t_1'$  и  $t_2'$  температуры, при которых давления паров двух веществ равны  $p' = 760$  мм.,  $t_1$  и  $t_2$  температуры, при которых давления имеют любое одинаковое значение  $p$ ; наконец,  $q$  величина постоянная для всякой пары веществ. По закону Dalton'a,  $q = 1$  для всех пар веществ. Если все вещества сравнивать с водою, то  $t_2' = 100$ , и мы имеем

$$\frac{t_1' - t_1}{100 - t_2} = q \dots \dots \dots (1, a)$$

Duehring определил  $q$  для множества веществ, сравнивая их с водою ( $q = 1$ ) и нашел числа от 0,522 (для  $CO_2$ ) до 2,292 (для серы).

Ramsay и Young принимают формулу

$$\frac{T_1'}{T_2'} = \frac{T_1}{T_2} + c(T_2' - T_2) \dots \dots \dots (2)$$

где  $T_1$  и  $T_1'$  абсолютные температуры для одного,  $T_2$  и  $T_2'$  — для другого вещества при давлениях  $p$  и  $p'$ ;  $c$  множитель, вообще, весьма малый. Если  $c = 0$ , то, как легко видеть, (2) переходит в (1). Исследования Richardson'a вполне подтвердили применимость формулы (2). Everett (1902) и Porter (1907) теоретически исследовали формулу (2). Moss (1903) дал формулу

$$\frac{1}{T_2} = \frac{c}{T_1} + b \dots \dots \dots (2, a)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  относятся к одинаковому давлению  $p$ ,  $c$  и  $b$  — постоянные, т. е. не зависят от  $p$ . В позднейшей работе он проверил формулу (2, a) для воды и углекислоты и нашел, что она вполне подтверждается.

Переходим к обзору формул, предложенных для выражения зависимости  $p = f(t)$ ; число этих формул весьма велико, но между ними можно указать шесть, которые по разным причинам представляются особенно важными; эти формулы мы прежде всего и рассмотрим.

1. Формула Young'a (1807); эта формула имеет вид

$$p = (a + bt)^m \dots \dots \dots (3)$$

с тремя постоянными  $a$ ,  $b$  и  $m$ . Tredgold, Coriolis, Dulong, Mellet, Rambour и другие, указанные Egen'ом в обзоре, составленном в 1833 г., пользовались формулой Young'a.

2. Формула Roche'a, предложенная также August'ом, имеет вид

$$p = p_0 b^{\frac{t}{1+ct}} \dots \dots \dots (4)$$

где  $p_0$  упругость при  $t = 0$ ,  $b$  и  $c$  постоянные числа.

Regnault также пользовался формулою Roche'a в виде

$$p = a \cdot a^{\frac{x}{1+mx}} \dots \dots \dots (4, a)$$

где  $x = t + 20$ . Clapeyron, August, Wrede и Holtzmann пытались вывести формулу Roche'a теоретически, но эти выводы нельзя назвать удачными. Clausius показал, что уравнение Roche'a может быть выведено, если допустить, что пары до насыщения следуют законам Мариотта и Гей-Люссака. Magnus выразил результаты своих исследований водяного пара формулою Roche'a, написав ее в виде

$$p = p_0 \cdot 10^{\frac{at}{b+t}} \dots \dots \dots (4, b)$$

где  $p_0 = 4,525$  мм.,  $a = 7,4475$ ,  $b = 234,69$ . Вообще, формула Roche'a оказывается весьма пригодною; ею пользовались в различных видоизменениях Brown и Зайончевский.

3. Формула Biot. В 1801 г. Dalton вывел из своих наблюдений, что  $p$  растет в геометрической прогрессии, когда  $t$  растет в прогрессии арифметической. Это приводит к формуле  $p = p_0 a$ , откуда  $\lg p = b + ct$ . Biot впервые предложил другую формулу для  $\lg p$ , а именно:

$$\lg p = a + b\alpha^t + c\beta^t \dots \dots \dots (5)$$

Этою формулою наиболее часто пользовались и пользуются до сих пор, при чем весьма часто довольствуются двумя членами, т. е. принимают

$$\lg p = a + b\alpha^t \dots \dots \dots (5, a)$$

Под знаком  $\lg$  подразумевается обыкновенный бриггов логарифм, для практики более удобный, чем логарифм натуральный. Nassari и Pagliani (1881) и Schumann (1881) показали, что  $a$  имеет почти одинаковые значения для различных жидкостей.

Regnault воспользовался формулою Biot, чтобы выразить результаты своих многочисленных исследований упругости паров воды и других жидкостей. Во многих случаях Regnault писал формулу Biot в виде

$$\lg p = a + b\alpha^\tau + b\beta^\tau \dots \dots \dots (5, b)$$

здесь  $\tau = t + n$ , где  $n$  некоторое число; иначе говоря,  $\tau$  температура, считаемая не от  $0^\circ$  шкалы Цельсия, но от некоторой другой точки.

Для водяного пара Regnault дает три формулы:

a) Для  $t$  между  $0^\circ$  и  $100^\circ$ :

$$\lg p = a - b\alpha^t + c\beta^t \dots \dots \dots (6, a)$$

Числовые значения постоянных, данные Regnault, были вычислены не вполне верно, как показал Moritz (в Тифлисе).

Исправленные значения следующие:

$$\begin{array}{lll} a = 4,7393707 & \lg \alpha = 0,996725536 - 1 & \lg \beta = 0,006864937 \\ & \lg b = 0,611740767 & \lg c = 0,131990711 - 2. \end{array}$$

b) Для  $t$  между  $-20^\circ$  и  $0^\circ$

$$\begin{array}{lll} & p = a + b\alpha^t + \beta^{32} & \dots \dots \dots (6, b) \\ a = -0,08038 & \lg b = 0,6024724 - 1 & \lg \alpha = 0,0333980. \end{array}$$

с) Для всех  $t$  от  $20^\circ$  до  $+230^\circ$ , в особенности от  $100^\circ$  до  $230^\circ$ .

$$\lg p = a - b\alpha^{t+20} - c\beta^{t+20} \dots \dots \dots (6, c)$$

$$a = 6,2640348 \quad \lg \alpha = 0,998343862 - 1 \quad \lg \beta = 0,994049292 - 1$$

$$\lg b = 0,6924351 \quad \lg c = 0,1397743.$$

Regnault заметил, что третий член формулы (5) большой роли не играет, и что  $\alpha$  для всех веществ почти одинаковое, а именно в среднем  $\alpha = 0,9932$ . Поэтому Bartolli и Stracciati приняли формулу

$$\lg p = a + b(0,9932)^t \dots \dots \dots (7)$$

которая, как оказалось, весьма хорошо выражает результаты 156-ти различных рядов наблюдений.

Формулою Biot пользовались весьма многие ученые.

Приводим еще два примера, представляющие особый интерес.

Ртуть. Ramsay и Young пишут формулу в виде

$$\lg p = a + b\alpha^{t-160}.$$

В ней  $a = 4,493745$ ,  $b = -3,890276$ ,  $\lg \alpha = 1,9980029$ .

Вода. Battelli принимает формулу

$$\lg p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

и находит

	$a$	$b$	$c$	$\lg \alpha$	$\lg \beta$
от $-10^\circ$ до $100^\circ$	4,7325067	0,0137486	-4,101985	0,00701402	0,99670488 - 1
от $100^\circ$ до $200^\circ$	6,2998803	-2,190434	-5,015341	0,98524460 - 1	0,99824205 - 1
от $200^\circ$ до $364^\circ$	6,3210426	-2,248200	-5,025107	0,98640132 - 1	0,99824059 - 1

4. Формула Bertrand'a. Мы переходим к формулам, которые были теоретически выведены на основании некоторых допущений или на основании других формул, однако, несомненно эмпирического характера. Сюда относятся формулы Bertrand'a и формула Dupré-Hertz'a, которая будет рассмотрена ниже. Все выводы исходят из основной формулы (52) стр. 559, в которой, во всяком случае, можно пренебречь величиной  $s$  сравнительно с  $\sigma$ . Итак, мы принимаем

$$\rho = AT\sigma \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (8)$$

где  $\rho$  скрытая теплота испарения,  $\sigma$  удельный об'ем насыщенного пара; способы определения последней величины будут рассмотрены ниже. Bertrand дает четыре различные формулы, которые мы приведем, ограничиваясь кратким указанием на способ их вывода из формулы (8).

а) Bertrand находит, что для водяных паров можно положить  $p\sigma = R(T + a)$  и  $\rho = m - nT$ . Тогда (8) приводит к выражению

$$p = K \frac{T^\alpha}{(T + a)^\beta} \dots \dots \dots (9, a)$$

Для воды  $\alpha = 79,623$ ,  $\beta = 88,578$ ,  $\alpha = 126,37$  и  $\lg K = 34,21083$ .

b) Zeuner дал для различных веществ таблицы величин  $\varphi = \frac{Ap\sigma}{e}$ . Для некоторых веществ  $\varphi$  не очень быстро меняется с температурой. Если принять  $\varphi = \frac{1}{n}$ , где  $n$  постоянное число, то (8) дает  $p = T \frac{\partial p}{\partial t}$ , откуда

$$p = K T^n \dots \dots \dots (9, b)$$

Bertrand дает значения  $K$  и  $n$  для  $Hg$ ,  $CO_2$  и алкоголя.

c) Для многих веществ можно положить

$$\varphi = \frac{Ap\sigma}{e} = aT - b.$$

Так, напр., для воды  $\varphi = 0,000254758 T - 9,019131$ . Формула (8) дает

$$p = K \left( \frac{T - \lambda}{T} \right)^n \dots \dots \dots (9, c)$$

где  $K$ ,  $n = \frac{1}{b}$  и  $\lambda = \frac{b}{a}$  постоянные числа. Формула (9, c) обыкновенно и называется формулой Bertrand'a. Определяя для различных веществ  $n$  и  $\lambda$ , Bertrand заметил, что показатель  $n$  можно менять в широких пределах и, подбирая каждый раз соответствующее  $\lambda$ , получать формулы, почти одинаково хорошо согласующиеся с результатами наблюдений. Так, напр., для водяных паров можно принять:

$n = 43$	$50$	$74$	$100$
$\lambda = 88,3$	$78,3$	$56,7$	$43,2$ .

Понятно, что множитель  $K$  также меняется вместе с  $n$  и  $\lambda$ .

Bertrand принял для многих веществ  $n = 50$ , т. е. положил

$$p = K \left( \frac{T - \lambda}{T} \right)^{50}.$$

Тогда для  $\lambda$  получились, между прочим, следующие числа:

	$\lambda$		$\lambda$		$\lambda$
Вода . . . . .	78,3	NH <sub>3</sub>	46,728	SO <sub>2</sub>	49,459
Алкоголь . . . . .	76	CS <sub>2</sub>	54,784	CO <sub>2</sub>	35,00
Эфир . . . . .	55,4	CCl <sub>4</sub>	61,667	S	134,89.

Для паров ртути Bertrand дает формулу

$$p = K \left( \frac{T}{T + 186} \right)^{50}.$$

d) Для некоторых веществ оказалось, что формула вида (9, c) тем лучше выражает результаты измерений, чем больше принять  $n$ . Поэтому Bertrand принял  $n = \infty$ , вследствие чего формула приводится к виду

$$p = K 10^{-\frac{\lambda}{T}} \dots \dots \dots (9, d)$$

Формулу, тождественную с (9,c), предложил также Hertzmann 1879, т. е. раньше Bertrand'a.

5. Формула Dupré-Hertz'a имеет вид

$$\lg p = k - m \lg T - \frac{n}{T} \dots \dots \dots (10)$$

где  $m$ ,  $n$  и  $k$  постоянные числа. Ее можно привести к виду

$$p = K T^{-m} e^{-\frac{n}{T}} \dots \dots \dots (11)$$

Существует большое число выводов этой формулы, при чем числа  $m$  и  $n$  различно выражаются через другие физические величины; формулу (10) нередко называют еще формулою Rankine'a. Она получается, если предположить, что насыщенный пар удовлетворяет законам Мариотта и Гей-Люссака, и что скрытая теплота испарения  $q$  есть линейная функция температуры. Итак, мы полагаем

$$p\sigma = RT; \quad q = \alpha - \beta T \dots \dots \dots (11, a)$$

где  $R$  постоянная формула Клапейрон'a для идеальных газов. Формула (8) дает, если подставить  $\sigma$  и  $q$ ,

$$\alpha - \beta T = \frac{AT^2 R}{p} \frac{dp}{dt},$$

или

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha}{AR} \frac{dt}{T^2} - \frac{\beta}{AR} \frac{dt}{T}.$$

Принимая

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{\beta}{AR} = \frac{\beta}{c_p - c_v} \\ n &= \frac{\alpha}{AR} = \frac{\alpha}{c_p - c_v} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (11, b)$$

(для идеальных газов  $AR = c_p - c_v$ , см. (4,c) стр. 442), получаем формулу (10), при чем (11,a) и (11,b) указывают на физическое значение величин  $m$  и  $n$ ;  $k$  постоянное.

Hertz дал другой вывод этой формулы. Он исходит из выражения

$$e_i = A(\sigma - s) \left( T \frac{\partial p}{\partial t} - p \right) \dots \dots \dots (12)$$

для внутренней энергии испарения, см. стр. 538. Мы имели, далее, формулу (38) стр. 538, которую можно написать в виде

$$e_i = e_i' - (C - c_v)(T - T') \dots \dots \dots (12, a)$$

где  $C$  теплоемкость жидкости,  $c_v$  теплоемкость пара при постоянном объеме. Пусть  $T'$  температура нормального кипения (при  $p = 760$  мм.); введем величину

$$L = e_i' + (C - c_v) T' \dots \dots \dots (12, b)$$

тогда (12, a) дает

$$e_i = L - (C - c_v) T \quad \dots \quad (12, c)$$

Вводя (12, c) в (12), пренебрегая величиною  $s$  и вводя  $\sigma$  из равенства  $p\sigma = RT$ , получаем уравнение, интеграл которого имеет вид (10), при чем

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{C - c_v}{AR} - 1 = \frac{C - c_p}{c_p - c_v} \\ n &= \frac{L}{AR} = \frac{L}{c_p - c_v} \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (12, d)$$

Аналогичную формулу можно вывести для упругости  $p'$  пара твердого вещества и затем найти отношение  $p : p'$ ; таким способом найдены числа, приведенные на стр. 557.

Пользуясь формулою (10), Hertz вычислил те упругости  $p$  паров ртути, которые были указаны на стр. 574. Другие выводы формулы (10) дали Gibbs, J. J. Thomson, Bertrand, Kirchhoff и Краевич (1891).

Хотя вывод формулы (10) основан на равенстве  $p\sigma = RT$ , допустимом только при малых  $p$ , все же оказывается, что она весьма хорошо выражает результаты наблюдений, если на нее смотреть, как на формулу эмпирическую, т. е. если определять постоянные  $k$ ,  $m$  и  $n$  на основании результатов самих наблюдений. На это было указано Guldberg'ом, Bertrand'ом, Вегус'ом и др. Bertrand показал ее приложимость к 16-ти парам, исследованным Regnault. Вегус выразил формулою (10) результаты своих наблюдений над упругостью паров  $S$ ,  $Cd$ ,  $Zn$  и  $Bi$ . Он нашел, что  $m$  для них одинаковое.

Juliusburger (1900) определил величины  $k$ ,  $m$  и  $n$  для 109 веществ и показал приложимость формулы (10) для многих из них до самой критической температуры. Graetz (1903) предложил заменить (10) формулою

$$\lg p - \alpha \frac{p}{T} = k - m \lg T - \frac{n}{T} \quad \dots \quad (12, e)$$

в которой  $\alpha$  малая дробь. Он вывел эту формулу, заменив равенство  $p\sigma = RT$  формулою Van-der-Waals'a.

6. Формула Nernst'a. В 1906 году появилась весьма важная работа Nernst'a, в которой, среди многих других результатов, дается также общее выражение для  $p$ , имеющее вид

$$\lg p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,75 \lg T - \frac{\varepsilon}{4,571} T + C \quad \dots \quad (12, f)$$

Здесь  $\lambda_0$ ,  $\varepsilon$  и  $C$  — постоянные, имеющие вполне определенное теоретическое значение. Положим,  $\lambda$  есть теплота испарения. Nernst выводит формулу

$$\lambda = (\lambda_0 + 3,5 T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi}\right),$$

где  $\pi$  критическое давление; эта формула определяет величины  $\lambda_0$  и  $\varepsilon$ .  $C$  представляет собою постоянную интегрирования; мы ближе не входим

в обсуждения ее значения. Формула (12, e) была приложена Nernst'ом и Levy (1909) к  $H_2O$ , Brill'ем (1906) к  $NH_3$  и Falck'ом (1908) к  $Cl$ .

Из множества других формул упомянем немногие.

$$\text{Prony} \dots \dots \dots p = a\alpha^t + b\beta^t + c\gamma^t.$$

$$\text{Kessler} \dots \dots \dots \lg p = a - b \arctg \frac{\alpha}{\beta + t}.$$

$$\text{Broch} \dots \dots \dots \lg p = a + \frac{b + ct + dt^2 + et^3 + ft^4}{1 + \alpha t}$$

( $\alpha = 0,0036675$ ).

$$\text{Antoine} \dots \dots \dots \lg p = A - \frac{B}{t + c}.$$

$$\text{Для воды} \dots \dots \dots \lg p = 5,4310 - \frac{1956}{t + 260}.$$

Эта формула хорошо выражает результаты наблюдений Cailletet и Collardeau. Богаевский показал, что формула Antoine'а может относиться только к парам, которые до насыщения следуют законам Мариотта и Гей-Люссака.

$$\text{Jarolinek} \dots \dots \dots T = a + bp^{\frac{1}{2}} + \frac{c}{p}.$$

$$\text{Для воды} \dots \dots \dots t = 8 + 97 p^{\frac{1}{2}} - \frac{5}{p}.$$

При больших  $p$  получается формула  $p = \left(\frac{t-a}{b}\right)^4$ , которую Dupre'на дал для водяных паров.

Thiesen (1899) вывел для воды эмпирическую формулу

$$(t + 273) \lg \frac{p}{760} = 5,409(t - 100) - 0,508 \cdot 10^{-3} \{ (365 - t)^4 - 265^4 \} \quad (12, f)$$

содержащую в себе лишь две постоянные, так как  $100^\circ$  представляет собою температуру кипения при  $p = 760$  мм., а  $365^\circ$  — критическую температуру ( $265 = 365 - 100$ ). Henning (1907) показал, что эта формула прекрасно согласуется с наилучшими измерениями.

Для водяного пара были еще предложены следующие формулы:

$$\text{Wertheimer} \dots \dots \dots p + \frac{p^2}{5776} = \left(\frac{T}{246}\right)^{16},$$

$$\text{Guthrie и Worthing} \dots \dots \dots \lg \{ [a - \lg b] T^n \} = b,$$

где  $a = 7,4$ ,  $b = 3,949$  и  $n = 1,2808$ ;  $p$  выражено в мм.

$$\text{Eckholm} \dots \dots \dots T \frac{d \lg p}{dt} = c_0 + c_1 e^{-at} + c_2 e^{-bt},$$

где  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $a$  и  $b$  постоянные. Эта формула дает для  $\lg p$  выражение, в котором  $t$  входит под знаком интегрального логарифма.

Greenwood дал для паров металлов формулу

$$4,571 \text{ Lgp} = k - \frac{Q}{T},$$



при чем  $k$  и  $Q$  имеют следующие значения:

	<i>Cu</i>	<i>Sn</i>	<i>Ag</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>	<i>Zn</i>	<i>Hg</i>
$k =$	27	29	25	25	25	24	21,8
$Q =$	70600	73900	55800	45500	42700	28500	13790.

Дальнейшие формулы предложили de Heen, Gerber, Dittma и Fawsitt, Unwin, Pictet, Schleemueller и др.

Некоторые ученые предложили формулы, связывающие упругость  $p$  и удельный объем насыщенных паров.

Rankine предложил для водяных паров формулу

$$p\sigma^{\frac{1}{5}} = C;$$

Zeuner:

$$p\sigma^\mu = C,$$

где для водяных паров  $\mu = 1,0646$ ,  $C = 1,7049$ .

Другие формулы дали Ciccone, Winkelmann и Antoine.

Planck, Clausius и Maxwell показали, что если для ненасыщенного пара известно уравнение состояния  $p = F(v, t)$ , то можно найти зависимость упругости насыщенного пара от температуры.

§ 6. Зависимость упругости насыщенного пара от формы поверхности жидкости и от внешних сил, действующих на эту поверхность. W. Thomson (Lord Kelvin) показал в 1870 г., что упругость насыщенного пара должна зависеть от формы поверхности жидкости. Если при данной температуре упругость пара над плоской поверхностью жидкости равна  $p$  и над кривой равна  $p_1$ , то

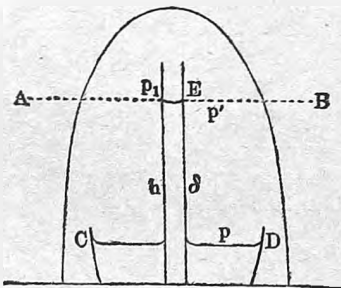
$$p_1 = p + \frac{\delta\alpha}{D - \delta} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots \dots \dots (13)$$

где  $D$  плотность жидкости,  $\delta$  плотность пара (относительно воды),  $\alpha$  поверхностное натяжение (т. I),  $R_1$  и  $R_2$  радиусы кривизны двух главных нормальных сечений, считаемые положительными, если они направлены во внутрь жидкости.

Формула (13) показывает, что упругость пара над выпуклою поверхностью больше, а над вогнутою — меньше, чем над поверхностью плоской.

Существует большое число различных выводов формулы (13). Ограничиваемся простейшим выводом. Вообразим себе под коло-

Рис. 163.



колом, из под которого выкачан воздух (рис. 163), сосуд с жидкостью и в ней вертикально установленную капиллярную трубку, в которой жидкость поднимается на высоту  $h$  до горизонтальной плоскости  $AB$ . Упругость пара, которая равна  $p$  у самой поверхности  $CD$ , должна уменьшаться по мере удаления вверх от этой поверхности, подобно тому, как плотность

воздуха уменьшается при удалении вверх от поверхности земли. Если  $p'$  упругость пара на уровне  $AB$ , то

$$p = p' + h\delta \dots \dots \dots (14)$$

где  $\delta$  средняя плотность пара между  $CD$  и  $AB$ , и, след.,  $h\delta$  вес столба пара, давящего на единицу поверхности. Упругость пара  $p_1$  внутри трубки над вогнутою поверхностью непременно должна равняться  $p'$ . В противном случае было бы возможно *perpetuum mobile*. Действительно, если бы мы имели  $p_1 > p'$ , напр.,  $p_1 = p$ , то в  $p_1$  происходило бы непрерывное испарение; пар опускался бы вниз и сгущался бы на поверхности  $CD$ , вдоль трубки мы имели бы непрерывное течение жидкости снизу вверх, которое могло бы служить источником работы. На это можно возразить, что испарение в  $E$  и сгущение на  $CD$  вызвало бы охлаждение жидкости в  $E$  и выделение тепла в  $CD$ , а это имело бы следствием уменьшение  $p_1$  и увеличение  $p$ , а след. и  $p'$ . Но так как  $CD$  и  $E$  соединены жидким столбом, то в результате получилось бы течение теплоты от  $CD$  к  $E$ , и потому испарение в  $E$  все-таки не могло бы прекратиться, равновесие было бы невозможно. По той же причине не может быть  $p_1 < p'$ . Итак, мы имеем  $p_1 = p'$ , т. е., см. (14),

$$p_1 = p - h\delta \dots \dots \dots (15, a)$$

Полное давление, испытываемое горизонтальною плоскостью  $CD$ , должно быть одинаково вне и внутри трубки; в этом заключается гидростатическое условие равновесия жидкости. Поверхностное давление  $P$  жидкостей определяется формулою Laplace'a (т. I)

$$P = K + \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

где  $K$  давление на плоской поверхности. Вне трубки имеем, след., полное давление под поверхностью  $CD$ , равное  $p + K$ ; внутри трубки оно равно  $p_1 + hD + P$ , где  $D$  плотность жидкости. Приравнивая эти давления, вставляя  $P$  и сокращая на  $K$ , имеем

$$p_1 = p - hD - \alpha \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \dots \dots \dots (15, b)$$

Определим  $h$  из (15, a) и вставим в (15, b); получается формула (13).

В данном случае  $R_1$  и  $R_2$  отрицательны, т. е. направлены в пространство над жидкостью, и, след.,  $p_1 < p$ . Когда жидкость не смачивает стенок трубки,  $AB$  расположено ниже  $CD$ , и поверхность жидкости в трубке выпуклая; тогда имеем  $p_1 > p$ .

Другие выводы формулы (13) W. Thomson'a дали Warburg, R. Helmholtz (сын), Б. Б. Голицын, Fitzgerald, Stefan и Duhem. На поверхности жидкого шарика, радиус которого  $R$ , имеем, пренебрегая в знаменателе величиной  $\delta$  сравнительно с  $D$ , упругость пара

$$p_1 = p + \frac{2\alpha\delta}{DR} \dots \dots \dots (15, c)$$

Для водяного шарика  $\alpha = 7,6$  мгр. на 1 мм. (т. I); полагая  $D = 1$ , имеем при средних температурах  $\delta = 0,000017$ . Это дает

$$p_1 - p = \frac{0,00026}{R} \dots \dots \dots (15, d)$$

где  $R$  должно быть выражено в миллиметрах, а избыток давления  $p_1 - p$  получается в миллиметрах водяного столба. Формула (15, d) показывает, что при  $R = 1$  мм. избыток давления пара у поверхности шарика над давлением у плоской поверхности равен, примерно, 0,0003 мм. воды или 0,00002 мм. ртути. Для капель, из которых состоят облака, можно положить, примерно,  $R = 0,01$  мм.; для них  $p_1 - p = 0,03$  мм. воды. Если диаметр капель равен длине волны светового луча средней части спектра, то получается, примерно,  $p_1 - p = 1$  мм. водяного столба. Из этих примеров видно, что  $p_1 - p$  вообще величина весьма малая. С повышением температуры  $\delta$  увеличивается, но зато  $\alpha$  уменьшается. При критической температуре  $\delta = D$ ; формула (13) показывает, что равновесие возможно только при  $\alpha = 0$  и  $p_1 = p$ , что и подтверждается опытом, как увидим ниже.

Формулы (15, a) и (15, b) дают при  $R_1 = R_2 = -R$

$$h = \frac{2\alpha}{(D - \delta)R} \dots \dots \dots (16)$$

В т. 1 мы имели формулу, которая получается из (16) при  $\delta = 0$ .

Из формулы (13) вытекает ряд следствий, показывающих, что замечательный факт, открытый W. Thomson'ом, должен играть не маловажную роль в некоторых явлениях природы. Вообразим огромное число весьма малых жидких капель различной величины, напр., облако, струю водяного пара, жидкий налет при сгущении пара (напр., если дохнуть на холодное стекло); чем меньше капля, тем больше упругость ее пара и потому малые капли должны поглощаться большими, должно произойти уравнивание величины капель. R. Helmholtz указывает на такой факт; если на стекле образовался тонкий налет осевшего пара и между каплями есть некоторые размера большего, чем остальные, то вокруг них образуется кольцо сухой поверхности: большая капля поглотила соседние малые капли.

Роль такого поглощения наименьших капель в струе пара указали J. J. Thomson и Bock, основываясь на интересных наблюдениях R. Helmholtz'a и Aitken'a над видом струи пара. J. J. Thomson указал на роль пылинок при осаждении пара, после того как R. Helmholtz нашел, что при отсутствии пылинок упругость пара может во много раз (до 10-ти) превысить предельную, без сгущения пара в жидкость. Дело в том, что зародыши капель не могут образоваться из пара, ибо у них упругость пара весьма велика. Около пылинок же образуются сравнительно большие капли, для которых упругость пара мало отличается от нормальной. Сгущение пара пористыми гигроскопическими веществами объясняется тем, что упругость насыщенного пара внутри тончайших каналов, наполненных жидкостью, меньше, чем в свободном воздухе.

Явление, открытое W. Thomson'ом, должно играть важную роль при кипении жидкостей, рассмотренном на стр. 510. Оно прекрасно объясняет роль введенного в жидкость пузырька воздуха. В очень малых пузырьках, т. е. около сильно вогнутой жидкой поверхности, упругость пара значительно уменьшена, а потому в абсолютно чистой жидкости зародыши пузырьков и вовсе образоваться не могут.

Blondlot и Warburg показали, что электрическое поле должно влиять на упругость насыщенного пара. Положим,  $p$  есть упругость пара вне электрического поля,  $p'$  — упругость на наэлектризованной поверхности,  $\sigma$  — электрическая плотность,  $H$  — сила поля на поверхности, так что  $H = -4\pi\sigma$  (т. IV). Далее, пусть  $\delta$  — плотность пара,  $D$  — плотность жидкости. В таком случае, по Blondlot,

$$p' - p = \frac{2\pi\sigma^2\delta}{D} = -\frac{H^2\delta}{8\pi D} \dots \dots \dots (16, a)$$

Таким образом,  $p' < p$ . Gouy (1909), однако, показывал, что эта формула должна быть заменена более точною

$$p' - p = \frac{H^2}{8\pi} \left( K - 1 - \frac{\delta}{D} \right) \dots \dots \dots (16, b)$$

Здесь  $K$  — диэлектрическая постоянная (т. IV) пара. Для многих паров эта формула должна давать  $p' > p$ ; в ней  $K - 1$  и  $\delta = D$  — малые дроби.

Duhem (1890) и Koenigsberger (1898) показали, что упругость пара магнитной жидкости уменьшается под влиянием магнитного поля.

Н. Н. Шиллер обобщил результат, найденный Thomson'ом и Blondlot. Он показал, что всякая сила  $f$ , действующая на поверхность раздела жидкости и пара, сверх давления  $K$ , существующего при горизонтальной поверхности, должна влиять на упругость пара  $p$ , делая ее равной  $p_1$ , где вообще

$$p_1 = p + \frac{\delta}{D - \delta} f \dots \dots \dots (17)$$

Здесь, как выше,  $\delta$  плотность пара,  $D$  плотность жидкости. Для случая кривой поверхности  $f$  есть положительное или отрицательное приращение нормального давления, и равно  $a\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ , так что (13) получается, как частный случай формулы (17) Шиллера. Своеобразный вывод этой формулы дал Кистяковский.

Н. Н. Шиллер указал на новый, весьма замечательный случай применения формулы (17), а именно, когда  $f$  есть парциальное давление какого-либо газа, примешанного к парам. Газ, давящий на поверхность жидкости, должен увеличить упругость пара, он должен как бы выдавливать пар из жидкости. Н. Н. Шиллеру удалось (1896) произвести ряд опытов, доказывающих, что испарение жидкости ускоряется давлением газа на ее поверхность. Оказалось, что при давлении сжатого до 115 атм. воздуха испарялось при данной температуре и в данном объеме почти в 2,9 раза больше эфира и почти в 2,4 раза больше хлороформа, чем когда давление воздуха равнялось 1 атмосфере.

Интересные опыты Н. Н. Шиллера объясняют те явления растворения жидкостей и твердых тел в сжатых газах, которые наблюдали Hannay и Hogarth (1880), Cailletet (1880) и Villard (1896).

§ 7. Вычисление удельного объема и плотности насыщенных паров. Удельный объем  $\sigma$  и плотность  $\delta$  насыщенных паров могут быть измерены различными способами, с которыми мы познакомимся ниже. Кроме того,  $\sigma$  может быть вычислено на основании формулы

$$\sigma = s + \frac{e E}{T \frac{dp}{dt}} \dots \dots \dots (18)$$

см. (26,с) стр. 534, в которой  $E$  механический эквивалент теплоты,  $e$  скрытая теплота испарения,  $p$  упругость насыщенного пара, если последние две величины для данного вещества хорошо изучены. Удельным объемом  $s$  жидкости можно пренебречь. Величина  $\sigma$  представляет (стр. 534) убывающую функцию температуры. Для водяных паров  $e$  и  $p$ , а след. и  $\frac{dp}{dt}$  хорошо известны, и Clausius вычислил значения величин  $\sigma$  для различных температур между  $58^{\circ},21$  и  $144^{\circ},74$ , для которых  $\sigma$  было определено опытами Fairbairn'a и Tate'a.

Прежде думали, что пары до насыщения следуют законам Мариотта и Гей-Люссака, т. е., что их плотность  $\Delta$  относительно воздуха при одинаковых с ним давлениях  $p$  и температурах  $t$ , есть величина постоянная, равная той плотности  $\Delta_0$ , которая получается для сильно перегретых паров одним из способов, рассмотренных в т. I, или на основании теоретической формулы

$$\mu = 28,88 \Delta_0,$$

где  $\mu$  молекулярный вес пара. Для водяных паров  $\mu = 17,9$ , след.  $\Delta_0 = 0,622$ .

Найдем выражения для  $\sigma$  и  $\delta$ , предполагая, что пары до насыщения следуют законам Мариотта и Гей-Люссака, т. е., что  $\Delta = \Delta_0$ . Так как общепринято под  $\sigma$  подразумевать объем в куб. метрах, занимаемый одним килограммом пара, то мы должны принять  $\delta$  равным числу килограммов, которые весит куб. метр пара. Если  $D$  число килограммов, которые весит куб. метр воздуха при давлении  $p$  паров, насыщенных при  $t^{\circ}$ , то, очевидно,  $\delta = D \Delta_0$ . Но если  $D_0 = 1,293$  есть число килогр., которые весит куб. метр воздуха при  $0^{\circ}$  и 760 мм., то

$$D = \frac{D_0 p}{760 (1 + \alpha t)} = \frac{1,293 \cdot 273 p}{760 T} = 0,4645 \frac{p}{T},$$

где  $T$  абсолютная температура; отсюда

$$\delta = 0,4645 \frac{p \Delta_0}{T} \frac{\text{килогр.}}{\text{куб. метр.}} \dots \dots \dots (19)$$

Обратная величина равна

$$\sigma = 2,1528 \frac{T}{p \Delta_0} \frac{\text{куб. метр.}}{\text{килогр.}} \dots \dots \dots (20)$$

Здесь  $p$  упругость пара, насыщенного при абсолютной температуре  $T$ , в мм. ртути. Сравнения величин  $\sigma$ , найденных по формуле (20), с найденными из опыта решает вопрос о том, следуют ли пары до насыщения законам Мариотта и Гей-Люссака. Сделаем такое сравнение. Для водяного пара  $\Delta_0 = 0,622$  и след.

$$\delta = 0,2889 \frac{p}{T} \frac{\text{килогр.}}{\text{куб. метр.}}$$

$$\sigma = 3,4611 \frac{T}{p} \frac{\text{куб. метр.}}{\text{килогр.}}$$

Найдем  $\sigma$  при  $t = 100^\circ$ , т. е.  $T = 373$ ,  $p = 760$ . Подставляя, получаем  $\sigma = 1,70$ . Итак, если бы водяной пар при  $100^\circ$  следовал закону Мариотта до давления в 760 мм., т. е. до насыщения, то один кгр. занимал бы объем  $\sigma$  в 1,70 куб. метра. В действительности, однако,  $\sigma$  меньше, а именно (по Zeuner'у,)  $\sigma = 1,65$ . Отсюда следует, что плотность  $\Delta$  относительно воздуха больше  $\Delta_0 = 0,622$ , а именно  $\Delta = \frac{1,70}{1,65} \cdot 0,622 = 0,641$ .

Clausius дает такие значения для плотности  $\Delta$  насыщенного водяного пара относительно воздуха:

$t = 0^\circ$	$50^\circ$	$100^\circ$	$150^\circ$	$200^\circ$
$\Delta = 0,622$	0,631	0,645	0,666	0,698.

Другие наблюдатели находят менее быстрое возрастание величины  $\Delta$  с температурой, но, во всяком случае,  $\Delta$  при всех температурах не равно  $\Delta_0$ . При низких температурах получается однако плотность насыщенного пара, весьма мало отличающаяся от теоретической плотности  $\Delta_0$  пара, весьма далекого от насыщения. Отсюда следует, что при сравнительно низких температурах пары до насыщения весьма мало отступают от законов Мариотта и Гей-Люссака. Непосредственные опыты Dieterici подтвердили, что при  $0^\circ$  пары воды до насыщения следуют закону Мариотта. Из всего сказанного следует, что удельный объем  $\sigma$  насыщенных паров можно лишь в исключительных случаях вычислять по формуле (20); где возможно, следует  $\sigma$  вычислять по формуле (18).

Jakob (1912) определил удельный объем водяного пара графическим способом на основании формулы

$$\frac{\partial c_p}{\partial v} = -AT \frac{\partial^2 v}{\partial t^2},$$

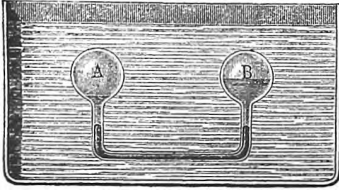
исходя из опытных определений величины  $c$  до 20 атм. и до  $550^\circ$ , которые производили Knoblauch, Jakob и Hilde Mollier.

§ 8. Опытные определения плотности и удельного объема насыщенных паров. Рассмотрим важнейшие способы измерения величин  $\delta$  и  $\sigma$ .

I. Способ Fairbairn'a и Tate'a (1861). Остроумный принцип, на котором основан этот способ, будет понятен из схематического рис. 164. Два шара  $A$  и  $B$  соединены трубкой, содержащей ртуть. Оба шара удер-

живаются при одинаковой температуре  $t$ , которая медленно повышается. Шар,  $A$  об'ем  $V$  которого известен, содержит определенное весовое количество  $P$  испытуемого вещества; в шаре  $B$  заключается произвольное, но значительно большее количество того же вещества. Упругость пара одинаковая в обоих шарах, пока пары насыщены. При некоторой температуре  $t$  вся жидкость в  $A$  испарится, наполняя об'ем  $v$ ; в этот момент,

Рис. 164.



давления  $p$  в  $A$  и  $B$  еще одинаковы. Но при самом малом дальнейшем повышении температуры пар в  $B$  оказывается вновь насыщенным, а пар в  $A$  ненасыщенным (перегретым), ибо в  $B$  произошло новое испарение, чего в  $A$ , где уже нет жидкости, произойти не может. В этот момент давление в  $B$  получает перевес и столб ртути начинает перемещаться от  $B$  к  $A$ . Определяя температуру  $t$  в тот момент, когда ртуть начинает перемещаться, мы будем знать, что при  $t^0$  весовое количество  $P$  насыщенного пара занимает об'ем  $V$ . Выражая  $V$  в куб. метрах,  $P$  в килограммах, получаем пару сопряженных значений величин  $t$  и

$$\sigma = \frac{V}{P} \dots \dots \dots (21)$$

Меняя количество  $P$  жидкости в  $A$ , мы получим различные  $t$  и  $\sigma$ .

Fairbairn и Tate построили прибор, в котором сосуд  $A$  находился внутри сосуда  $B$ ; этот прибор изображен в разрезе на рис. 165. К металлическому сосуду  $B$ , снабженному манометром  $G$  и термометром  $t$ , приделана длинная, внизу закрытая стеклянная трубка  $oo$ . Внутри сосуда  $B$  находится стеклянный шар  $A$ , от которого идет вниз стеклянная трубка, открытая снизу, доходящая почти до нижнего конца трубки  $oo$ . Обе трубки содержат некоторое количество ртути, уровни которой во внутренней трубке  $a$ , в наружной  $b$ . Сосуд  $A$  содержит известное весовое количество  $P$ , сосуд  $B$  большое количество воды, для паров которой Fairbairn и Tate определяли  $\sigma$ . Труба  $C$  содержит масло, сосуд  $ll$  песок. Для нагревания прибора служила горелка  $h$  и газовая труба с отверстиями, три раза спирально обходившая нижнюю часть сосуда  $B$  (см. рис. 166); каждое отверстие давало маленькое пламя, служившее для нагревания. Уровень  $a$  ртути наблюдался издали при помощи зрительной трубы; одновременно наблюдалась и постепенно повышающаяся температура на термометре  $t$ . Остальное понятно из предыдущего изложения. Приходилось отмечать температуру  $t$  для момента, когда ртуть в  $a$  начинала подниматься и когда, след., все количество  $P$  воды наполняло об'ем  $V$  в виде насыщенного пара.

Для температур ниже  $100^\circ$ , Fairbairn и Tate пользовались прибором, изображенным на рис. 166 и основанным на совершенно другом начале. Трубка  $oo$  внизу открыта; она закрывается каучуковой пробкой, через которую проходит внутренняя трубка  $ii$ , припаянная к шару  $A$ ;  $K$  сосуд с ртутью, в которую опущены концы обеих трубок. Сосуд  $A$ , об'ем

Рис. 165.

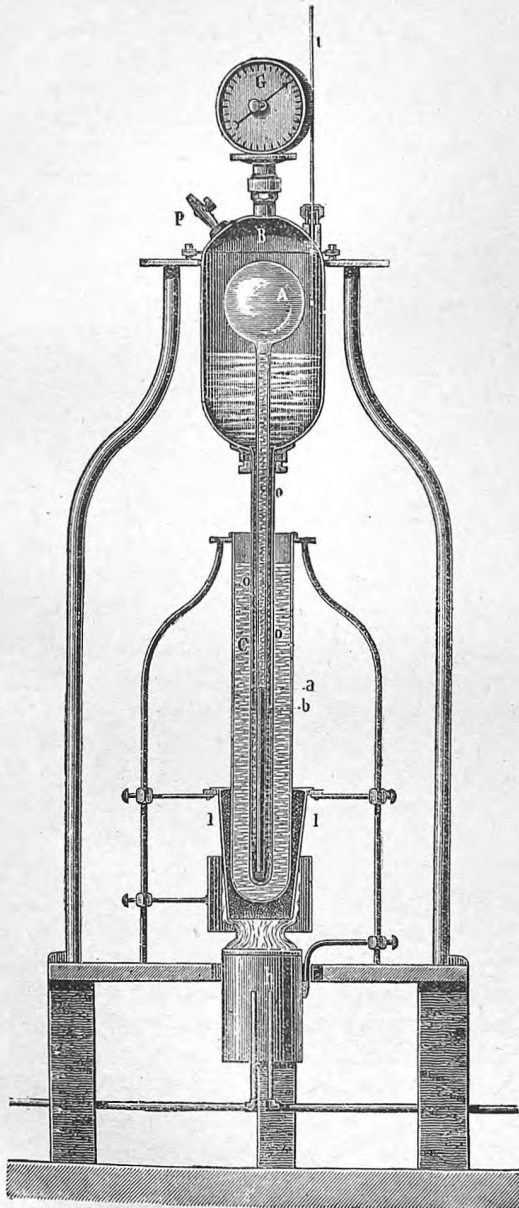
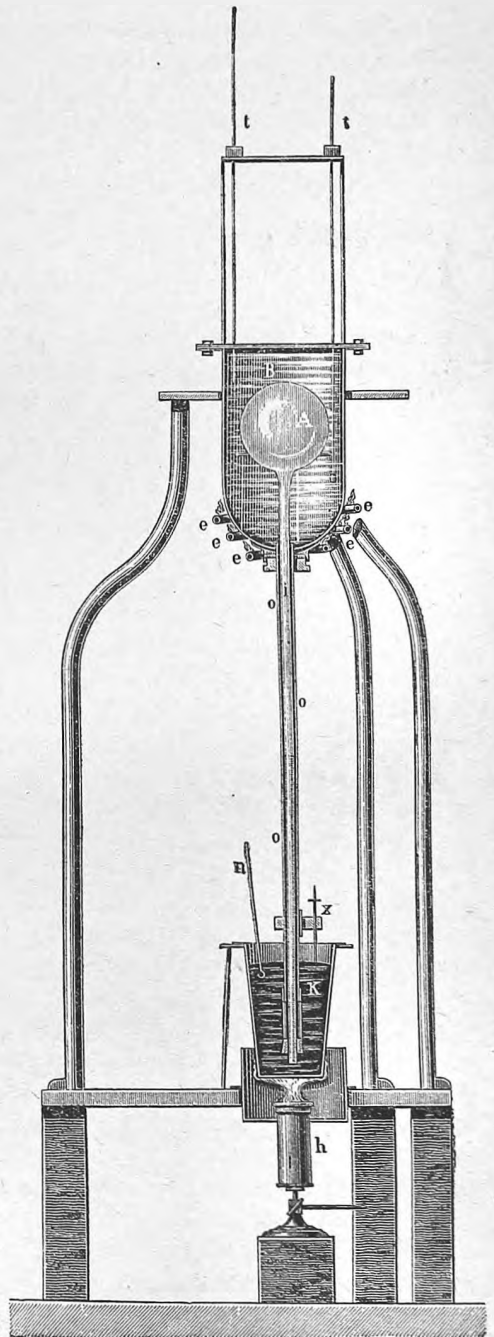


Рис. 166.





которого  $V$ , содержит весовое количество  $P$  воды, сосуд  $B$  почти наполнен водою температура которой измеряется термометрами  $t$  и  $t'$ . Для нагревания всего прибора служат горелка  $h$  и спиральная горелка  $eee$ . Из описания понятно, что  $Aii$  представляет барометр, в пустоту которого введено количество  $P$  воды. Если  $H$  барометрическое давление,  $h$  высота ртути в  $oo$  над уровнем в  $K$ ,  $h'$  давление (в мм. ртутного столба) воды, находящейся в  $oo$  над ртутью, то упругость  $p$  насыщенного пара определяется из равенства  $p = H - h - h'$ . Упругость  $p$  насыщенного пара, как функция температуры была известна из опытов Regnault. Повышая постепенно температуру  $t$  и наблюдая непрерывно давление пара  $p$ , Fairbairn и Tate получили ряд чисел, совпадавший с числами Regnault до некоторого определенного  $t$ , начиная от которого упругости пара внезапно делались меньше чисел, данных Regnault. Это показывало, что выше этого  $t$  пары переставали быть насыщенными, и что при этом  $t$  весовое количество  $P$  пара как раз насыщало об'ем  $V$ . Fairbairn и Tate нашли, что об'ем  $\sigma$  килограмма пара в куб. метрах, как функция упругости  $p$ , выраженной в мм. ртутного столба, равен

$$\sigma = 0,02562 + \frac{1257,605}{p + 18,29} \cdot \dots \dots \dots (22)$$

Сопоставляем числа для  $\sigma$ , найденные Fairbairn'ом и Tate'ом, с числами, которые найдены Clausius'ом на основании формулы (18), и с числами, которые получаются по формуле (20), основанной на допущении, что пары до насыщения следуют законам Мариотта и Гей-Люссака, т. е. обладают постоянною плотностью  $\Delta = \Delta_0 = 0,622$  относительно воздуха.

$t$	Fairbairn и Tate.		Clausius.	Законы Мариотта и Гей-Люссака.
	Набл.	Вычислено. формула (22)	формула (18)	формула (20)
58°,20	8,27	8,18	8,23	8,38
70 ,75	4,92	4,90	4,83	4,94
92 ,65	2,15	2,12	2,11	2,18
124 ,16	0,759	0,758	0,769	0,809
134 ,86	0,584	0,562	0,569	0,602
144 ,74	0,432	0,428	0,437	0,466.

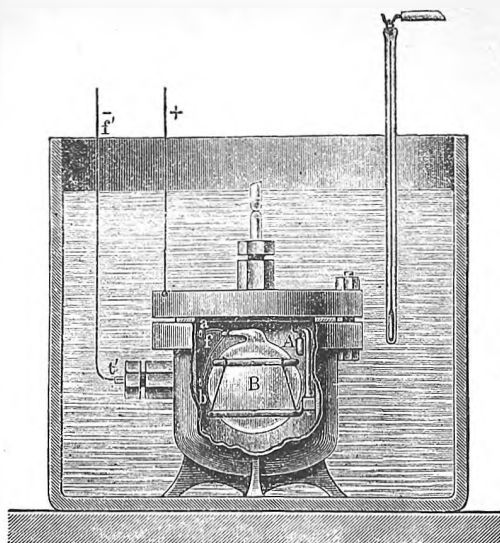
Эти числа показывают, что формула (22) действительно хорошо выражает результаты наблюдений. Далее видно замечательное согласие между величинами, теоретически вычисленными на основании формулы (18), и наблюдаемыми; наконец, последний столбец показывает, что законы Мариотта и Гей-Люссака к насыщенным парам не приложимы.

II. Способы Perot. В 1888 г. появилась работа Perot, измерявшего  $\sigma$  двумя способами.

Способ первый. Медный сосуд (рис. 167) помещается в ванну, нагреваемую до определенной температуры. Через трубку в крышке выкачивают из него воздух. Внутри него помещается стеклянный шар  $B$  с вытянутым

горлышком и запаянный стеклянный цилиндр *A*, наполненный испытуемой жидкостью. При нагревании прибора цилиндр лопаается, и весь

Рис. 167.



сосуд, а след. и шар *B*, наполняется насыщенными парами. Через некоторое время запаивают кончик *a* вытянутой трубки, пропускающей сильный электрический ток через проволоку, окружающую этот кончик. Взвешивая затем шар *B*, легко определить вес *P* пара, насыщающего при температуре *t* об'ем *V* шара.

Рис. 168.

Способ второй. Сосуды *B* и *A* (рис. 168) соединены краном *R*; *B* содержит испытуемую жидкость; сосуд *A* может быть соединен с воздушным насосом. Весь прибор помещается в пространство определенной темпера-



туры *t*. Сперва *R* закрыто; через *S* выкачивают воздух. Затем закрывают *S* и открывают *R*, при чем *A* наполняется парами. Далее, закрывают *R* и через *S* вытягивают пары, заставляя их проходить через сосуд, наполненный веществом, поглощающим пары. Всю манипуляцию можно повторить много раз. Взвешивая сосуд, поглотивший пары, можно найти вес *P* паров, насыщающих при *t*<sub>0</sub> об'ем *V* сосуда *A*.

Для водяных паров *Regot* находит:

<i>t</i> = 68°,2	88°,6	98°,1	99°,6	101°,6	124°,1
<i>σ</i> = 5,744	2,531	1,782	1,657	1,583	0,766.

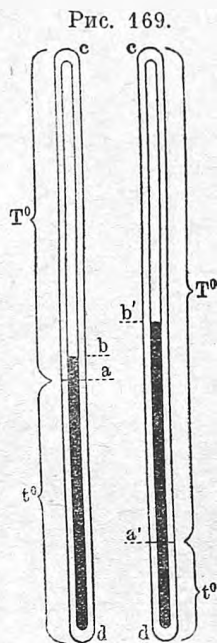
Для паров эфира:

<i>t</i> = 28°,4	30°,0	31°,7	31°,9	57°,9	85°,5	110°,5
<i>σ</i> = 0,4262	0,4000	0,3751	0,373	0,168	0,0778	0,0439.

*Regot* воспользовался числами, найденными для *σ*, чтобы на основании формулы (18) вычислить механический эквивалент теплоты; он получил *E* = 424,63. Величины  $\frac{dp}{dt}$  он измерял непосредственно весьма остроумным способом, которого мы не можем рассматривать.

III. Способ *S. Young'a*. Начиная с 1891 г., стали появляться определения величины *σ* для различных жидкостей, произведенные *S. Young'ом* по новому способу; ограничиваемся схематическим указанием на сущность этого способа. Стеклянная запаянная трубка содержит жидкость и ее пары. Нижнюю часть вертикально установленной трубки

удерживают при некоторой температуре  $t$ ; верхнюю часть, содержащую пар и часть жидкости — при более высокой температуре  $T$ . Производят два наблюдения, при которых различно великие части жидкости находятся при температуре  $t$ . Например, в первом опыте  $da$  (рис. 169) при  $t^0$ ,  $ac$  при  $T^0$ ; во втором —  $da'$  при  $t^0$ ,  $a's$  при  $T^0$ . Уровни жидкости различны;



в первом опыте  $b$ , во втором —  $b'$ . Довольно сложная формула, которой мы не приводим, дает возможность найти отношение удельных объемов  $\sigma$  и  $s$  пара и жидкости при  $T^0$ . Young окружал нижнюю часть  $da$  или  $da'$  трубою, через которую протекала вода, а верхнюю  $ac$  или  $a's$  трубою, через которую пропускались пары какой-либо кипящей жидкости.

В многочисленных новых работах (1909, 1910) S. Young показал, что для многих паров вблизи нормальной точки кипения ( $p = 760$  мм.) можно положить

$$\lg \sigma = a + b \lg p \dots (22, a)$$

#### IV. Способ Cailletet и Mathias'a.

Названные ученые определяли плотность  $\delta$  относительно воды при  $4^0$  насыщенных паров закиси азота, этилена, углекислого газа и сернистого газа, сгущая газ в калиброванной трубке в жидкое состояние.

Уменьшая постепенно давление, они отмечали момент, когда последний след жидкости исчезает. Зная объем  $V$ , занимаемый паром в этот момент, и его вес  $P$ , они могли найти  $\delta$ . Для определения плотности  $d$  жидкости они пользовались прибором, изображенным на рис. 170. Сильным охлаждением они перегоняли в  $A$  столб жидкости; разность уровней ртути в  $A$  и  $B$  давала возможность найти  $d$ , когда  $\delta$  известно. Они нашли для закиси азота между  $-28^0$  и  $+33^0,9$

$$\delta = 0,5099 - 0,00361 t - 0,0714 \sqrt{36,4 - t};$$

для этилена между  $-30^0$  и  $+8^0,9$

$$\delta = 0,1929 - 0,00188 t - 0,0346 \sqrt{9,2 - t};$$

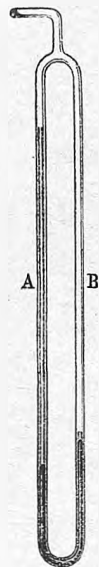
для  $CO_2$  между  $-29^0,8$  и  $+30^0,2$

$$\delta = 0,5668 - 0,00426 t - 0,084 \sqrt{31 - t};$$

для  $SO_2$  между  $+7^0,3$  и  $154^0,9$

$t^0 = 7,3$	24,7	58,2	78,7	100,6	135,0	154,9
$\delta = 0,00624$	0,0112	0,0310	0,0464	0,0786	0,1888	0,4017.

Рис. 170.



V. Способ Вауер'а. Вауер определял (1895) плотность насыщенных паров, измеряя потерю веса металлического полого шара, погруженного в эти пары. Он исследовал пары воды, эфира, хлорсформа, алкоголя,  $SO_2$  и  $CCl_4$ . Для паров воды Вауер находит следующие плотности  $\Delta$  относительно воздуха (см. стр. 588) при упругостях  $p$  (в мм. ртутн):

$p = 500$	580	660	700	760
$\Delta = 0,630$	0,637	0,643	0,646	0,650.

VI. Способ исследования изотерм. Сущность этого способа изложена на стр. 566, и там же было указано, что он приводит к определению упругости  $p$  и удельного объема  $\sigma$  насыщенного пара при данной температуре. Сюда относятся исследования Herwig'а, Wuellner'а и Grotrian'а, Batelli, Amagat, Ramsay и Young'а, Schoop'а и др. Мы возвратимся к некоторым из этих работ, когда будем рассматривать свойства ненасыщенных паров, исследование которых составляло главный предмет этих работ. Теперь укажем лишь на некоторые результаты, относящиеся к парам насыщенным.

Herwig вывел из своих наблюдений, что если  $p_0$  и  $v_0$  упругость и удельный объем пара, далекого от насыщения, и потому следующего закону Мариотта,  $p$  и  $\sigma$  те же величины для пара насыщенного,  $T$  — та абсолютная температура, к которой относятся величины  $p_0$  и  $v_0$ ,  $p$  и  $\sigma$ , то

$$\frac{p_0 v_0}{p \sigma} = 0,0595 \sqrt{T} \dots \dots \dots (22, a)$$

при чем множитель 0,0595 один и тот же для всех веществ и для всех изотерм, т. е. при всех  $T$ .

Опыты Wuellner'а и Grotrian'а, Schoop'а и др. показали, что формула Herwig'а неправильна. Wuellner и Grotrian нашли для паров воды, эфира и сероуглерода значения  $\sigma$ , весьма близкие к тем, которые вычисляются по формуле (18). Для паров воды они нашли:

$t^0 = 80,1$	90,1	99,8	110,39	119,50	134,58
$\sigma$ набл. = 3,400	2,352	1,666	1,207	0,885	0,580
$\sigma$ вычисл. = 3,380	2,343	1,655	1,197	0,883	0,577
$\Delta = 0,6325$	0,6388	0,6481	0,6437	0,6594	0,6605.

Они находят, что до давления 2-х атмосфер можно принять

$$\Delta = \Delta_0 c \sqrt{T} \dots \dots \dots (23)$$

Но здесь  $c$  различно для различных веществ, а именно, для хлорсформа  $c = 0,0550$ , для эфира  $c = 0,0576$ , для сероуглерода  $c = 0,0572$ , для воды (только до 1 атм.)  $c = 0,0536$ . Schoop, наоборот, находит  $c = 0,0595$  для многих веществ при некоторых  $T$ . Когда  $T$  растет, коэффициент  $c$  уменьшается. Perot нашел, что формула Herwig'а справедлива для паров воды между  $68^{\circ},2$  и  $110^{\circ},5$ . Battelli дает следующие значения  $\sigma$  и  $\Delta$  для водяного пара:

$t = 14^{\circ}91$	27,15	57,01	78,52	99,60	130,32	182,90	231,41
$\sigma = 80,311$	39,53	8,739	3,63	1,690	0,6615	0,1876	0,0724
$\Delta = 0,6273$	0,6286	0,6298	0,6302	0,6338	0,6376	0,6568	0,7056.

Battelli находит, что формула Herwig'a должна быть заменена формулою вида

$$\frac{p_0 v_0}{p_0} = A \sqrt{T} \left( aT + \frac{b}{T - \alpha} \right),$$

где  $A$ ,  $a$ ,  $b$  и  $\alpha$  постоянные числа.

VII. Другими способами или видоизменениями рассмотренных формул пользовались Avenarius, Б. Б. Голицын, Horstmann, Ansdelli др.

Б. Б. Голицын нагревал данное весовое количество  $P$  жидкости в запаянной трубке и наблюдал температуру в тот момент, когда последняя капля жидкости исчезала. Зная объем  $V$  трубки, легко найти  $\sigma$ .

Большой интерес представляют результаты измерений Ansdell'a над  $HCl$ , S. Young'a над  $SnCl_4$ ,  $CCl_6$ ,  $C_4C_6$ , Ramsay и Young'a и Battelli над эфиром (этиловым) и этиловым алкоголем, Young'a над метиловым алкоголем и т. д.

Исключительный интерес представляют пары уксусной кислоты, плотность которых при низких температурах и далеко от насыщения больше теоретической. В этом паре мы имеем сложные молекулы, которые при повышении температуры распадаются. Этим объясняется, почему плотность  $\Delta'$  (относительно  $H = 1$ ) сперва убывает, а потом растет. Приводим некоторые числа Ramsay и Young'a (1886) и Young'a (1891):

$t$	$\sigma$	$\Delta'$	$t$	$\sigma'$	$\Delta'$
20°	13,08	59,3	220°	0,0329	53,5
50	3,326	55,0	250	0,0193	56,5
100	0,546	50,95	280	—	67,1
150	0,142	$\left\{ \begin{array}{l} 50,06 \\ (\text{minimum}) \end{array} \right.$	300	0,00581	83,1
200	0,0487		51,06	321,65	0,00246

(крит. темп.)

В заключение упомянем о так называемом законе параболы, на который указал Mathias. Если за абсциссы принять температуры, а за ординаты плотности  $d$  жидкости и  $\delta$  насыщенного пара, то получаются две кривые  $AC$  и  $BC$  (рис. 171), которые встречаются в некоторой точке  $C$ , соответствующей критической температуре (рисунок относится к  $CO_2$ ). Геометрическое место средин хорд, параллельных оси ординат, есть прямая  $CD$ , несколько наклоненная к оси абсцисс. Вся линия  $ACB$ , повидимому, мало отличается от параболы.

Sydney Young (1900) показал, что закон параболы, действительно, подтверждается для многих веществ; затем Бачинский показал, что этот закон может быть выведен и теоретически на основании формулы Van-der-Waals'a. Укажем на некоторые следствия, выведенные из этого закона Mathias'ом. Положим  $y = \frac{1}{2}(\delta + d)$  есть ордината точки прямой  $DC$ ;

соответствующая ей абсцисса пусть будет  $t$ . Координаты  $C$  пусть будут  $O$  и  $\Delta$ , т. е.  $\Delta$  есть критическая плотность. Абсолютные температуры, которым соответствуют  $t$  и  $\theta$ , пусть будут  $T$  и  $T_c$ . Уравнение прямой  $DC$  имеет вид:

$$y = \Delta - \beta(T_c - T) \dots \dots \dots (23, a)$$

Коэффициент  $\beta$ , определяющий наклон этой прямой к оси абсцисс, всегда весьма мал и для различных веществ изменяется в пределах между  $-0,0005$  и  $-0,0026$ . Из (23, a) следует:

$$\frac{y}{\Delta} = 1 - \frac{\beta T_c}{\Delta} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \dots \dots \dots (23, b)$$

Из учения о соответствующих состояниях (гл. XIII, § 9) должно следовать, что величина

$$a = -\frac{\beta T_c}{T} \dots \dots \dots (23, c)$$

имеет одно и то же значение для всех веществ.

Однако, Mathias показал, что число  $a$  для весьма многих веществ близко к 1, но для некоторых имеет гораздо меньшие значения, именно, для трудно сжимаемых газов. Так, например, для кислорода  $a = 0,713$ , для азота  $a = 0,685$ , для водорода даже  $a = 0,236$ . В новой работе Mathias (1905) находит, что величина

$$b = \frac{a}{\sqrt{T_c}} \dots \dots (23, d)$$

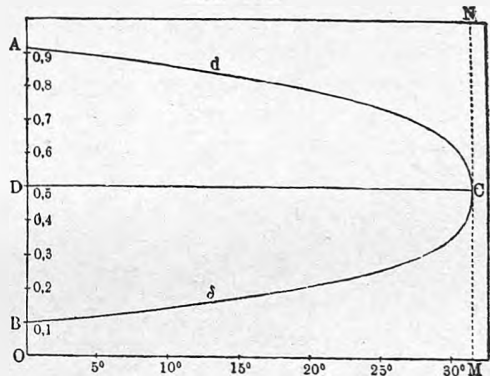
в гораздо большей степени, нежели величина  $a$ , имеет постоянное значение для всех веществ. Mathias предлагает разбить все вещества на серии (вещества с приблизительно одинаковым значением  $b$ ) и на группы (вещества с приблизительно одинаковым  $a$ ). В последней своей работе Mathias (1909) находит для этилена при температурах от  $-23,75^\circ$  до  $+32,93^\circ$  уравнение диаметра  $y = 0,25431 - 0,00064 t$ . Далее,  $a = 0,850$ ,  $b = 0,493$ . Для  $CO_2$   $b = 0,489$ , так что, очевидно, этилен и  $CO_2$  принадлежат к одной серии.

Опыты Kamerlingh-Onnes, Mathias и Crommelin'a в Лейдене показали, что правило Mathias'a вполне подтверждается для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$  и  $He$ . Для кислорода  $\beta = -0,002265$ , для аргона  $\beta = -0,0026235$ , для азота  $\beta = -0,001955$ . Jüptner (1913) дает формулу

$$\frac{d + \delta}{2\Delta} = 1 + \gamma \left(1 - \frac{T}{T_c}\right).$$

Для  $NH_3$  оказывается  $\gamma = 1,04$ .

Рис. 171.



§ 9. Теплоемкость  $c$  насыщенных паров. Мы имели (стр. 534) две основные формулы (26,а) и (26,б):

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (24)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = \frac{\varrho}{T} \dots \dots \dots (25)$$

в которых  $\varrho$  скрытая теплота испарения,  $\sigma$  и  $s$  удельные объемы насыщенного пара и жидкости,  $p$  упругость насыщенного пара при температуре  $T = t + 273$ ,  $C$  теплоемкость жидкости и  $c$  теплоемкость насыщенного пара,  $t$ . е. количество теплоты, потребной, чтобы 1 кгр. пара, насыщенного при  $t^0$  и занимающего некоторый объем  $\sigma$ , перевести в пар, насыщенный при  $(t + 1^0)$ , и занимающий меньшей объем  $\sigma'$ . При этом переходе пар должен быть сжат внешними силами, при чем в нем выделяется некоторое количество теплоты, нагревающей его от  $t^0$  до  $(t + \tau^0)$ . Смотря по тому, имеем ли мы  $\tau < 1$ ,  $\tau = 1$  или  $\tau > 1$ , получается  $c > 0$ ,  $c = 0$ ,  $c < 0$ . Этот вопрос был подробно рассмотрен на стр. 535, когда мы ввели величину  $c$ . Итак, теплоемкость насыщенных паров  $c$  может быть величиною отрицательною. На стр. 536 мы указали на замечательные следствия:

Если  $c > 0$ , то насыщенный пар при сдвливании отчасти стужается в жидкость; при расширении он делается перегретым.

Если  $c = 0$ , то пар при сдвливании и при расширении остается насыщенным.

Если  $c < 0$ , то пар при сдвливании делается перегретым; при расширении он, отчасти, стужается в жидкость.

Формулы (24) и (25) дают возможность вычислить  $c$ , что и было сделано Clausius'ом и Rankine'ом (1850), открывшими, что теплоемкость насыщенного водяного пара есть величина отрицательная. Формула (25) дает

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \dots \dots \dots (26)$$

Если ввести полную теплоту испарения, см. (12) стр. 521,

$$\lambda = \int_0^t C dt + \varrho \dots \dots \dots (27)$$

то получается

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\varrho}{T} \dots \dots \dots (28)$$

Для воды Regnault дал выражение  $\lambda = 606,5 + 0,305 t$  (стр. 522) откуда  $\frac{d\lambda}{dt} = 0,305$ . Для  $\varrho$  мы имели (стр. 522):  $\varrho = 606,5 - 0,695 t$  или более точную формулу (16,а) вместо которой Clausius предложил формулу  $\varrho = 607 - 0,708 t$ , см. (18) стр. 522. Вставляя  $\varrho$  и  $\lambda$  в (28), получаем:

$$c = 0,305 - \frac{607 - 0,708 t}{272 + t} \dots \dots \dots (29)$$

Это дает

$t =$	$0^{\circ}$	$40^{\circ}$	$80^{\circ}$	$100^{\circ}$	$120^{\circ}$	$160^{\circ}$	$200^{\circ}$
$c =$	$-1,903$	$-1,538$	$-1,250$	$-1,130$	$-1,021$	$-0,832$	$-0,675.$

Величины  $c$  не только отрицательные, но и сравнительно весьма большие, ибо теплоемкости почти всех веществ меньше единицы. С повышением температуры теплоемкость  $c$  увеличивается, приближаясь к нулю. Если бы можно было пользоваться формулою (29) и при больших  $t$ , то мы получили бы  $c = 0$  при  $t = 520^{\circ}$ . Но такое заключение недопустимо, ибо исследования Duhem'a и Mathias'a показали, что при критической температуре следует принять

$$c = -\infty \dots \dots \dots (30)$$

Для воды критическая температура  $365^{\circ}$ , а потому значение  $c = 0$  для водяных паров вряд ли существует.

Весьма важно, что формула (24) дает подобные же отрицательные числа для  $c$ . Из нее получается

$$c = C + \frac{\partial q}{\partial t} - A(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

или, если вставить  $\lambda$  и пренебречь объемом  $s$ ,

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - A\sigma \frac{\partial p}{\partial t}.$$

Вставляя сюда  $\frac{\partial p}{\partial t}$  из опытов Regnault,  $\sigma$  из опытов Fairbairn'a и Tate'a,  $A = \frac{1}{424}$  и  $\frac{d\lambda}{dt} = 0,305$ , получаем следующие числа:

$t =$	$55^{\circ},21$	$77,49$	$92,65$	$117,17$	$131,77$	$144,74$
$c =$	$-1,40$	$-1,26$	$-1,21$	$-1,02$	$-0,90$	$-0,81.$

Wueller выражает результаты определений Regnault величины  $\lambda$  другою эмпирическою формулою и получает для  $c$

$$c = 1 - \frac{605,24}{T} - 0,001246 T.$$

Эта формула не дает вовсе  $c > 0$ ; она дает максимальное значение  $c = -0,736$  при  $697^{\circ}$  и затем уменьшение  $c$  при  $t > 697^{\circ}$ .

Все вычисления  $c$  весьма недостоверны. Так, Callendar (1901) получил для воды ряд значений  $c$ , из которых мы приводим некоторые:

$t =$	$0^{\circ}$	$20^{\circ}$	$40^{\circ}$	$60^{\circ}$	$100^{\circ}$	$140^{\circ}$	$180^{\circ}$	$200^{\circ}$
$c =$	$-1,680$	$-1,502$	$-2,351$	$-1,223$	$-1,028$	$-0,895$	$-0,801$	$-0,750.$

Эти числа значительно отличаются от вычисленных Clausius'ом и приведенных выше. Если вычислять  $c$  для различных веществ, пользуясь формулою, то оказывается, что все исследованные вещества можно разделить на три группы. Для первой группы в пределах температур,



доступных при опытах,  $c < 0$ , для второй  $c > 0$ , для третьей  $c$  меняет знак, переходя от отрицательных значений к положительным. Если вывод Duhem'a и Mathias'a, см. (30), верен, то вещества третьей группы должны иметь  $c = 0$  при двух температурах, вещества второй группы по крайней мере при одной температуре.

Первая группа:  $c < 0$ . Сюда относится, как мы видели, вода, далее сероуглерод и ацетон.

Regnault дает для сероуглерода  $C = 0,23523 + 0,0001630 t$ ,  $\lambda = 90,00 + 0,14601 t - 0,0004123 t^2$ . Отсюда:

$t =$	$0^\circ$	$40^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$	$120^\circ$	$150^\circ$
$c =$	$-0,183$	$-0,160$	$-0,143$	$-0,140$	$-0,137$	$-0,132$

Для ацетона ( $C_3H_4O$ ):

$C = 0,50643 + 0,000793 t$ ;  $\lambda = 140,50 + 0,3664 t - 0,000516 t^2$ ; эти формулы дают:

$t =$	$0^\circ$	$40^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$	$140^\circ$
$c =$	$-0,146$	$-0,100$	$-0,065$	$-0,051$	$-0,040$

Около  $t = 200^\circ$  можно ожидать  $c = 0$ . Alt (1903) находит, что  $c < 0$  для насыщенных паров кислорода и азота.

Вторая группа:  $c > 0$ . Сюда относится этиловый эфир ( $C_4H_{10}O$ ), для которого Regnault дает  $C = 0,52901 + 0,0005916 t$ ,  $\gamma = 94,00 - 0,4500 t - 0,0005556 t^2$ . Формула (25) дает

$t =$	$0^\circ$	$40^\circ$	$80^\circ$	$120^\circ$
$c =$	$+0,106$	$+0,120$	$+0,128$	$+0,133$

При некоторой низкой температуре (около  $-120^\circ$ ) можно ожидать  $c = 0$ .

Третья группа:  $c$  меняет знак при легко достижимой температуре  $\tau$ . Сюда относятся бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ и, вероятно, алкоголь.

Для бензола:

$t =$	$0^\circ$	$40$	$80$	$112$	$120$	$160$
$c =$	$-0,155$	$-0,087$	$-0,040$	$-0,000$	$+0,009$	$+0,052$

Для  $CCl_4$ :

$t =$	$0^\circ$	$40$	$80$	$120$	$127$	$160$
$c =$	$-0,044$	$-0,026$	$-0,012$	$-0,002$	$0,000$	$+0,006$

Для хлороформа:

$t =$	$0^\circ$	$40$	$80$	$120$	$125$	$160$
$c =$	$-0,108$	$-0,065$	$-0,031$	$-0,003$	$0,000$	$+0,020$

Всем этим числам большого значения придавать нельзя, и их следует считать лишь приблизительно верными.

Для алкоголя перемена знака величины  $c$  происходит около  $135^\circ$ .

Van-der-Waals (1878), основываясь на своем уравнении состояния, нашел, что  $c > 0$ , когда  $k = \frac{c_p}{c_v} < 1,07$  и  $c < 0$ , когда  $k > 1,08$ . Dalton (1907) приходит к иному заключению. Если  $k_0 = c_p : c_v$  для идеального газового состояния, то  $c < 0$  для всех температур, если  $k_0 > 1,202$ . Если же  $k_0 < 1,202$ , то с возрастанием температуры сначала  $c < 0$ , затем  $c > 0$ , и наконец, снова  $c < 0$ . Таким образом, величина  $c$  меняет дважды знак. Полагая, что вышеприведенные для  $H_2O$ ,  $CS_2$ , эфира, хлороформа, бензола и  $CCl_4$  числа верны, мы можем сказать, что если насыщенные пары воды или сероуглерода внезапно сжать, то они должны сделаться ненасыщенными или перегретыми; если же их расширить, то часть паров должна сгуститься в жидкость.

Насыщенные пары эфира должны отчасти сгуститься при сжатии и сделаться ненасыщенными при расширении. Пары хлороформа, бензола и  $CCl_4$  должны обладать свойствами паров воды при температурах ниже  $125^\circ$ ,  $127^\circ$  и  $112^\circ$ , а при более высоких температурах должны обладать свойствами паров эфира.

Опыты Hirn'a и Cazin'a вполне подтвердили этот замечательный вывод теории. Hirn наполнил цилиндр, снабженный стеклянными основаниями, парами воды при высоком давлении; когда был открыт кран, выпускавший пар наружу, то внутри цилиндра замечался густой туман: часть пара при расширении сгустилась. Далее Hirn исследовал пары  $CS_2$  и эфира, которые нагревались в колбе  $K$  (рис. 172) и наполняли стеклянный цилиндр  $P$ , выгоняя воздух через кран  $h$ , который затем закрывался. Когда поршень находился у правого конца цилиндра, Hirn быстро вдавливал поршень во внутрь цилиндра. При этом пары  $CS_2$  оставались прозрачными, пары эфира, наоборот, давали туман, как того требует теория.

Cazin наблюдал расширение паров при выпуске их из цилиндра, снабженного стеклянными основаниями, и кроме того сжатие и расширение паров в цилиндре, соединенном с другим цилиндром, поршень которого можно было быстро перемещать в ту или другую сторону. Эти опыты вполне подтвердили результаты наблюдений Hirn'a над парами воды и эфира. Cazin исследовал также пары бензола и хлороформа и нашел, что при некоторых температурах образовывался туман, когда пары расширялись, между тем как при сжатии пары оставались прозрачными. При более высоких температурах наблюдалось явление противоположное. Cazin вывел из своих наблюдений, что  $c = 0$  для хлороформа при  $130^\circ$  и для бензола при  $120^\circ$ , что мало отличается от температур, вычисленных на основании теории.

Водяной пар, расширяясь в цилиндре паровой машины, отчасти переходит в жидкое состояние.

Leduc (1913) нашел, что насыщенные пары эфира удовлетворяют между  $55^\circ$  и  $60^\circ$  уравнению  $pv = \text{Const.}$

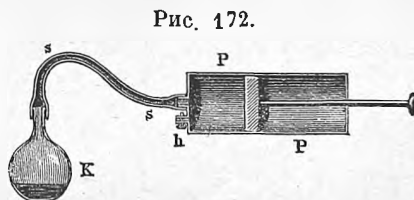


Рис. 172.

Определим, какая часть  $\mu$  весовой единицы паров, насыщенных при абсолютной температуре  $T_0$ , остается в виде пара, если произойдет адиабатическое расширение, понижающее температуру пара от  $T_0$  до  $T$ . Мы имели формулу (44, b) на стр. 541 для случая адиабатического изменения состояния смеси жидкости и пара:

$$C \lg T + \frac{\mu \varrho}{T} = K \quad \dots \dots \dots (31)$$

где  $C$  теплоемкость жидкости,  $K$  постоянное число. При  $T = T_0$  имеем  $\varrho = \varrho_0$  и  $\mu = 1$ , след.

$$K = C \lg T_0 + \frac{\varrho_0}{T_0} \quad \dots \dots \dots (32)$$

Таким образом,  $K$  известно; затем (31) дает искомое  $\mu$ .

Для воды  $C = 1$ , след.

$$K = \lg T_0 + \frac{\varrho_0}{T_0},$$

$$\mu = \frac{1}{\varrho} (K T - T \lg T).$$

Вставляя  $K$ , находим окончательно

$$\mu = \frac{T}{\varrho} \left( \frac{\varrho_0}{T_0} + \lg \frac{T_0}{T} \right) \quad \dots \dots \dots (33)$$

Для другого пара получаем более общую формулу

$$\mu = \frac{T}{\varrho} \left( \frac{\varrho_0}{T_0} + C \lg \frac{T_0}{T} \right) \quad \dots \dots \dots (34)$$

Эта формула вполне решает нашу задачу. Приведем несколько примеров, данных Bertrand'ом.

1) Водяной пар насыщен при  $150^\circ$  ( $T_0 = 423$ ),  $\varrho_0 = 500,78$ ; найти  $\mu$  для различных  $t$  до  $t = 40^\circ$  ( $T = 313$ ).

$t = 150^\circ$	$130^\circ$	$110^\circ$	$90^\circ$	$70^\circ$	$50^\circ$	$40^\circ$
$\mu = 1$	0,9640	0,9283	0,8927	0,8571	0,8221	0,8041.

2) Водяной пар насыщен при  $200^\circ$  ( $T_0 = 473$ ,  $\varrho_0 = 464,3$ ); найти  $\mu$  для различных  $t$  до  $t = 100^\circ$  ( $T = 373$ ).

$t = 200^\circ$	$180^\circ$	$160^\circ$	$140^\circ$	$120^\circ$	$100^\circ$
$\mu = 1$	0,9692	0,9387	0,9083	0,8780	0,8476.

3) Пар эфира насыщен при  $40^\circ$  ( $T_0 = 313$ ); найти  $\mu$  для различных температур  $t$  до  $t = 120^\circ$ , получающихся при сжатии паров. Получаются числа

$t = 40^\circ$	$60^\circ$	$80^\circ$	$100^\circ$	$120^\circ$
$\mu = 1$	0,8651	0,7109	0,5313	0,3169.

Формула (31) дает возможность решить и многие другие задачи, относящиеся к случаю, когда в начальном состоянии  $\mu$  не равно единице. Приведем еще одну из интересных задач, решенных Bertrand'ом.

4) Дана весовая единица воды при  $200^{\circ}$ ; ей дают испариться, вследствие чего она охлаждается. Найти  $\mu$  при различных температурах смеси. В этом случае начальное значение  $\mu_0 = 0$  и след.  $K = \lg T_0$ ; (31) дает

$$\mu = \frac{T}{\varrho} \lg \frac{T_0}{T},$$

где  $T_0 = 473$ . Получаются числа:

$t = 200^{\circ}$	$150^{\circ}$	$100^{\circ}$	$50^{\circ}$	$0^{\circ}$
$\mu = 0$	0,0944	0,1651	0,2156	0,2474.

Вода охладится до  $0^{\circ}$ , прежде чем четверть ее испарится.

Нам остается сказать о замечательных работах Mathias'a, который впервые (1896) путем опыта показал, что  $c$  может быть величиною отрицательною. Ему удалось калориметрически измерить количество  $q$  тепла, потребного для нагревания насыщенного пара  $SO_2$  от  $20^{\circ}$  до  $t^{\circ}$  при условии сохранения насыщенности. Очевидно  $c = \frac{pq}{dt}$ .

Опыты дали для  $q$  отрицательные значения. Оказалось, что  $c < 0$  при  $20^{\circ}$ ; далее  $c$  растет и при  $97^{\circ},5$  получается  $c = 0$ ; при  $106^{\circ}$   $c$  достигает положительного максимума, затем  $c$  уменьшается и при  $t = 114^{\circ}$  опять  $c = 0$ . Выше  $114^{\circ}$  теплоемкость отрицательная и по абсолютному значению быстро возрастает. При критической температуре ( $156^{\circ}$ ) должно, по мнению Mathias'a, получиться  $c = -\infty$ , как было сказано выше. Его исследования скрытой теплоты  $\varrho$  испарения жидких  $CO_2$ ,  $SO_2$  и  $N_2O$  привели его к заключению, что при критической температуре  $t'$  не только  $\varrho = 0$ , но и  $\frac{d\varrho}{dt} = -\infty$ , т. е., что кривая  $\varrho = \varphi(t)$  пересекает ось  $t$  под прямым углом. Отсюда, и на основании формулы (25), Mathias и заключает, что при  $t = t'$  должно быть  $c = -\infty$ .

§ 10. Теплоемкость  $c_p$  насыщенных паров. Мы вывели формулу (17, c), стр. 486, которую можно написать в виде

$$c_p = C_p + \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \frac{\partial}{\partial t} \lg \frac{\sigma - s}{T} \dots \dots \dots (35)$$

Если приложить ее к случаю испарения, то  $c_p$  есть теплоемкость насыщенного пара, нагреваемого при постоянном давлении, при чем он перестает быть насыщенным; к тому же случаю нагревания относится величина  $\partial \sigma$ , где  $\sigma$  удельный объем насыщенного пара;  $C_p$  теплоемкость жидкости,  $\varrho$  скрытая теплота испарения,  $s$  удельный объем жидкости. Приложим эту формулу к насыщенным парам воды при  $100^{\circ}$ . Planck подставляет следующие числа (принимаем килограмм и куб. метр за единицы веса и объема).  $T = 373$ ,  $C_p = 1,03$ ,  $\varrho = 536$ ,  $\frac{\partial p}{\partial t} = -0,708$  (из чисел Regnault для  $100^{\circ}$ ),  $s = 0,001$ ,  $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = 0,000001$ ; далее, он пользуется наблюдением Hirn'a, который нашел, что 1 килогр. насыщенного водяного пара занимает при  $100^{\circ}$  объем в 1,6504 куб. метра и что при нагревании (при  $p = \text{Const.}$ ) до  $118^{\circ},5$  объем возрастает до 1,740 куб. м. Это дает

$\sigma = 1,6504, \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \frac{1,740 - 1,6504}{18,5} = 0,00484.$  Подставляя эти числа, получаем для насыщенных паров воды при  $100^\circ$

$$c_p = 0,47.$$

Непосредственные измерения Regnault дали  $c_p = 0,48.$

Thiesen (1902) вычислил  $c_p$  для насыщенных водяных паров, пользуясь формулою (35) и формулами (41,b) стр. 401 и (58,d) стр. 424. Он находит:  $c_p = 0,4655$  при  $0^\circ$ ; при  $80^\circ$  величина  $c_p$  имеет минимум, равный  $0,415$ ; при  $180^\circ$  получается уже  $c_p = 0,51.$

Nernst (1909) вычислил  $c_p$  совершенно иным путем. Для средней молекулярной теплоемкости водяного пара между  $0^\circ$  и  $80^\circ$  он находит число  $8,19.$  Если это число разделить на молекулярный вес воды (18), то получается

$$c_p = 0,455$$

для температуры, близкой к  $40^\circ.$

Leduc (1913) вычисляет для насыщенных паров воды следующие значения  $c_p$  и  $c_v$ :

$t = 80^\circ$	$100^\circ$	$160^\circ$
$c_p = 0,431$	$0,434$	$0,513$
$c_v = 0,316$	$0,315$	$0,373.$

Knoblauch и Hilde-Mollier находят при разных давлениях  $p$  насыщенных водяных паров

$p = 2$	$4$	$6$	$8$ атм.
$t = 120^\circ$	$143^\circ$	$158^\circ$	$169^\circ$
$c_p = 0,506$	$0,533$	$0,561$	$0,603$

**§ 11. Закон Dalton'a.** В т. I мы познакомились с законом Dalton'a, поскольку он относится к смесям газов, химически не действующих друг на друга. В применении к насыщенным парам этот закон гласит: упругость  $p$  насыщенного пара в пространстве, содержащем индифферентный, т. е. химически на пар не действующий газ, такая же, как в пустоте. Разница в том, что в пустоте жидкость испаряется и упругость  $p$  достигается мгновенно; в пространстве же, содержащем газ, та же упругость достигается через продолжительный промежуток времени. Это легко объясняется медленностью диффузии паров в пространстве, содержащем газ.

Dalton (1803) произвел ряд опытов для подтверждения этого закона. Он оставлял некоторое количество воздуха в закрытом колене сифонного барометра и измерял его упругость; затем он вводил в пространство над ртутью некоторое количество жидкости и измерял то наибольшее значение упругости, которого пары жидкости достигали через достаточно продолжительное время. Другие опыты он производил с прибором, изображенным на рис. 173. Через крышку большого сосуда проходят трубка сифонного барометра  $M$ , трубка воронки  $B$ , снабженная краном, и трубка

*C*, соединенная с воздушным насосом. Весь прибор может быть погружен в теплую воду. В воронке *B* находится испытуемая жидкость. Выкачав часть воздуха из большого сосуда, Dalton открывал на короткое время кран *B*, при чем некоторое количество жидкости падало на дно этого сосуда. Давление паров измерялось увеличением длины ртутного столба от *M* до *A*. Оно оказывалось равным тому давлению, которое устанавливалось мгновенно, когда в сосуде предварительно по возможности был выкачан воздух.

Henry (1804) и Gay-Lussac (1815) повторили опыты Dalton'а и подтвердили его закон. Прибор, которым пользоваться Gay-Lussac, был впоследствии видоизменен Magnus'ом, который придал ему форму, изображенную на рис. 174. Широкая, закрытая сверху, тщательно кали-

Рис. 173.

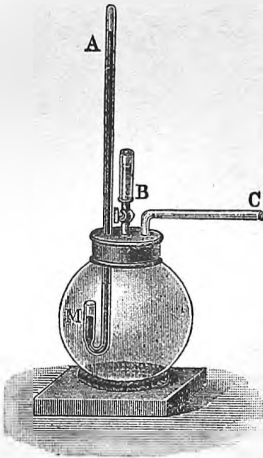
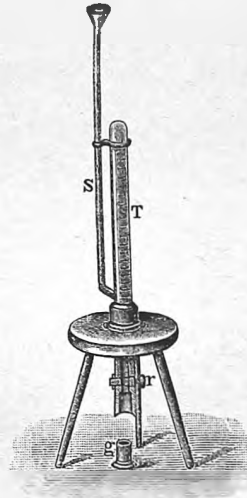


Рис. 174.



брованная стеклянная трубка *T* вделана в металлическую оправу, снабженную на наружной поверхности винтовой нарезкой, при помощи которой она может быть ввинчена в доску небольшого треножника. Продолжение оправы снабжено краном *r* и под ним расширенную часть, в которую плотно вставляется стаканчик *g*. Сбоку припаяна к *T* длинная трубка *S*. Трубка *T* наполовину наполняется ртутью; затем *r* закрывается и трубка ввинчивается в треножник. Приливая ртути в *S*, можно добиться того, что уровни ртути в *S* и *T* будут одинаковые. В этом случае в *T* находится воздух под атмосферным давлением. Отметив деление, против которого находится уровень ртути в *T*, вставляют в трубку под *r* стаканчик *g*, доверху наполненный испытуемой жидкостью. Если теперь на короткое время открыть кран *r*, то несколько капель ртути попадают из *T* в *g*, и, в то же время, несколько капель жидкости поднимаются в *T* до пространства, содержащего воздух, где часть их мало-по-малу испаряется. Приливая ртути в *S*, доводят ртуть в *T* до прежнего уровня; при этом уро-

вень ртути в  $S$  будет выше, чем в  $T$ , на величину, измеряющую упругость насыщенных паров в воздухе.

Regnault весьма подробно исследовал вопрос о пределах точности закона Dalton'a. Он пользовался прибором, подобным описанному на стр. 567 и изображенному на рис. 157. Определив упругость насыщенных паров в пустоте, он повторил те же измерения, оставляя в шаре различные количества воздуха или другого газа. Кроме того он непосредственно соединял шар с манометром, в открытое колено которого он приливал ртуть, доводя объем газа и пара до той же величины, которую имел один объем газа ранее введения в него паров, т. е. когда трубочка, содержащая жидкость еще была цела. Упругость паров измерялась, след., в сущности тем же способом, как в приборе Magnus'a (рис. 174). Regnault нашел, что упругость насыщенного пара в газе немного меньше, чем в пустоте. Он полагал, что эту разность можно объяснить влиянием гигроскопичности стенок трубки, на поверхности которых сгущается часть паров, прежде чем эти пары успели достичь максимальной упругости. Образовавшаяся жидкость стекает по стенкам трубки, а из жидкости непрерывно выделяются новые пары, медленно диффундируя через газ. Regnault измерял также количество паров в газе, пропуская их смесь через сосуды, в которых происходило поглощение паров. Он нашел, что равной упругости пара в пустоте и в газе соответствует и одинаковое его количество.

Объяснение, данное Regnault, вполне согласуется с наблюдениями Herwig'a, медленно сжимавшего ненасыщенные пары (в пустоте) и заметившего налет осевших паров на стенках сосуда ранее достижения наибольшей упругости паров; упругость при дальнейшем уменьшении пространства еще продолжала немного расти.

Позднейшие опыты Regnault с этиловым эфиром, сероуглеродом и бензолом показали, что в некоторых случаях упругость паров в газе может быть значительно меньше, чем в пустоте. Так, для паров эфира при  $29^{\circ},3$  в пустоте и в воздухе эта разность равнялась  $36,2$  мм., что составляет  $5,8\%$  всего давления; упругость сухого воздуха равнялась при этом  $707$  мм.

Малые отступления от закона Dalton'a нашли также Kroenig (1864), Troost и Hautefeuille (1876), Guglielmo и Musina (1887), Braun (1888) и др. Последний нашел, что в некоторых случаях давление смеси газа и пара больше суммы давлений газа и пара, насыщенного в пустоте. Надо думать, что отступления от закона Dalton'a при не очень больших давлениях газа имеют сложную причину. Помимо несомненного влияния стенок, сгущающих пары, является еще способность паров к пересыщению, обнаруженная многими наблюдателями, в особенности Wuellner'ом и Grotrian'ом, Ramsay и Young'ом, Krebs'ом и R. Helmholtz'ом, указавшим на возможность громадного пересыщения паров в пространстве, не содержащем пылинок, о чем уже было упомянуто на стр. 586.

В 1890 г. появилось обширное исследование Б. Б. Голицына о законе Dalton'a и некоторых других связанных с ним явлениях. Б. Б.

Голицын пользовался двумя приборами. Первый представлял длинную и узкую U-образную трубку, оба конца которой запаяны. Трубка содержала ртуть и над нею в одном колене столбик жидкости и только пары последней, а в другом колене кроме жидкости и ее паров еще определенное количество воздуха. Весь прибор нагревался до определенной температуры. Если закон Dalton'a верен, то разность уровней ртути в двух ветвях трубки должна была измерять упругость воздуха, которую можно было вычислить, зная количество воздуха и его температуру. Разность вычисленных и наблюдаемых давлений указывала на отступление от закона Dalton'a. Оказалось, что в этом приборе упругость паров в газе всегда меньше, чем в пустоте. Таким образом, эти наблюдения подтвердили результаты опытов Regnault. Если объяснение, данное Regnault верно, то ясно, что в длинной тонкой трубке, в которой диффузия паров происходит медленно, кажущееся отступление от закона Dalton'a должно обнаружиться весьма резко. Поэтому Б. Б. Голицын производил дальнейшие исследования с трубкою, изображенною на рис. 175. Трубка *aa* имеет длину 1 метр, внутренний диаметр 4,6 мм.; длина трубки *bb* 40 см.; она оканчивается широкою частью *A*, длина которой 5 см., внутренний диаметр 3,11 см. Обе ветви запаяны; они содержат ртуть и над нею столбик испытуемой жидкости. В верхней части трубки *aa* находятся только пары, в *A* кроме того еще воздух. В этом приборе влияние стенок должно быть весьма мало и диффузия паров через газ может происходить быстро. Опыты с парами воды показали, что они в воздухе до 100° вполне удовлетворяют закону Dalton'a. Дальнейшие наблюдения над эфиром и над хлористым этилом, доведенные до 100°, обнаружили некоторое, хотя и не очень значительное отступление от закона Dalton'a и то при высоких температурах. Результаты наблюдений над эфиром помещены в следующей табличке, в которой  $p_0$  упругость воздуха,  $p$  упругость паров эфира в пустоте,  $\Delta$  разность между упругостью  $p$  и упругостью паров в *A*; последний столбец содержит величину этой разности, выраженную в процентах самой упругости  $p$ , т. е. величину, определяющую, насколько пар отступает от закона Dalton'a.

Рис. 175.



$t$	$p_0$	$p$	$\Delta$	$100 \frac{\Delta}{p}$
63°,63	628 мм.	1920 мм.	2,6 мм.	0,1 %
77°,97	647 "	2865 "	15,9 "	0,6
99°,80	684 "	4930 "	69,7 "	1,4.

Влияние стенок в этих опытах не могло играть роли; отступления должны быть объяснены особою „задержкою“ при испарении.

Хотя при сравнительно небольших упругостях газа отступления от закона Dalton'a и невелики, но при очень больших давлениях пары, повидимому, все не следуют закону Dalton'a. На это указывают замечательные наблюдения Н. Н. Шиллера, о которых было сказано на стр.



587. Мы видели, что при сильном давлении газа упругость пара делается значительно больше нормальной.

§ 12. Гигрометрия. Предметом гигрометрии служит, как известно, определение количества водяных паров, находящихся в данном месте и в данное время в атмосфере, напр., в одном куб. метре воздуха. Обыкновенно отличают абсолютную и относительную влажность. Абсолютную влажность принято определять числом  $f$  граммов водяных паров, содержащихся в одном куб. метре воздуха; она, очевидно, равна плотности паров относительно воды, помноженной на миллион. Под относительной влажностью  $\omega$  подразумевают отношение числа  $f$  к тому числу  $F$  граммов пара, которое требуется, чтобы довести 1 куб. метр воздуха при данной температуре  $t$  до насыщения; это отношение принято помножать на 100, так что относительная влажность

$$\omega = 100 \frac{f}{F} \dots \dots \dots (35, a)$$

показывает, сколько наличное количество паров составляет процентов от наибольшего возможного при данной температуре  $t$  количества. Пусть  $p$  упругость паров и  $P$  наибольшая при  $t^0$  возможная упругость при насыщении; в таком случае, можно положить

$$\omega = 100 \frac{p}{P} \dots \dots \dots (35, b)$$

если допустить, что пар до насыщения следует закону Мариотта при не очень высоких температурах, что приблизительно верно. Связь между  $f$  и  $p$  выражается формулою

$$f = 1293 \frac{0,622 p}{760(1 + \alpha t)} \text{ гр.} = \frac{1,0582}{1 + \alpha t} p \text{ гр.} \dots \dots \dots (36)$$

где 1293 вес в граммах одного куб. метра сухого воздуха при  $0^0$  и 760 мм.; 0,622 плотность водяных паров относительно воздуха,  $p$  выражено в мм. ртутного столба,  $\alpha$  коэффициент расширения газов. Формула (36) показывает, что числа  $f$  и  $p$  случайно мало отличаются друг от друга; при различных  $t$  имеем, напр., для насыщенного пара:

$t^0 = -20^0$	$-10^0$	$0^0$	$10^0$	$15^0$	$20^0$	$25^0$	$30^0$
$P$ мм. = 0,927	2,09	4,60	9,16	12,70	17,39	23,55	31,55
$F$ гр. = 1,2	2,5	4,8	9,3	12,6	17,0	22,7	30,1.

Около  $14^0$  имеем численное равенство  $P = F$ . Jamin предложил (1884) измерять влажность отношением веса паров к весу сухого воздуха; понятно, что в этом случае имеем

$$\omega = 0,622 \frac{p}{H - p} \dots \dots \dots (36, a)$$

где  $H$  барометрическое давление. Однако, это предложение, повидимому, не было принято.

В дальнейшем мы будем предполагать, что у нас есть таблицы, дающие упругость  $P$  и вес  $F$  для различных температур  $t$ . Приходится ска-

зять, что гигрометрия, занимающаяся одним из важнейших метеорологических элементов, играющим важную роль также и при многих физических исследованиях, до сих пор ни в практическом, ни в теоретическом отношении не достигла желательной степени совершенства. Если исключить весьма сложный, т. наз. химический метод определения влажности, то оказывается, что все другие ныне употребляемые методы не дают возможности определить влажность воздуха со сколько-нибудь значительною точностью. Причина заключается отчасти в несовершенстве приборов, отчасти в недостаточной обоснованности формул, служащих для вычисления влажности по данным, полученным из наблюдений.

Всех способов определения влажности ( $f$  или  $\omega$ ) существует четыре, а именно: способ химический, способ наблюдения точки росы, способ волосяного гигрометра и способ психрометрический. К рассмотрению этих способов мы теперь и обратимся. Приборы, при помощи которых производятся измерения по первым трем способам, называются гигрометрами или гигроскопами, а по четвертому способу — психрометрами.

I. Способ химический. Этот способ единственный, дающий точные результаты; он основан на следующем: при помощи аспиратора заставляют некоторый объем  $V$  наружного воздуха медленно пройти через трубку, содержащую вещество, поглощающее водяные пары, напр., хлористый кальций, фосфорный ангидрид или пемзу, смоченную серною кислотой. Увеличение веса трубки, определяемого до и после опыта, дает вес  $\varphi$  паров, находящихся в объеме  $V$ . Очевидно,  $f = \varphi : V$ . Не рассматриваем устройства современных двойных аспираторов, дающих возможность сколь угодно долго просасывать воздух через трубку. Покажем, как вычислить объем  $V$  наружного воздуха, прошедшего через трубку и обладавшего температурой  $t$  и абсолютной влажностью  $f$ , соответствующей упругости  $p$  пара; барометрическое давление обозначим через  $H$ . Пусть  $v_0$  емкость аспиратора при  $0^\circ$ ,  $k$  коэффициент расширения его стенок, и положим, что он  $n$  раз наполнен воздухом; его температуру обозначим через  $t'$ . В таком случае воздух, прошедший через трубку, занимал в аспираторе объем  $v = nv_0(1 + kt')$ , который будем считать известным. Этот воздух находится при температуре  $t'$ ; он в аспираторе насытился парами, максимальную упругость которых при температуре  $t'$  обозначим через  $P'$ . Упругость чистого воздуха (без паров) вне аспиратора равна  $H - p$ , внутри аспиратора она равна  $H - P'$ . По известной формуле имеем

$$\frac{V(H - p)}{1 + \alpha t} = \frac{v(H - P')}{1 + \alpha t'}$$

откуда

$$V = v \frac{H - P'}{H - p} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'} \dots \dots \dots (37)$$

Если в равенство  $f = \varphi : V$  подставить (36) и (37), то получается

$$\frac{1,0582}{1 + \alpha t} \varphi = \frac{\varphi}{v} \cdot \frac{H - p}{H - P'} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}$$

или

$$1,0582 p = \frac{\varphi(H-p)(1+\alpha t)}{v(H-P')} \dots \dots \dots (38)$$

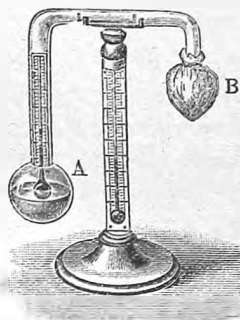
Отсюда получается  $p$ ; температуру  $t$  наружного воздуха знать не нужно. Химический способ, которым впервые воспользовался Brunner (1841), дает весьма точные результаты; но он сложен и не годится для текущих наблюдений. Удобный абсорбционный гигрометр с серной кислотой построил R. Weber в 1898 г.

II. Способ наблюдения точки росы. Если охлаждать атмосферный воздух, температура которого  $t$ , то при некоторой температуре  $t'$  он окажется насыщенным водяными парами. Эта температура  $t'$  называется точкою росы, так как всякое дальнейшее охлаждение воздуха должно вызвать выделение росы на окружающих телах. Если  $F$  и  $F'$  наибольшие количества пара, соответствующие состояниям насыщения при температурах  $t$  и  $t'$ , то относительная влажность  $\omega$  равна

$$\omega = \frac{F'}{F} 100 \dots \dots \dots (39)$$

Santor теоретически исследовал общий вопрос об осаждении паров при их охлаждении, приложив к этому вопросу принципы термодинамики. Он нашел, что точка насыщения и точка росы, полученная из наблюдений, тогда только совпадают, когда жидкость, образующаяся при ожигении паров, смачивает поверхность тела  $A$ , на которой роса должна появиться. Если же жидкость не смачивает тела  $A$ , то точка росы получается ниже точки насыщения ( $t'$ ), которую ищут при гигрометрических исследованиях. Так, при осаждении водяных паров на поверхности нефти получалась точка росы при  $18^\circ$ , тогда как  $t'$  равнялось  $21^\circ,2$ . Santor показал, что отсюда может быть вычислен радиус  $r$  сферы частичного действия (т. I), и нашел для воды  $r = 6,5 \cdot 10^{-5}$  мм. Из теории Santor'a вытекает, что поверхность тела (стекла или металла), на которой наблюдается появление росы, должна быть тщательно вычищена.

Рис. 176.



Способ наблюдения точки росы был впервые предложен Charles Le Roy (1771), который охлаждал воду в стакане, прибавляя к ней мелкие кусочки льда, пока на наружной стенке стакана не появлялась роса. Современное видоизменение этого простого прибора представляет гигрометр Dines'a.

Гигрометр Daniell'я, рис. 176, был построен в 1827 г. Два стеклянные полые шара  $A$  и  $B$  соединены трубкой; шар  $B$  окружен кисеею, в  $A$  находится шарик термометра. Прибор, из которого выкачан воздух, содержит эфир, который сперва весь переливается в  $A$ . На кисеею наливается эфир, который, испаряясь, охлаждает шарик  $B$ ; тогда в  $B$  сгущаются пары эфира и давление паров в  $B$  делается меньше, чем в  $A$ . Пары из  $A$  непрерывно переходят в  $B$ , вследствие чего в  $A$  эфир, испаряясь, медленно

охлаждается. Наблюдается появление росы на наружной поверхности шарика *A*, иногда покрытой позолотой в виде кольца. За *t'* принимается температура термометра, находящегося в *A*, и в этом заключается источник большой погрешности, так как температура внутри эфира, не подвергаемого перемешиванию, должна значительно отличаться от температуры слоя наружного воздуха, прилегающего к шарiku *A*.

Лучшие результаты должен давать гигрометр Regnault, изображенный на рис. 177. Он состоит из двух стеклянных трубок *D* и *E*, закрытых сверху пробками. К нижним открытым концам прикреплены тонкостенные закрытые снизу трубочки из полированного серебра. Трубка

Рис. 177.

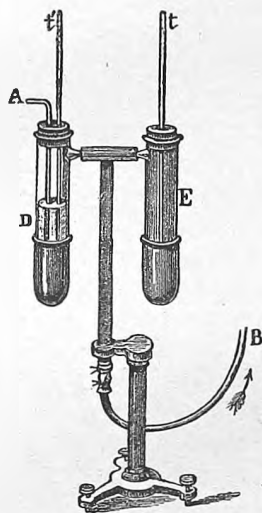
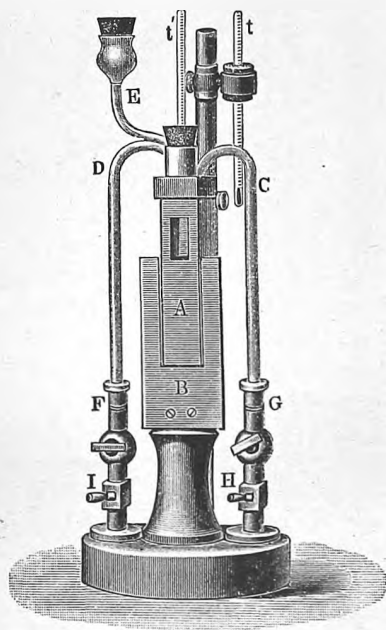


Рис. 178.



*E* пустая; в ней находится только термометр *t*. В *D* находится эфир, температура которого определяется термометром *t'*. Трубочка *A*, открытая с двух концов, оканчивается внизу у дна металлического сосуда. Пространство над эфиром соединено при помощи трубки *B* с аспиратором, при действии которого непрерывная струя воздуха медленно всасывается в *A*, поднимается в виде пузырьков через эфир и выходит через *B* в аспиратор. Эфир подвергается непрерывному перемешиванию и испарению, вследствие чего температура в *D* постепенно понижается. Появление росы на поверхности металлического сосуда и температура *t'* наблюдаются издали при помощи зрительной трубы. Термометр *t* служит только для определения температуры воздуха. Металлические сосудики оба сразу видны в трубу, чем облегчается определение момента появления росы на

одном из них. Дальнейшие усовершенствования представляют гигрометры Alluard'a и Стова.

Гигрометр Alluard'a изображен на рис. 178. Он состоит из металлического четырехгранного сосуда, содержащего эфир, температура которого измеряется термометром  $t'$ . Передняя сторона  $A$  сосуда позолочена и полирована; она окружена пластинкой  $B$ , также позолоченной и полированной, и отделенной от  $A$  узким промежутком. Через крышку сосуда проходят трубки  $C$ ,  $D$  и  $E$ ; трубка  $C$  оканчивается внутри сосуда близ его дна; трубка же  $D$  оканчивается под самую крышку сосуда;  $E$  служит для наливания эфира. Конец  $H$  остается открытым, конец  $J$  соединяется каучуковой трубкой с аспиратором. Краны служат для регулирования

Рис. 178.

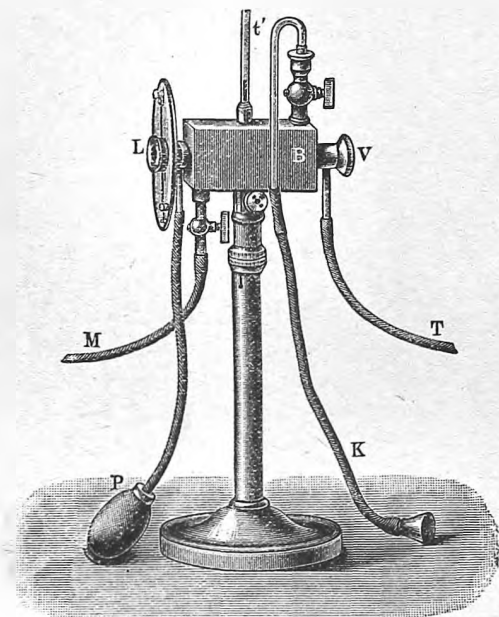
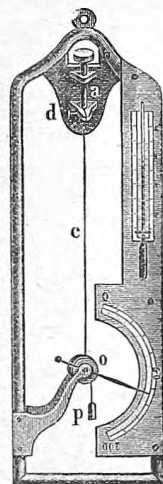


Рис. 180.



быстроты течения воздуха. Роса осаждается на  $A$ , но не осаждается на пластинке  $B$ , которая, оставаясь блестящею, облегчает наблюдателю заметить появление росы на  $A$ . Працевой термометр  $t$  служит для определения температуры воздуха.

Гигрометр Стова, рис. 179, состоит из тонкостенной медной, никелированной трубки  $LV$ , тщательно внутри полированной. Конец ее, который обращают к свету, закрыт пластинкой из матового стекла,  $V$ ; на конце  $L$  находится длиннофокусная лупа, через которую хорошо видны пластинка  $V$  и кольцевое изображение этой пластинки во внутренней поверхности трубки. Через трубку  $LV$  заставляют медленно проходить воздух, влажность  $\omega$  которого желают определить. Для этого служит трубка  $T$ , проведенная в наружный воздух или в то пространство, для которого требуется найти  $\omega$ , и каучуковая всасывающая груша  $P$ ; та-

ким образом, наблюдатель и прибор могут оставаться внутри здания, когда определяется влажность внешнего воздуха. Трубка  $LV$  помещена внутри сосуда  $B$ , содержащего сероуглерод или эфир; воздух вдувается в эту жидкость при помощи трубки  $K$  и выходит через трубку  $M$ ; можно также  $M$  соединить с аспиратором. При этом жидкость, а след., и воздух в  $LV$  охлаждаются; через лупу  $L$  наблюдают появление росы на той части внутренней поверхности трубки  $LV$ , в которой видно кольцевое изображение пластинки  $V$ . Термометр  $t'$  дает температуру, при которой роса появляется.

Nippold устроил гигрометр, в котором роса осаждается на блестящей поверхности ртути.

III. Волосяной гигрометр. Существуют различные гигроскопы и гигрометры, основанные на изменении формы или размеров некоторых гигроскопических органических тел из царства животных и растений в зависимости от относительной влажности  $\omega$  воздуха.

Этим свойством, повидимому, впервые пользовался Sanctorius (умер 1636), судивший о влажности воздуха по длине натянутой пеньковой веревки. Наибольшею известностью пользуется волосяной гигрометр Saussure'a, одна из форм которого изображена на рис. 180. Человеческий волос, вполне освобожденный от жирных веществ, прикреплен одним концом в  $d$ ; он обернут вокруг колесика  $o$  и натягивается грузиком  $p$ . Стрелка, прикрепленная к колесику  $o$ , перемещается по шкале, когда длина волоса меняется. Saussure определял точки 0 и 100, помещая прибор сперва в совершенно сухой, а затем в воздух, насыщенный водяными парами. Расстояние между точками 0 и 100 он разделил на 100 равных частей. Исследования Dulong'a, Gay-Lussac'a, Melloni и в особенности, Regnault показали, что эта шкала не дает относительной влажности  $\omega$  для средних значений между 0 и 100, и что правильная шкала должна быть эмпирически определена для каждого экземпляра гигрометра. Из нижеследующего примера, относящегося к одному экземпляру, видно, как велика разница между правильною шкалою и шкалою Saussure'a:

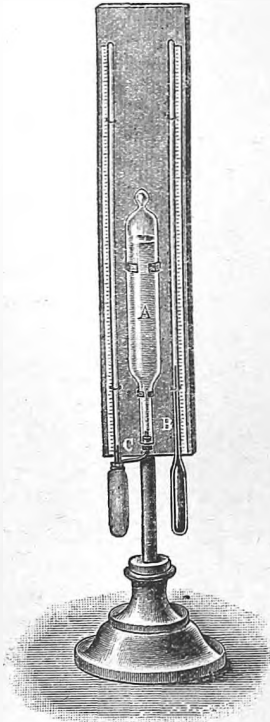
Шкала правильная	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
Шкала Saussure'a	0	19,6	34,6	47,1	57,7	66,8	75,0	82,2	88,6	94,6	97,4	100.

Regnault показал, что эти числа не одинаковы для различных экземпляров гигрометра. Monnier устроил волосяной гигрометр, по форме похожий на анероидный барометр, а Richard построил волосяной гнрограф.

IV. Психрометр. Этот прибор состоит из двух термометров, сухого и влажного; резервуар последнего плотно обтянут батистом, на который медленно притекает вода из несколько выше расположенного сосуда  $A$  (рис. 181); ныне чаще располагают открытый сосуд с водою несколько ниже резервуара (и в стороне от него), при чем свободный конец батиста опущен в воду, которая и поднимается по нему к резервуару. Вследствие испарения воды термометр охлаждается и показывает некоторую температуру  $t'$ , которая ниже температуры  $t$  воздуха, показываемой сухим термометром. По наблюдаемым температурам  $t$  и  $t'$  можно найти

упругость  $p$  водяных паров в атмосфере. Идея психрометра принадлежит J. Leslie (1810); в Англии введение этого прибора приписывается Mason'у; его исследовали Gay-Lussac (1822) и Regnault (1845). August, по имени которого психрометр теперь обыкновенно и называется, придал ему (1825) форму, изображенную на рис. 181, и дал формулу, которая ниже будет выведена; ту же формулу вывел Arjohn. Maxwell дал более полную теорию психрометра; новые исследования психрометра были произведены Зворыкиным. Покажем, каким образом выводится формула, дающая  $p$  по наблюдаемым  $t$  и  $t'$ .

Рис. 181.



Пусть  $S$  поверхность влажного термометра,  $v$  скорость испарения, измеряемая количеством воды, которое испаряется в единицу времени с его поверхности. Влажный термометр перестанет охлаждаться, т. е. в нем устанавливается термическое равновесие, когда он в единицу времени столько же получает теплоты от окружающих его тел, сколько он теряет вследствие испарения воды на его поверхности. Первое количество принимаем пропорциональным поверхности  $S$  и разности температур  $t - t'$  окружающей среды и самого термометра (закон Ньютона, стр. 282); второе количество пропорционально скорости испарения  $v$ . Мы имеем, след., равенство

$$AS(t - t') = Bv \dots \dots \dots (40, a)$$

где  $A$  и  $B$  постоянные числа. Для скорости  $v$  мы имели на стр. 506. формулу Dalton'a (1, a)

$$v = \frac{CS}{H}(P' - p) \dots \dots \dots (40, b)$$

где  $C$  постоянный множитель,  $H$  давление атмосферы,  $P'$  давление насыщенного пара при температуре  $t'$  испаряющейся жидкости,  $p$  упругость паров, действительно находящихся в воздухе.

Подставляя  $v$ , получаем

$$AS(t - t') = \frac{BCS}{H}(P' - p).$$

Сократив на  $S$  и обозначив  $A : BC$  через  $a$ , получаем

$$p = P' - aH(t - t') \dots \dots \dots (41)$$

или, если считать  $H$  постоянным и положить  $aH = b$ ,

$$p = P' - b(t - t') \dots \dots \dots (42)$$

Формулы (41) или (42), которыми постоянно и пользуются, как видно из этого вывода, далеко не строги, ибо как закон Ньютона, так и формула Dalton'a лишь приблизительно верны. Оказывается, что коэффициент  $a$

зависит от среды, в которой помещен гигрометр, и от скорости ветра. Для пращевого психрометра, быстро вращаемого на свободном воздухе, можно принять  $a = 0,00069$ , между тем как по Regnault для неподвижного психрометра величина  $a$  колеблется между  $0,00074$  на свободном воздухе и  $0,00128$  в небольшой комнате. Для психрометра, снабженного вентилятором, Angot находит  $a = 0,00078$ . Обыкновенно принимают  $a = 0,0008$ , когда  $t' > 0^\circ$  и  $a = 0,00069$ , когда  $t' < 0$ . Для удобства пользуются готовыми таблицами, дающими величины  $p$ ,  $\omega$  или  $f$ , если известны  $t$  и разность  $t - t'$ , причем  $H$  принято равным  $755$  мм. Если  $H$  значительно отличается от этого числа, то приходится ввести некоторую поправку к числам, данным в таблицах.

Для скорости  $V$  испарения при влиянии ветра обычно принимается формула

$$V = c(P - p)(1 + kw),$$

где  $w$  скорость ветра,  $c$  и  $k$  постоянны. Horton (1917) представляет измененную формулу

$$V = c \{ (2 - e^{-kw}) P - p \}.$$

Salvioni (1901) и Гезехус (1902) построили гигрометры, основанные на измерении увеличения упругости испытуемого воздуха, когда он, вследствие испарения в нем воды, доводится до насыщения. Преимущество прибора Гезехуса заключается в том, что измерение влажности производится им гораздо быстрее, чем прибором Salvioni.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 2.

- Knudsen.* Wied. Ann. (4) 31 p. 205, 633, 1910.  
*Kahlbaum.* Chem. Ber. 16 p. 2476, 1883; 18 p. 2085, 3146, 1885; 19 p. 943, 3098, 1886; Arch. Sc. phys. (3) 24 p. 351, 1890.  
*Ramsay и Young.* Chem. Ber. 18 p. 2855, 1885; 19 p. 2107, 1886.  
*Pfaundler.* Wied. Ann. 63 p. 36, 1897.  
*Wartenberg.* Ztschr. f. Elektrochem. 19 p. 482, 1913.

### К § 3.

- Dulong и Arago.* Mém. de l'Acad. 10, 1830; Ann. chim. et phys. (2) 43 p. 74, 1830; Pogg. Ann. 17 p. 533, 1829; 18 p. 437, 1830.  
*Despretz.* Ann. chim. et phys. (2) 16, 1821; 21, 1822.  
*Pluecker.* Pogg. Ann. 92 p. 193, 1854.  
*Коммиссия американских ученых* (1830). См. Encycl. Brit. 20 p. 588 (Steam); см. также Regnault. Rel. des Expér. 1 p. 467.  
*Regnault.* Mém. de l'Inst. 21 p. 465, 1847; Rél. des Expér. 1 и 2; Pogg. Ann., Ergbd. 2 p. 119, 1848; Ann. chim. et phys. (3) 11 p. 273, 1814; 15 p. 179, 1845.  
*Magnus.* Pogg. Ann. 61 p. 225, 1844; Ann. chim. et phys. (3) 12 p. 69, 1844.  
*Broch.* Trav. et Mém. du Bur. int. des P. et Mes. I A p. 33, 1881.

### К § 4.

- Cailletet и Colordeau* (вода). Journ. de phys. (2) 10 p. 333, 1891; Ann. d. chim. et phys. (6) 25 p. 519, 1892.  
*Batelli* (вода). Mem. dell'Acad. di Torino (2) 41 p. 33, 1891; 43 p. 63, 1892; Ann. d. chim. et phys. (6) 26 p. 410, 1892; (7) 3 p. 408, 1894.



- Ramsay и Young* (вода). *Phil. Trans.* 183 A p. 107, 1892.  
*Ramsay и Young* (различные жидкости). *Phil. Trans.* 175 I p. 37, 1884; 175 II p. 461, 1884; 177 I p. 123, 188; 178 A p. 57, 1887; *Phil. Mag.* (5) 20 p. 515, 1885; *Journ. Chem. Soc.* 49 p. 37, 453, 790, 1886.  
*Holborn u. Henning.* *Wied. Ann.* (4) 26 p. 833, 1908.  
*Gebhardt.* *Diss.* Erlangen 1904; *Verh. d. d. phys. Ges.* 1905, p. 184.  
*Naccari e Pagliani.* *Nuovo Cimento* (3) 10 p. 49, 1881; *Atti d. R. Acad. di Torino* 16 p. 407, 1880.  
*G. C. Schmidt.* *Ztschr. f. phys. Chem.* 7 p. 434, 1891; 8 p. 628, 1891.  
*Надеждин.* *Ж. Р. Ф.-Х. О.* 14 p. 157, 536, 1882; 15 p. 25, 1883.  
*Crafts.* *Journ. chim. phys.* 13 p. 105, 741, 1914.  
*Scheel u. Heuse.* *Wied. Ann.* (4) 31 p. 715, 1910.  
*Holborn и Baumann.* *Wied. Ann.* (4) 31 p. 945, 1910.  
*Smith и Menzies.* *Wied. Ann.* (4) 33 p. 989, 1910; *Phys. Chem.* 75 p. 500, 1910; *Edinb. Proc.* 31 p. 179, 1911.  
*Menzies.* *Journ. of Amer. Chem. Soc.* 32 p. 1615, 1910.  
*Egerton.* *Phil. Mag.* (6) 33 p. 33, 1917.  
*H. v. Siemens.* *Wied. Ann.* (4) 42 p. 871, 1913.

## Упругость паров ртути.

- Avogadro.* *Pogg. Ann.* 27 p. 60, 1833.  
*Benedix.* *Pogg. Ann.* 92 p. 632, 1854.  
*Regnault.* *Rél. des Expér.* 2 p. 506, 1862; *Pogg. Ann.* 111 p. 402, 1860.  
*Hagen.* *Wied. Ann.* 16 p. 610, 1882.  
*Ramsay и Young.* *Journ. Chem. Soc.* 49 p. 37, 1886.  
*H. Hertz.* *Wied. Ann.* 17 p. 193, 1882.  
*Mac-Leod.* *Repert. of British Assoc.* 1883.  
*Morley.* *Phil. Mag.* (6) 7 p. 662, 1904; *Ztschr. f. phys. Chem.* 49 p. 95, 1904.  
*Young.* *Trans. Chem. Soc.* 59 p. 629, 1891.  
*Van der Plaats.* *Rec. trav. chim.* 5 p. 49, 1886.  
*Pfaundler.* *Wied. Ann.* 63 p. 36, 1897.  
*Laby.* *Phil. Mag.* (6) 16 p. 789, 1908.  
*Knudsen.* *Wied. Ann.* (4) 29 p. 179, 1909.  
*Ротиняиц и Суходольский.* *Изв. Прг. Политехн. Инст.* 1915, p. 661.

## К § 5.

- Duehring.* *Rationelle Grundgesetze*, p. 20. Leipzig 1878; *Wied. Ann.* 52 p. 556, 1894.  
*Ramsay и Young.* *Phil. Mag.* (5) 21 p. 33, 1886; 22 p. 37, 1886.  
*Richardson.* *Journ. Chem. Soc.* 49 p. 761, 1886.  
*Young.* *Natural philosophy* 2 p. 400, 1807.  
*Dulong и Arago.* *Mém. de Inst.* 10 p. 230, 1830; *Ann. chim. et phys.* (2) 43 p. 74, 1830.  
*Roche.* *Mém. de l'Inst.* 10 p. 227, 1830.  
*Moritz.* *Bull. de l'Acad. de St.-Petersb.* 13 p. 43, 1869.  
*Batelli.* *Ann. chim. et phys.* (7) 3 p. 409, 1894; 5 p. 256, 1895; 9 p. 409, 1896.  
*Bertrand.* *Thermodynamique* p. 157. Paris 1887.  
*Herrmann.* *Kompendium d. mechan. Warmetheorie* p. 133. Berlin 1879.  
*Dupré.* *Théorie mécanique de la chaleur* p. 96. Paris 1869.  
*Hertz.* *Wied. Ann.* 17 p. 177, 1882.  
*Gibbs.* *Thermodynamische Studien*, p. 181.  
*J. J. Thomson.* *Anwendungen der Dynamik* (перевод), p. 190.  
*Planck.* *Wied. Ann.* 13 p. 535, 1881.  
*Clausius.* *Wied. Ann.* 14 p. 279, 692, 1881.  
*Maxwell.* *Nature* (англ.) 1875 (4 и 11 марта).  
*Guthrie и Worthing.* *Phys. Rev.* 32 p. 226, 1911.  
*Eckholm.* *Ark. f. Mat. Astr. och Phys.* 4 Nr 29, 1908.  
*Wertheimer.* *Phys. Ztschr.* 1911, p. 91.

## К § 6.

- W. Thomson (Lord Kelvin)*. Phil. Mag. (4) 42 p. 448, 1871.  
*Warburg*. Wied. Ann. 28 p. 394, 1886.  
*R. Helmholtz*. Wied. Ann. 27 p. 522, 1886.  
*Б. Б. Голицын*. Wied. Ann. 45 p. 200, 1888.  
*Fitzgerald*. Phil. Mag. (5) 8 p. 382, 1889.  
*Stefan*. Wied. Ann. 29 p. 655, 1886.  
*Duhem*. Ann. de l'École norm. supér. (3) 2 p. 207, 1885.  
*Н. Шиллер*. О. Ф. Н. О. Л. Е. 7, вып. 1 p. 31; вып. 2 p. 7, 1895; Ж. Р. Ф.-Х. О. 29 p. 7, 1897; 30 p. 79, 159, 175, 1899; W. A. 53 p. 396, 1894; 60 p. 755, 1897; 67 p. 291, 1899; Киевские Унив. Известия, 1897.  
*Соколов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 26 p. 319, 1894.  
*Кустяковский*. Ж. Р. Ф. Х. О. 29 p. 273, 1897; 30 p. 139, 1898.  
*Hannay и Hogarth*. Proc. R. Soc. 30 p. 178, 1880.  
*Cailletet*. Journ. de phys. (1) 9 p. 193, 1880.  
*Villard*. Journ. de phys. (3) 5 p. 453, 1896.

## К § 7.

- Clausius*. Mechan. Warmetheorie 1 p. 159.  
*Dieterici*, Wied. Ann. 38 p. 1, 1889.

## К § 8.

- Fairbairn и Tate*. Phil. Mag. (4) 21 p. 230, 1861; Phil. Trans. 1860, p. 185.  
*Perot*. Ann. chim. et phys. (6) 13 p. 145, 1888; C. R. 102 p. 1369, 1886; Journ. de phys. (2) 7 p. 129, 1888.  
*Young*. Trans. Chem. Soc. 59 p. 37, 1891.  
*Cailletet и Mathias*. C. R. 104 p. 1563, 1887; Journ. de phys. (2) 5 p. 549, 1886.  
*Bauer*. Wied. Ann. 55 p. 184, 1895.  
*Herwig*. Pogg. Ann. 137 p. 19, 1869.  
*Wuellner и Grotrian*. Wied. Ann. 11 p. 545, 1880.  
*Battelli*. Mem. dell'Acad. di Torino (2) 40, 41, 44, 1890—1892; Nuovo Cimento (3) 30 p. 235, 1891; Ann. chim. et phys. (6) 25 p. 38, 1892.  
*Ramsay и Young*. Phil. Trans. 176 p. 123, 1886; 177 p. 1, 1886; 178 p. 57, 313, 1887; 180 p. 137, 1889; Phil. Mag. (5) 23 p. 435, 1887; Proc. R. Soc. 54 p. 387, 1888.  
*Amagat*. C. R. 114 p. 1093, 1322, 1892.  
*Avenarius*. Bull. de l'Acad. de St.-Petersb. 22 p. 378, 1876; Mel. phys. et chim. 9 p. 647, 1876.  
*Ansdell*. Proc. R. Soc. 30 p. 117, 1879.  
*Horstmann*. Lieb. Ann., Suppl. 6 p. 51, 1868.  
*Б. Голицын*. Wied. Ann. 47 p. 466, 1892.  
*Mathias, C. R.* 115 p. 35, 1890; 128 p. 1389, 1899; 139 p. 359, 1904; 148 p. 1102, 1909. J. d. phys. 1899 p. 407; 1905 q. 77.  
*Sydney Young*. Phil. Mag. (5) 50 291, 1900.  
*Бачинский*. Ztsch. f. phys. Chem. 41 p. 741, 1902.

## К § 9.

- Clausius*. Pogg. Ann. 79 p. 368, 500, 1850; Abhandlungen 1 p. 73.  
*Rankine*. Trans. R. Soc. Edinb. 20, 1849—1853.  
*Duhem*. Journ. de phys. (3) 1 p. 470, 1892.  
*Mathias*. Journ. de phys. (3) 5 p. 381, 1896; 7 p. 397, 626, 1898; C. R. 126 p. 1095, 1898; 148 p. 1102, 1909.  
*Cazin*. Ann. chim. et phys. (4) 14 p. 374, 1868; C. R. 62 p. 56, 1866.  
*Leduc*. Ann. de chim. et phys. (8) 28 p. 577, 1913.

## К § 10.

- Planck*. Thermodynamik p. 138. Berlin 1897.  
*Thiesen*. Wied. Ann. (4) 9 p. 80, 1902.

*Dalton.* Phil. Mag. (6) 13 p. 536, 1907.  
*Nernst.* Verh. d. d. phys. Ges. 1909, p. 320.

## К § 11.

*Dalton.* Manch. phil. Soc. 5 p. 535, 1802; *Gilb. Ann.* 12 p. 385, 1802; 15 p. 21, 1803.  
*Regnault.* Ann. chim. et phys. (3) 15 p. 129, 1845; (4) 26 p. 679, 1862; *Mém. de l'Acad. de St. Pétersb.* 26 p. 256, 722, 729, 1862; *Pogg. Ann.* 65 p. 135, 321, 1845.  
*R. Helmholtz.* Wied. Ann. 27 p. 508, 1886.  
*Б. Голицын.* Das Daltonische Gesetz. Diss. Strassburg 1890; *W. A.* 41 p. 588, 1890.

## К § 12.

*Jamin.* Journ. de phys. (2) 3 p. 469, 1884.  
*R. Weber.* Bull. Soc. Neuchatel des sc. natur. 27 p. 55, 1898—1899.  
*Cantor.* Wied. Ann. 56 p. 492, 1895.  
*Dines.* См. Preston. Theory of Heat. London 1894, p. 358.  
*Daniel.* *Gilb. Ann.* 65 p. 169, 1820; *Meteorol. Essays and Observations* p. 139. London 1827.  
*Regnault.* Ann. chim. et phys. (3) 15 p. 129, 1845.  
*Alluard.* Journ. de phys. (1) 7 p. 328, 1878.  
*Crova.* Journ. de phys. (2) 2 p. 166, 437, 1883; 3 p. 390, 1884; *C. R.* 94 p. 1514, 1882.  
*Saussure.* Essai sur l'Hygrométrie p. 1. Neuchâtel 1783.  
*Regnault.* (волосяной гирромер). Ann. chim. et phys. (3) 15 p. 141, 1845.  
*Leslie.* Nicholson's Journ. 3 p. 461.  
*August.* *Pogg. Ann.* 5 p. 69, 1825.  
*Mazwel.* *Ztschr. f. Meteorol.* 16 p. 177, 1881.  
*Зворыкин.* Определение влажности посредством психометра. Прилож. к 11 тому Записок Акад. Наук, 1881.  
*Macé de Lépinay.* Journ. de phys. (1) 10 p. 17, 1881.  
*Гезехус.* *Ж. Р. Ф.-Х. О.* 1902, p. 331.  
*Срезневский.* О влажности. Петрогр. 1915.

## ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ.

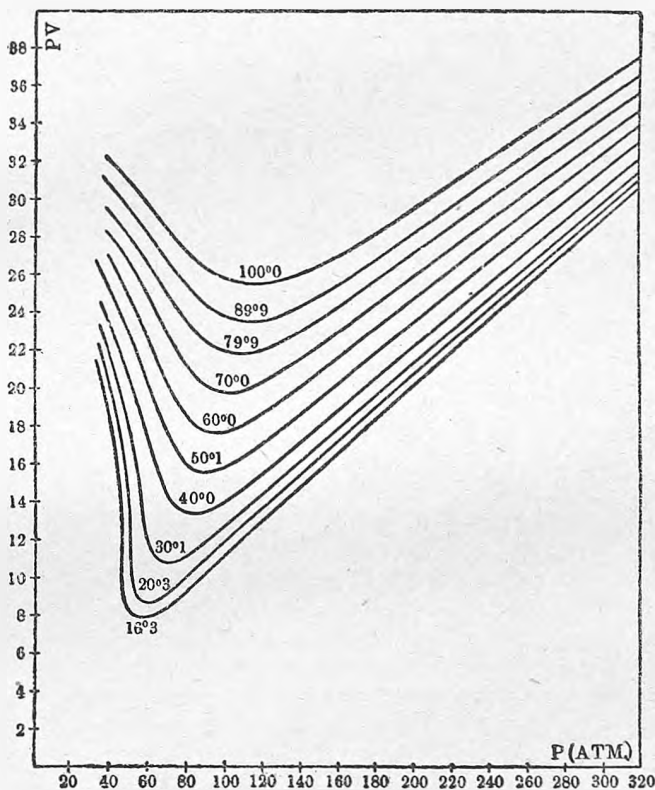
## Ненасыщенные пары. Критическое состояние. Учение о соответственных состояниях.

§ 1. Введение. Идеальные газы и насыщенные пары представляют два крайних члена в непрерывном ряде возможных состояний вещества. Идеальные газы характеризуются произвольными двумя из трех законов Бойля, Гей-Люссака и Дюля (стр. 441 и 442); насыщенные пары — тем, что их упругость есть функция только одной температуры (для данного вещества), вследствие чего всякое изотермическое сжатие и всякое охлаждение при постоянном  $v$  сопровождаются переходом части вещества из газообразного состояния в жидкое. Реальные газы, уже не следующие упомянутым законам, и пары, не слишком удаленные от насыщения, обладают как бы промежуточными свойствами. Никакой резкой границы между реальными газами и парами провести нельзя, а потому мы их соединяем под общим названием ненасыщенных паров. Важно заметить, что в тех случаях, когда плотность и упругость насыщенного пара весьма малы, мы можем допустить что ненасыщенные пары вплоть до насыщения обладают свойствами идеальных газов. Такое допущение не приведет к

заметным ошибкам, напр., для паров ртути и даже воды при  $0^{\circ}$ , и мы им пользовались неоднократно, как для упрощения точных формул, так и для вывода новых формул, хотя и не вполне точных. Свойства насыщенных паров были подробно рассмотрены в предыдущей главе. Отступления от законов Бойля, Гей-Люссака и Джюля для „газов“ в обыденном смысле слова, т. е. для паров, весьма далеких от насыщения, были рассмотрены в т. I и в этом томе, стр. 448 и 449.

В этой главе мы, прежде всего подробнее рассмотрим свойства нена-

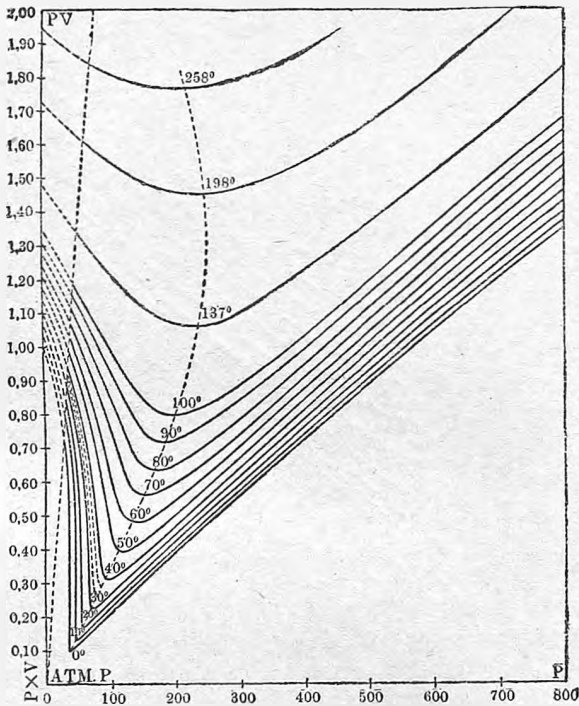
Рис. 182.



сыщенных паров, обращая особенное внимание на состояние их, уже недалекое от насыщения. Сюда относятся, напр., свойства „паров различных жидкостей,“ т. е. веществ, которые при обыкновенных температурах и давлениях находятся в жидком состоянии. Так называемое учение о соответственных состояниях указывает на важную роль, которую следует приписать критическому состоянию вещества при изучении свойств ненасыщенных паров. Вот почему мы соединили в одной главе три как будто разнородных вопроса о ненасыщенных парах, о критическом состоянии и о соответственных состояниях.

§ 2. Плотность, упругость и тепловое расширение ненасыщенных паров. Для идеальных газов мы имеем  $pv = \text{Const}$ . Рассматривая отступление от закона Бойля (т. I), мы уже указали на обширные исследования Amagat. Помещаем некоторые рисунки, весьма наглядно изображающие результаты его исследований. На этих рисунках изображены изотермы, уравнение которых взято в виде  $pv = f(p)$ , т. е. на абсциссах отложены давления  $p$  в атмосферах, на ординатах произведения  $pv$ . Для идеальных газов эти изотермы представляют прямые, параллельные оси абсцисс, ибо для таких газов уравнение изотерм  $pv = \text{Const}$ . Amagat исследовал

Рис. 183.

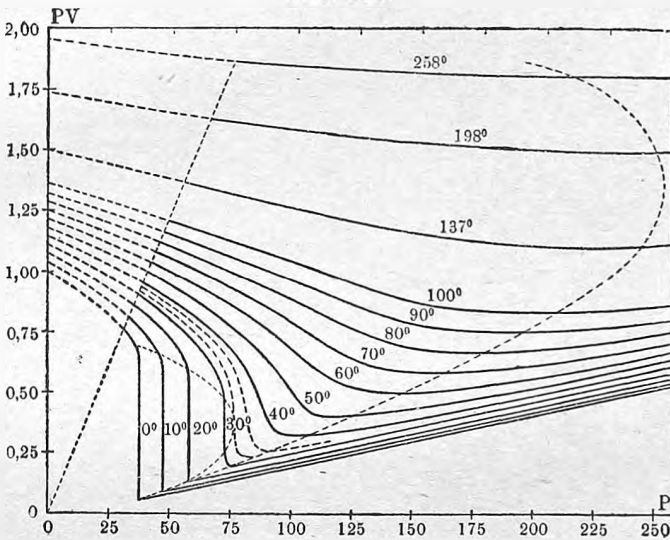


воздух,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  (метан),  $C_2H_4$  (этилен) и  $CO_2$ , доводя давление в некоторых опытах до 1000 атм. Для  $H_2$  изотермы оказались прямыми, наклоненными к оси абсцисс, причем  $pv$  росло вместе с  $p$ . Для  $N_2$  и  $CH_4$  получились кривые, причем для  $CH_4$  произведения  $pv$  имели резко выраженные минимумы при давлениях около 120 атм. Изотермы для этилена ( $C_2H_4$ ) изображены на рис. 182. С повышением температуры минимум величины  $pv$  перемещается в сторону больших давлений. Для  $CO_2$  Amagat исследовал изотермы от  $0^\circ$  до  $258^\circ$  и для давлений до 1000 атм.; они изображены на рис. 183; часть, относящаяся к меньшим давлениям, изображена на рис. 184, причем масштаб абсцисс увеличен. Точки наименьших  $pv$  соединены пунктиром; их геометрическое место напоминает параболу. Изотермы  $32^\circ$  (критическая температура) и  $35^\circ$  на обоих рисунках обозна-

чены пунктиром. Кроме того, на рис. 184 (с левой стороны внизу) обозначена пунктиром еще одна параболическая кривая, значение которой следующее. При температурах ниже 32° углекислый газ при некотором давлении сгущается в жидкость, причем  $v$ , а след., и  $p$  при  $p = \text{Const.}$  уменьшается до значения, соответствующего ожижению всей массы. Вертикальные части изотерм соответствуют периоду ожижения, так что продолжения (слева) изотерм ниже 32° уже относятся к жидкой  $CO_2$ . Параболическая кривая соединяет точки, соответствующие началу и окончанию ожижения,

Изотермы различных паров были исследованы многими учеными.

Рис. 184.



Меняя внешнее давление при постоянной температуре, эти ученые наблюдали объемы  $v$  пара, постепенно приближая состояние последнего до насыщения.

Dieterici исследовал пары воды при 0° и нашел, что они до насыщения следуют закону Бойля, как уже было упомянуто выше.

Battelli исследовал изотермы следующих веществ:  $CS_2$ ,  $H_2O$ , эфира и этилового алкоголя. Он находит, что уравнение состояния паров может быть выражено формулою

$$\left[ p + \frac{mT^{-\mu} + nT^{-\nu}}{(v + \beta)^2} \right] (v - b) = RT \dots \dots \dots (1)$$

где  $m$ ,  $\mu$ ,  $n$ ,  $\nu$ ,  $\beta$ ,  $b$  и  $R$  постоянные величины. Выражая  $p$  в мм. ртутного столба и полагая, что  $v$  объем одного грамма вещества, Battelli находит следующие численные значения этих постоянных:



§ 3. Формула Van-der-Waals'a. Существует весьма большое число попыток выразить формулою вида  $f(v, p, t) = 0$  уравнение состояния вещества в парообразном состоянии. Особый интерес представляют те формулы, которые должны сразу обнимать как парообразное, так и жидкое состояние. Эти формулы играют важную роль в учении о критическом состоянии, а потому необходимо прежде всего ознакомиться с важнейшими из этих формул. Наибольшую известностью пользуется знаменитая формула Van-der-Waals'a, на которую нам уже неоднократно приходилось указывать (напр., т. I) и даже ею пользоваться (т. III, стр. 121). Эту формулу прежде всего и рассмотрим. Она имеет вид:

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

где  $a, b$  и  $R$  постоянные числа. Укажем вкратце на те рассуждения, которые привели Van-der-Waals'a к этому виду уравнения состояния. В т. I мы вывели уравнение  $pv = RT$  на основании кинетической теории газов, не обращая внимания на объем, занимаемый молекулами газа, и на те силы, которые действуют между ними. Пусть  $2r$  наименьшее расстояние, до которого могут сблизиться центры двух молекул, так что  $r$  радиус молекулы (или, может быть, сферы ее действия); сумму объемов всех молекул, находящихся в объеме  $v$ , обозначим через  $\omega$ ; свободный для движения объем равен  $v - \omega$ . Уменьшение свободного пространства должно уменьшить среднюю длину пути молекул (т. I) на некоторую величину, которую можно положить равной  $\gamma r$ . Сокращение среднего пути должно увеличить число ударов молекул, т. е. должно влиять, как фактическое уменьшение объема  $v$  на некоторую величину  $b$ . Теория, которой мы не развиваем, показывает, что  $b$  зависит от  $\gamma$ . Van-der-Waals находит, что  $\gamma = \frac{1}{2}$  и что  $b = 4\omega$ ; О. Е. Меуер полагает, что  $\gamma = \frac{2}{3}$  и что  $b = 4\sqrt{2}\omega$ . Мы остановимся на первом выводе, т. е. что  $b$  равно учетверенному молекулярному объему  $\omega$ . Влияние сил сцепления, существующего между молекулами газа, должно обнаружиться присутствием сил, действующих по направлению во внутрь газа на частицы, расположенные на пограничной поверхности газа. Вследствие этого наблюдаемое давление  $p$  должно быть меньше того давления  $p_0$ , которое обнаружил бы идеальный газ. Пусть  $p = p_0 - p_1$  или  $p_0 = p + p_1$ ; в формулу для идеальных газов  $p_0 v = RT$  мы должны вместо  $p_0$  вставить  $p + p_1$ . Величина силы  $p_1$  должна быть пропорциональна произведению массы пограничного слоя газа на массу остального газа; эти две массы пропорциональны плотности, т. е. степени сгущения данного газа, или обратно пропорциональны объему  $v$ , занимаемому данным количеством газа. Отсюда ясно, что  $p_1$  обратно пропорционально  $v^2$ , и что в формуле  $pv = RT$  следует  $p$  заменить тем двучленом, который находится в формуле Van-der-Waals'a. Приведенные здесь рассуждения неоднократно подвергались принципиальной критике; укажем, напр., на статьи Н. Я Сони́на и Jaeger'a.



Несомненно, что уравнение Van-der-Waals'a не исчерпывает вопроса; оно точнее уравнения  $pv = RT$ , но не с абсолютной точностью совпадает с истинным уравнением. Заметим, что по Van-der-Waals'у его уравнение должно относиться как к газообразному (к пару), так и к жидкому состоянию вещества. Сам Van-der-Waals указывает, что его уравнение перестает быть верным, когда  $v < 2b$ , что в этом случае величина  $b$ , стоящая в формуле, должна быть уменьшена. Сравнение формулы Van-der-Waals'a с результатами опытных исследований, рассмотренных в предыдущем параграфе, показало, что, вообще,  $a$  не есть число постоянное, но что оно зависит от температуры.

Приложение формулы Van-der-Waals'a к вопросу о тепловом расширении газов уже было рассмотрено на стр. 121; особенно важное ее приложение в вопросу о критическом состоянии будет разобрано ниже. Теперь нам остается сказать о некоторых следствиях, вытекающих из этой формулы. Прежде всего укажем на некоторые ее преобразования. С правой стороны положим  $RT = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = R'(1 + \alpha t)$ , где  $R' = R : \alpha$ . Если за единицу объема принять объем газа при  $t = 0^\circ$  и при единице давления ( $p = 1$ ), то получается  $(1 + a)(1 - b) = R'$ . Подставляя это значение для  $R'$ , имеем:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (3)$$

Понятно, что и здесь число постоянных, характерных для данного вещества, не два ( $a$  и  $b$ ), но три; третья скрыта в величине  $v$ , измеряемой для каждого газа особой единицей, заменяющей постоянную  $R$  в уравнении (2). Последнее уравнение можно написать еще в таких формах:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \dots \dots \dots (4)$$

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right)v^2 + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0 \dots \dots \dots (5)$$

Если температура постоянна, то можно всю правую сторону уравнения (3) обозначить одною буквою  $C$  и написать это уравнение в виде

$$pv = C - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp \dots \dots \dots (6)$$

При  $v = \text{Const.}$  можно ур. (4) написать в виде

$$p = AT - B \dots \dots \dots (7)$$

Это уравнение показывает, что при координатах  $p$  и  $T$  линии постоянного объема (изохоры) должны быть прямые. С этим вполне согласуются результаты, которые Ramsay и S. Young нашли для  $CO_2$ , для паров эфира и для других паров, а также Rose-Innes и S. Young для пентана и изопентана. Приблизленную формулу можно получить, если в (6) пренебречь членом, содержащим весьма малое произведение  $ab$ ; если  $t = 0$ , или не очень отличается от нуля, то величина  $C = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$

мало отличается от единицы и потому мы можем во втором члене справа вместо  $1 : v$  поставить  $p$ . Тогда получается

$$pv = C - (a - b)p \dots \dots \dots (8)$$

Эта формула показывает, что газ, для которого случайно  $b = a$ , или эти постоянные мало отличаются друг от друга, должен обладать свойствами идеального газа. Обратное, если газ следует законам Бойля и Гей-Люссака, то отсюда нельзя заключить, что молекулярный объем  $\omega$  и внутреннее сцепление ничтожны. Возможно, что случайно для этого газа  $a$  и  $b$  имеют почти одинаковое значение. Несколько более точное выражение получается, если сохранить в (6) третий член справа, поставив и в нем  $p$  вместо  $1 : v$ . Тогда получается

$$pv = C - (a - b)p + abp^2 \dots \dots \dots (9)$$

Величина  $a$  может быть определена для данного газа путем измерения термического коэффициента давления  $\alpha_p$ , для которого мы на стр. 122 вывели формулу (71):

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha \dots \dots \dots (10)$$

Здесь  $\alpha$  значение того же коэффициента для идеальных газов; мы можем для него принять значение  $\alpha_p$ , найденное для водорода, т. е. положить  $\alpha = 0,00366$ . Зная  $\alpha_p$  для другого газа или пара, мы найдем число  $a$ . Общее уравнение (2) дает затем число  $b$ , если известны величины  $p$ ,  $v$  и  $T$ . Впрочем, мы увидим ниже, что наблюдения над критическим состоянием вещества приводят к непосредственному определению величины  $b$ . Число  $a$  должно быть постоянное для данного вещества. Однако, если вычислять  $a$  для различных температур и притом для таких веществ, как  $CO_2$ ,  $SO_2$  и т. под., то оказывается, что число  $a$  с повышением температуры уменьшается. Так, из опытов Andrews'a над  $CO_2$  получается  $a = 0,00777$  при  $64^\circ$  и  $a = 0,00748$  при  $100^\circ$ . Из опытов Amagat получаются для  $CO_2$  такие числа:  $a = 0,00824$  при  $40^\circ$ ,  $a = 0,00795$  при  $70^\circ$ ,  $a = 0,00766$  при  $100^\circ$  и  $a = 0,00742$  при  $258^\circ$ .

Guye и Friderich вычислили значения величин  $a$  и  $b$  для 83-х веществ; способ, которым они пользовались, мы рассмотрим в учении о критическом состоянии.

Мы видели на стр. 620, что произведение  $pv$ , рассматриваемое при постоянной температуре, как функция от  $p$ , имеет минимум, и что геометрическое место минимумов на изотермах  $pv = f(p)$  представляет кривую, напоминающую параболу. С этим вполне согласуется формула Van-der-Waals'a, как это видно из приближенной формулы (9) для газов, для которых  $a > b$ . Эта формула показывает, что при малых  $p$  произведение  $pv$  уменьшается, когда  $p$  растет; при весьма больших  $p$  последний член получает перевес и  $pv$  опять начинает расти. Полный теоретический разбор этого вопроса принадлежит Л. Богаевскому; приводим вкратце его вывод. Если из (6) вычислить  $\partial(pv) : \partial p$  и в выражение этой произ-

водной подставить вместо  $\partial v : \partial p$  ее значение, взятое из (2), то получается

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p} = \frac{av(v-b)^2 - RbTv^3}{2a(v-b)^2 - RTv^3}.$$

Приравняв это выражение нулю, получаем

$$a(v-b)^2 - RbTv^2 = 0 \dots \dots \dots (11)$$

Корень этого уравнения, который должен быть больше  $b$ , равен

$$v_1 = \frac{b}{1 - \sqrt{\frac{RbT}{a}}} \dots \dots \dots (12)$$

Уравнение (11) приводится, на основании (2), к виду  $bpv^2 - av + 2ab = 0$ ; вставив  $v = v_1$ , получаем  $p_1$  в виде

$$p_1 = \frac{a(v_1 - 2b)}{bv_1^2} \dots \dots \dots (12, a)$$

Исследование второй производной показывает, что  $v_1$  и  $p_1$  соответствуют минимуму величины  $pv = f(p)$  при данном  $T$ . Формула (12) показывает, что минимум существует только при  $T < \frac{a}{Rb}$ . Геометрическое место минимумов представляет кривую, уравнение которой вида  $\psi(z, p) = 0$ , где  $z = pv$ . Уравнение Van-der-Waals'a можно написать в виде

$$z = RT + bp - \frac{a}{z}p + \frac{ab}{z^2}p^2.$$

Условие  $\frac{dz}{dp} = 0$  дает

$$bz^2 - az + 2abp = 0.$$

Это и есть искомое уравнение  $\psi(z, p) = 0$ . Мы видим, что эта кривая есть парабола; вершина ее лежит на изотерме  $T_1 = \frac{9}{16} \frac{a}{Rb}$ ; координаты вершины суть  $z_1 = \frac{a}{8b^2}$ ,  $p_1 = \frac{a}{2b}$ .

Если уравнение (2) написать в виде

$$pv = RT + \frac{bRT}{v-b} - \frac{a}{v},$$

то становится ясно, что на каждой изотерме имеется точка, в которой она пересекается идеальной изотермой  $pv = RT$ . Эту точку Бачинский (1906) называет ортометрической точкой. Если ортометрический объем обозначить через  $v'$ , то

$$\frac{bRT}{v' - b} = \frac{a}{v'}$$

$$\frac{1}{v'} = \frac{1}{b} + \frac{R}{a} T \dots \dots \dots (12, b)$$

Таким образом, ортометрическая плотность является линейной функцией температуры. Для окиси этила Бачинский и находит, что уравнение

(12, b) подтверждается измерениями Amagat; в этом случае

$$\frac{1}{v'} = 0,7586 - 0,000923 t.$$

Перейдем к важному вопросу о виде изотерм  $v = f(p)$ , получаемых на основании формулы Van-der-Waals'a, если положить  $T = \text{Const}$ . Вспомним, что для идеальных газов изотермы  $pv = RT$  представляют равнобедренные гиперболы. Если в уравнении (4) Van-der-Waals'a  $T$  очень большая величина, то последним членом можно пренебречь и тогда уравнение изотермы принимает вид  $p(v - b) = RT$ ; это та же гипербола, сдвинутая на величину  $b$  в сторону возрастающих  $v$ . На рис. 185  $AB$  представляет одну из изотерм при большом  $T$ . Общее уравнение (5) изотермы показывает, что данным  $T$  и  $p$  соответствуют три значения  $v_1, v_2$  и  $v_3$  объема, из которых должны быть вещественны одно или все три. При больших  $T$  изотермы имеют вид кривой  $CD$ ; прямая, параллельная оси абсцисс, пересекает ее только в одной точке, т. е. из трех корней один только вещественный, и данным  $T$  и  $p$  соответствует только один физически возможный объем, а след., и одно физически возможное состояние. При некотором определенном  $T = T_c = 273 + \vartheta$  получается изотерма  $EF$ , содержащая точку  $K$ , в которой касательная параллельна оси абсцисс. В этой точке перегиба изотермы  $\frac{d^2v}{dp^2} = 0$  и все три корня уравнения (5) делаются вещественными и равными между собою. Координаты этой точки обозначим через  $p = p_c$  и  $v = v_c$ . Определим величины  $p_c, v_c$  и  $\vartheta$ . Корни уравнения (5) должны удовлетворять условиям:

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p}, \quad v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3 = \frac{a}{p}, \quad v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p}.$$

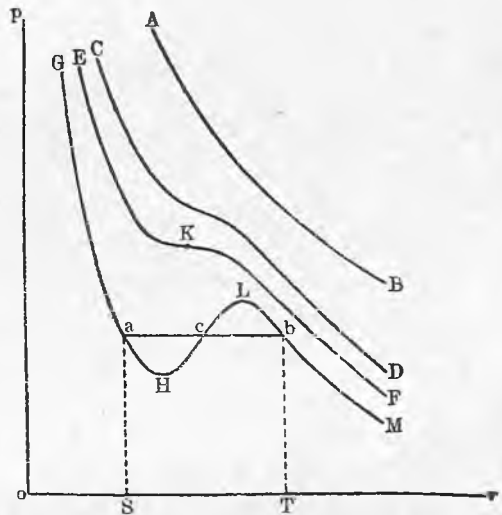
Подставив  $v_1 = v_2 = v_3 = v_c, p = p_c$  и  $T = T_c = \vartheta + 273$ , получаем

$$3v_c = b + \frac{R(\vartheta + 273)}{p_c}, \quad 3v_c^2 = \frac{a}{p_c}, \quad v_c^3 = \frac{ab}{p_c},$$

откуда легко получается

$$\left. \begin{aligned} v_c &= 3b \\ p_c &= \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \\ T_c &= 273 + \vartheta = \frac{8}{27} \frac{a}{bR} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

Рис. 185.



Те же значения мы получаем, решая ур. (4) и два уравнения,  $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$  и  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ , относительно  $v$ ,  $p$  и  $T$ . Если ввести  $R = \alpha R' = \alpha(1+a)(1-b)$ , где  $\alpha = 1:273$ , то получается

$$1 + \alpha \vartheta = \frac{8a}{27b(1+a)(1-b)} \dots \dots \dots (13, a)$$

Уравнения (13) дают

$$\left. \begin{aligned} a &= 3 v_c^3 p_c = \frac{9}{8} RT_c v_c \\ b &= \frac{1}{3} v_c \\ R &= \frac{8}{3} \frac{v_c p_c}{T_c} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13, b)$$

Особенно интересно последнее уравнение, которое можно написать в виде

$$v_c p_c = \frac{3}{8} RT_c \dots \dots \dots (13, c)$$

Если бы вещество в точке  $K$  имело свойства идеального газа, то вместо  $\frac{3}{8}$  стояла бы единица. Мы увидим ниже, что  $K$  есть критическая точка,  $T_c$ ,  $v_c$  и  $p_c$  критические температура, об'ем и давление.

При  $t > \vartheta$  имеем один вещественный корень; при  $t < \vartheta$  все три корня вещественны и изотерма имеет вид кривой  $GHLM$ . Однако, если построить изотерму для такой температуры  $t$ , основываясь на опытах, то оказывается следующее: при больших  $v$  и малых  $p$  вещество находится в парообразном состоянии; при уменьшении  $v$  получается часть  $Mb$  кривой  $MLHG$ , которую назовем теоретической изотермой. В точке  $b$  начинается ожижение; дальнейшее уменьшение  $v$  происходит при постоянном  $p$ , т. е. изотерма есть прямая линия  $bca$ . В точке  $a$  вся масса вещества перешла в жидкое состояние; дальнейшее уменьшение об'ема происходит по изотерме  $aG$ , соответствующей жидкому состоянию вещества. Физическая изотерма имеет вид  $GabcM$ . Первый James Thomson (1871) указал (еще до Van-der-Waals'a), что, если бы оказалось возможным найти непрерывный переход вещества из газообразного состояния в жидкое, т. е. такой изотермический переход, при котором вещество все время оставалось бы однородным, то изотерма должна была бы иметь вид кривой  $GHLM$ . Но такой переход до сих пор не оказался осуществимым; ветвь  $HL$  выражает состояние вещества, при котором большему давлению соответствует больший об'ем (при  $T = \text{Const.}$ ); такое состояние может быть только неустойчивым.

Maxwell и Clausius показали, через какие две точки  $a$  и  $b$  теоретической изотермы должна пройти прямая  $acb$ . Их рассуждение следующее: если бы переход  $aHcLb$  был осуществим, то мы могли бы произвести изотермический обратимый круговой процесс  $aHcLbca$ , для которого  $\int \frac{dQ}{T} = 0$ . Но  $T = \text{Const.}$ , след.,  $\int dQ = 0$ ; отсюда следует, что и площадь, ограниченная кривой  $aHcLbca$ , равна нулю, или что площади  $aHca$  и

$cLbc$  геометрически равны между собою. Отсюда следует равенство площадей  $SacbT$  и  $SaHcLbT$ . Но  $OL = s$ ,  $OT = \sigma$ , где, как прежде,  $s$  и  $\sigma$  удельные объемы жидкости и пара. Таким образом, получается уравнение Maxwell-Clausius'a

$$p(\sigma - s) = \int_s^\sigma p dv \dots \dots \dots (14)$$

где интегрирование должно производиться вдоль теоретической изотермы. Planck дал другой вывод формулы (14).

Если в (14) подставить  $p$  из уравнения Van-der-Waals'a, см. (4), то получается

$$p(\sigma - s) = RT \lg \frac{\sigma - b}{s - b} + a \left( \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s} \right) \dots \dots \dots (15)$$

Так как точки  $a(s, p)$  и  $b(\sigma, p)$  лежат на теоретической изотерме (4), то мы должны иметь:

$$\left. \begin{aligned} p &= \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a}{\sigma^2} \\ p &= \frac{RT}{s - b} - \frac{a}{s^2} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (16)$$

Три уравнения (15) и (16), решить которые при данных  $R$ ,  $a$  и  $b$  довольно трудно, дают упругость  $p$  насыщенного пара и удельные объемы  $s$  и  $\sigma$  жидкости и насыщенного пара, как функции температуры. Формула (26,с) стр. 534 дает тогда и скрытую теплоту испарения  $q$ , как функцию температуры. Итак, величины  $p$ ,  $s$ ,  $\sigma$  и  $q$  могут быть вычислены для данного  $T$ , если известно уравнение вещества.

Hirsch (1899) показал, что формулами (16) и (14) можно воспользоваться для определения численных значений величин  $a$  и  $b$ . Оказалось, что для толуола, ксилола и некоторых кислот с повышением температуры величина  $a$  увеличивается, а величина  $b$  уменьшается, т. е., что эти две „постоянные“, в действительности, функции температуры.

Ниже мы встретимся с некоторыми попытками осуществить хотя бы часть тех состояний вещества, которые выражаются кривою  $aHcLb$ .

Формула Van-der-Waals'a, должна, как это видно из предыдущего, одинаково относиться, как к парообразному, так и к жидкому состоянию вещества. Однако исследования Надеждина, Grimaldi и др. показали, что уравнение состояния жидкости вообще не может быть выражено формулою Van-der-Waals'a, которая, как было сказано, во всяком случае перестает быть верною при  $v < 2b$ . Д. П. Коновалов показал, что если пренебречь работою внешнего давления при изменении объема жидкости, то можно вывести из уравнения Van-der-Waals'a формулу для теплового расширения жидкостей, которая была предложена Д. И. Менделеевым (стр. 118).

Уравнение состояния, связывающее три переменные, представляет, вообще говоря, уравнение некоторой поверхности, называемой термодинамической поверхностью. Gibbs первый указал на преимущества такой поверхности в случае, если за переменные принять объем  $v$ , энергию  $\epsilon$

и энтропию  $\eta$ . Д. А. Гольдгаммер обстоятельно исследовал эту поверхность для вещества  $H_2O$ , т. е. для воды и пара, исходя из уравнения Van-der-Waals'a, в которое вместо  $p$  и  $T$  были введены  $\tau$  и  $\eta$ .

Van-der-Waals обобщил (1890) свою формулу для случая смеси нескольких газов. Ограничиваемся указанием, что Korteweg, Bluemcke Kuenen, Dan. Berthelot занимались теоретическим и экспериментальным исследованием этой обобщенной формулы Van-der-Waals'a.

**§ 4. Формула Clausius'a и другие.** Мы уже упомянули, что число  $a$ , встречающееся в формуле Van-der-Waals'a, повидимому, уменьшается, когда температура увеличивается. Clausius (1880) предположил, что оно обратно пропорционально абсолютной температуре  $T$ ; вместе с тем он ввел еще новую, четвертую постоянную, вводя  $v + c$  вместо  $v$  в последнем члене формулы (4) стр. 624. Таким образом он получил свою первую формулу

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2} \dots \dots \dots (17)$$

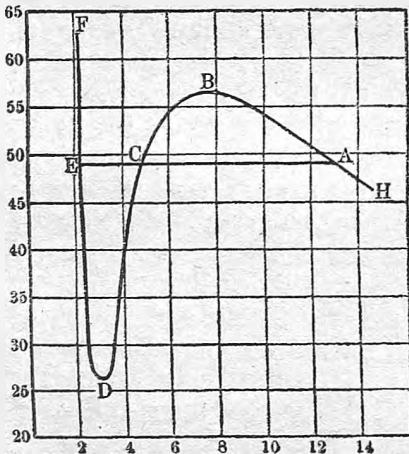
Впоследствии (1881) Clausius еще более усложнил это уравнение и остановился на второй формуле

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{AT^{-n} - B}{(v+c)^2} \dots \dots \dots (18)$$

содержащей пять постоянных  $R, b, A, B$  и  $c$ . Эту формулу невозможно обосновать теоретически и на нее следует смотреть, как на формулу эмпирическую.

Изотермы, уравнение которых получается, если в (17) положить  $T = \text{Const.}$ , имеют вообще тот же характер, как и изотермы Van-der-Waals'a, рассмотренные на стр. 627 (см. рис. 185). При очень больших  $T$  имеем гиперболы  $p(v-b) = RT$ . При меньших  $T$  изотермы имеют вид кривой  $CD$  на рис. 185. При некотором  $T = \vartheta + 273$  получается изотерма вида  $EF$  с точкою  $K$ , в которой  $d^2p : dv^2 = 0$  и касательная параллельна оси абсцисс. Координаты  $v = v_c$  и  $p = p_c$  точки  $K$ , а также величину  $\vartheta$  мы получим тем же способом, которым

Рис. 186.



мы пользовались на стр. 627. Подставим для удобства  $v + c = V$  и  $b + c = B$ ; тогда уравнение Clausius'a приводится к виду

$$V^3 - \left( B + \frac{RT}{p} \right) V^2 + \frac{a}{pT} V - \frac{aB}{pT} = 0.$$

Обозначив корни этого уравнения через  $V_1, V_2$  и  $V_3$ , имеем:

$$V_1 + V_2 + V_3 = B + \frac{RT}{p}; \quad V_1 V_2 + V_2 V_3 + V_1 V_3 = \frac{a}{pT}; \quad V_1 V_2 V_3 = \frac{aB}{pT}.$$

Полагая  $V_1 = V_2 = V_3 = v_c + c$ ,  $T = \vartheta + 273$  и  $p = p_c$ , получим легко

$$\left. \begin{aligned} v_c &= 3b + 2c \\ p_c^3 &= \frac{1}{216} \frac{aR}{(b+c)^3} \\ (273 + \vartheta)^3 &= \frac{8}{27} \frac{a}{R(b+c)} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (19)$$

$$p_c = \frac{R(\vartheta + 273)}{8(b+c)} \dots \dots \dots (19, a)$$

Иначе получим те же значения, если в ур. (17), а также в уравнения  $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$  и  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$  подставим  $T = \vartheta + 273$ ,  $v = v_c$ ,  $p = p_c$  и решим эти три уравнения относительно  $\vartheta$ ,  $v_c$  и  $p_c$ . Если  $t < \vartheta$ , то уравнение (17) имеет три вещественных корня; теоретическая изотерма (см. стр. 629) имеет вид кривой *FEDCBAN* (рис. 186), между тем как физическая изотерма имеет форму *FESAH*. Часть *FE* соответствует жидкому состоянию, прямая *EA* испарению, а часть *AH* паробразному состоянию вещества. В *E* объем  $v = s$ , в *A* имеем  $v = \sigma$ . Площади *EDCE* и *CBAC* должны быть равны, а след. уравнение (14) Maxwell-Clausius'a должно быть верным и здесь. Подставляя под интегралом вместо  $p$  его значение (17), получаем

$$p(\sigma - s) = RT \lg \frac{\sigma - b}{s - b} - \frac{a}{T} \left( \frac{1}{s+c} - \frac{1}{\sigma+c} \right) \dots \dots \dots (20)$$

Прибавив два уравнения

$$p = \frac{RT}{s-b} - \frac{a}{T(s+c)^2} = \frac{RT}{\sigma-b} - \frac{a}{T(\sigma+c)^2} \dots \dots \dots (21)$$

выражающие, что точки *E* и *A* лежат на теоретической изотерме, мы получаем три уравнения для определения упругости  $p$  и удельного объема  $\sigma$  насыщенного пара и удельного объема  $s$  жидкости, а затем на основании (26,с) стр. 534 и скрытую теплоту испарения  $q$ , как функции температуры. Clausius и Planck показали, каким образом можно решать уравнения (20) и (21).

Мы видели, что для всякого данного  $T$  произведение  $pv$  должно иметь минимум (стр. 620). Если (17) помножить на  $v$  и принять производную по  $v$  нулю, то получается уравнение

$$bRT^2(v+c)^3 = a(v-c)(v-b)^2,$$

вещественный корень которого определяет то значение объема  $v$ , при котором на изотерме  $T = \text{Const.}$  произведение  $pv$  имеет наименьшее значение.

Любопытно, что при больших  $v$  получается уравнение Joule'a и Thomson'a, см. (23) стр. 451, из уравнения Clausius'a, если ввести некоторые упрощения. Если в (17) пренебречь величинами  $b$  и  $c$  сравнительно с  $v$  и все уравнение помножить на  $v$ :  $p$ , то получается

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{vpT}.$$



В добавочном члене можно подставить  $vp = RT$ ; тогда имеем

$$pv = RT - \frac{ap}{RT^2},$$

а это, очевидно, и есть уравнение Joule'я и Thomson'a.

Clausius полагал, что его первая формула (17) может служить уравнением состояния углекислого газа. Наблюдения Andrews'a, о которых будет сказано ниже, привели его к следующим значениям величин  $R$ ,  $a$ ,  $b$  и  $c$  (для  $CO_2$ ), которые мы приводим в различных единицах, не всегда указываемых, когда эти числа приводятся; вес газа 1 килогр.

1.  $p$  в килогр. на кв. метр,  $v$  в куб. метрах:

$$R = 19,273 \quad b = 0,000426 \quad a = 5533 \quad c = 0,000494.$$

2.  $p$  в атмосферах,  $v$  в куб. метрах:

$$R = 0,001865 \quad b = 0,000426 \quad a = 0,535469 \quad c = 0,000494.$$

3.  $p$  в атмосферах,  $v = 1$  при  $0^0$  и  $p = 1$  атмосф.:

$$R = 0,003688 \quad b = 0,000843 \quad a = 2,0935 \quad c = 0,000977.$$

Значение  $R$  одинаково для всех газов. Bluemscke вычислил таблицу для  $p$  при различных  $v$  и  $T$  на основании последних чисел. Столетов нашел в ней несколько ошибок и дал новый рисунок теоретических изотерм для  $CO_2$  по Clausius'у. Saagau вычислил на основании опытов Amagat величины  $b$ ,  $a$  и  $c$  (третья система единиц) для  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и  $CO_2$ . Fitzgerald приложил формулу Clausius'a к опытам Ramsay и Young'a над парами алкоголя.

К парам эфира, воды и др. Clausius приложил свою вторую формулу (18); он находит следующие числовые значения постоянных (первая система единиц):

	$R$	$b$	$A$	$B$	$c$	$n$
Эфир . . .	1,4318	0,001088	15,607	0,0044964	0,0006476	1,19233
Вода . .	47,05	0,000754	45,17	0,00737	0,001815	1,24.

Manaira находит на основании опытов Battelli (стр. 621) для водяных паров:  $R = 47,05$ ,  $b = 0,00084216$ ,  $A = 34,38$ ,  $B = 0,004465$ ,  $C = 0,00102134$ ,  $n = 1,24962$ .

Мы довольно подробно рассмотрели уравнения состояния, предложенные Van-der-Waals'ом и Clausius'ом. Кроме этих уравнений, существует еще весьма большое число других, предложенных различными учеными. Мы не будем указывать на пути, приведшие к этим уравнениям и не будем заниматься разбором последних; но мы считаем не бесполезным составить список этих формул, хотя бы и неполный. Уравнений состояния, которые относятся только к жидкостям, мы не приводим.

$$\text{Van-der-Waals} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \dots \dots \dots (22)$$

$$\text{Clausius, I} \dots \left(p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right)(v-b) = RT \dots (23)$$

$$\text{Clausius, II} \dots \left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v+c)^2}\right)(v-b) = RT \dots (24)$$

$$\text{Hirn, I} \dots (p+a)(v-b) = RT \dots (25)$$

Предложено еще до Van-der-Waals'a.

$$\text{Hirn, II и Gustav Schmidt} \quad pv = BT - Cv^{-n} \dots (25, a)$$

Эта формула должна была относиться к водяным парам

$$\text{Kamerlingh Onnes} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v\psi(b, v) = RT \dots (26)$$

Здесь  $\psi(b, v)$  есть функция, разложимая по степеням величины  $\frac{b}{v}$ .

$$\text{Moulin} \dots p + \frac{a}{v^2} = \frac{R(1+at)}{v-b} + \frac{C(1+at)}{(v-b)^3} \dots (26, a)$$

Здесь  $R, a, C, a$  — постоянные. При  $p = \text{Const.}$   $b : v^r = b_0 : v_0^r$ , где  $b_0$  и  $v_0$  относятся к  $0^\circ$ , а  $r$  имеет одинаковое значение для всех  $p$ . Если  $t = \text{Const.}$ , то  $b : v^n = b_1 : v_1^n$ , где  $b_1$  и  $v_1$  относятся к  $p = 1$  атм., а  $n$  зависит от  $t$ .

$$\text{H. A. Lorentz} \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \frac{b}{v}\right) \dots (26, b)$$

$$\text{Reinganum} \quad p \left(v + \frac{A}{RT}\right) = RT \dots (26, c)$$

Здесь  $A$  — линейная функция  $T$ . Следующее уравнение представляет собою улучшенное уравнение H. A. Lorentz'a:

$$\text{Van Laar} \dots \left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \beta \frac{b}{v}\right) \dots (26, d) \\ \beta = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b}{v} + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v^2}} \dots (26, e) \end{array} \right.$$

$$\text{Van Laar} \dots \left\{ \begin{array}{l} \left(p + \frac{a}{v^2}\right)v = RT \left(1 + \beta \frac{b}{v}\right) \dots (26, d) \\ \beta = \frac{1 - \frac{11}{8} \frac{b}{v} + \dots}{1 - 2 \frac{b}{v} + \frac{17}{16} \frac{b^2}{v^2}} \dots (26, e) \end{array} \right.$$

$$\text{Tumlirz} \dots pv = BT - cp \dots (26, f)$$

$$\text{Knoblauch, Linde и Klebe} \quad pv = BT - p(1+ap) \left\{ C \left(\frac{273}{T}\right)^3 - D \right\} \dots (26, g)$$

$$\text{Amagat} \dots p(v-a) = \varphi(v) \left[ T - \frac{M(v-a)}{vm + av^{m-1}} + \dots \right] \dots (27)$$

$$\text{Violi} \dots \left[ p + \frac{a}{2[v(1-b)(1-\alpha t)]^2} \right] v(1-b) = R \dots (28)$$

$$\text{Tait} \dots p(v-\beta) = RT - \frac{A}{v+\gamma} + \frac{E}{v-a} \dots (29)$$

$$\text{Rankine, Thomson и Joule} \quad pv = RT - \frac{a}{Tv} \dots (30)$$

$$\text{Dupr e} \dots p(v+c) = RT \dots (31)$$

$$\text{Reye} \dots p[v - (\alpha T + \beta)] = RT \dots (32)$$

$$\text{Recknagel} \dots pv = RT \left[ 1 - \frac{5}{8} \frac{C(1+\alpha t)}{4M_t} \right] \dots (33)$$

Это уравнение для  $CO_2$ ;  $M_1$  упругость насыщенного пара при  $t^\circ$ .

$$\text{Gouilly и Bertrand} (p+a)(v+b) + cT = 0 \dots (34)$$

$$\text{Bertrand} \dots pv = R(T + \mu) \dots (35)$$

$$\text{Zeuner и Ledoux} \dots pv = BT - Cp^n \dots (36)$$

Следующие четыре уравнения представляют видоизменения уравнения Clausius'a:

$$\text{Sarrau} \dots p = \frac{RT}{v-b} - \frac{Ca^{-T}}{(v+c)^2} \dots (37)$$

$$\text{Jaeger} \dots p = \frac{RT}{v-b} - \frac{Ce^{-\frac{a}{T}}}{T(v+c)^2} \dots (38)$$

$$\text{Battelli} \dots p = \frac{RT}{v-c} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{-\nu}}{(v+\beta)^2} \dots (39)$$

$$\text{Шиллер} \dots \left[ p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v+\beta)^2} \right] (v - \gamma T) = RT \dots (40)$$

$$\text{Sutherland} \dots pv = RT \left( \frac{1 + \frac{k}{2}}{v - \frac{k}{2}} \right) - \frac{b}{v} \dots (41)$$

$$\text{Antoine} \dots \lg pv = \frac{A}{B+t} \dots (42)$$

$$\text{Andrews} \dots v(1-pv) = A \dots (43)$$

Здесь  $A$  зависит от  $T$ ; уравнение относится к  $CO_2$ .

$$\text{Ritter (для } H_2O) \dots pv = BT - \frac{C}{pv^n} \dots (44)$$

$$\text{Gueldberg} \dots pv = BT - Cp^\alpha - Dv^\beta \dots (45)$$

Здесь  $\beta = \frac{\alpha}{\alpha-1}$ .

$$\text{Dieterici} \dots p(v-b) = RT e^{-\frac{C}{RTv}} \dots (45, a)$$

$$\text{Rose-Innes и S. Young} \dots pv = RT \left\{ 1 + \frac{e}{v+k-gv^{-2}} \right\} - \frac{l}{v+k} \dots (45, b)$$

Из уравнений, предложенных в сравнительно недавнее время, укажем следующие:

$$\text{D. Berthelot} \dots \left( p + \frac{a}{T^2 v^2} \right) (v-b) = RT \dots (45, c)$$

Это уравнение весьма хорошо удовлетворяется слабо сжатыми газами. Оно дает

$$a = \frac{27}{64} R^2 \frac{T_c^3}{p_c} \quad \text{и} \quad b = \frac{1}{4} v_c,$$

где  $v_c$ ,  $p_c$  и  $T_c$  относятся к критической точке (стр. 628). Видоизменением его является следующее:

$$\text{F. A. Schulze} \dots \left( p + \frac{a}{T^n v^2} \right) (v - b) = RT \dots (45, d)$$

Для воздуха  $a = 0,01278$ ,  $b = 0,00136$  и  $n = 0,348$ .

$$\text{Leduc} \dots p v = RT (1 - m p - n p^2) \dots (45, e)$$

где  $m$  и  $n$  функции температуры.

$$\text{Roehhammer} \dots \pi = \frac{\gamma^\vartheta}{\varphi - \alpha_1} \cdot \frac{1}{1 + \beta \pi} - 3 \left( \frac{1 + \alpha}{\varphi + \alpha} \right)^2 e^{h(1 - \pi)} \dots (45, f)$$

$$\text{где } \pi = p : p_c; \quad \varphi = v : v_c; \quad \vartheta = T : T_c; \quad \gamma = \frac{RT_c}{v_c p_c}; \quad \alpha_1 = \frac{1 - 2\alpha}{3};$$

$\beta = \frac{3\gamma}{8(1 + \alpha)} - 1$ ;  $\alpha$  и  $h$  две постоянные, характерные для данного вещества. Для этилового эфира  $\alpha = 0,125$ ,  $h = 0,28$ ; для этилового алкоголя  $\alpha = 0,155$ ,  $h = 0,32$ .

$$\text{Boissoudy} \dots \left( p + \frac{a e^T}{v^2 \sqrt{T}} \right) (v - b) = RT \dots (45, g)$$

$$\text{Thorkelson} \dots p + a \varrho^n = \frac{RT}{m} f(\varrho) \dots (45, h)$$

где  $\varrho$  плотность,  $m$  молекулярный вес,  $a$  функция температуры  $n = \frac{5}{3}$  (из опытов Young'a).

$$\text{Peczalski} \dots p v = A e^{at + bp} \dots (45, i)$$

пригодно для водорода между 0 и 50 атм., и между  $-100^\circ$  и  $+100^\circ$ . В других случаях

$$p v = A e^{at + bp^2} \dots (45, k)$$

$$\text{Wohl} \dots p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v - b)} + \frac{c}{v^3} \dots (45, l)$$

где  $a$  и  $c$  функции температуры,  $b$  функция давления  $p$ . Это уравнение дает

$$v_c p_c = \frac{4}{15} RT_c.$$

Дальнейшие уравнения предложили Brillouin, Schmidt, Thiesen (1885), Lagrange, van Laar (1893), Goebel (1904), Wicksell и др. Критический разбор различных уравнений дал Thiesen (1897).

В заключение этого обзора упомянем две весьма важные работы.

Van-der-Waals приложил к молекулярным явлениям теорию циклических движений и для двуатомных газов получил формулу

$$\frac{b-b_0}{v-b} = 1 - \left( \frac{b-b_0}{b_1-b_0} \right)^2 \dots \dots \dots (46)$$

указывающую на характер изменения  $b$  в (22) при данной температуре в зависимости от  $v$ . Значение  $b = b_0$  соответствует предельному значению  $v = \infty$ , т. е. наибольшему разрежению, а значение  $b = b_1$  соответствует наибольшему уплотнению, когда также и  $v = b_1$ . Van Laar (1904) привел формулу (46) для водорода.

До сих пор за уравнение состояния пара мы всегда принимали такое уравнение, которое связывает величины  $v$ ,  $p$  и  $t$ . Planck (1908) ввел иные переменные, именно энтропию  $S$ , энергию  $E$  и объем  $V$ . Уравнение, выражающее  $S$ , как функцию  $E$  и  $V$ , он называет каноническим уравнением состояния. Для одноатомного газа Planck получает:

$$S = kN \lg V + \frac{3}{2} kN \lg \left( E + \frac{\alpha N}{V} \right) - \frac{kV}{\beta} \left( 1 - \frac{\beta}{V} \right) \lg \left( 1 - \frac{\beta}{V} \right) + C \dots (47)$$

Здесь  $N$  число молекул в объеме  $V$ ,  $k$  универсальная постоянная; именно,

$$k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{градус}} \dots \dots \dots (47, a)$$

Эта постоянная определяется уравнением

$$S = k \lg W + \text{Const.},$$

где  $W$  вероятность данного состояния газа. Для грамм-атома  $kN$  равно  $R = 8,31 \cdot 10^5$ , т. е. газовой постоянной;  $\beta$  равняется восьмикратному объему атомной сферы, т. е.

$$\beta = 2b \dots \dots \dots (47, b)$$

где  $b$  постоянная уравнения Van-der-Waals'a (22).  $\alpha$  и  $C$  постоянны. Вводя  $p$  и  $t$ , Planck из (47) получает уравнение

$$p = - \frac{RT}{\beta} \lg \left( 1 + \frac{\beta}{v} \right) - \frac{\alpha}{v^2} \dots \dots \dots (47, c)$$

Интересно сравнить это уравнение с уравнением Van-der-Waals'a

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \dots \dots \dots (47, d)$$

Если ввести  $\beta = 2b$ , то

$$- \frac{1}{\beta} \lg \left( 1 - \frac{\beta}{v} \right) = - \frac{1}{2b} \lg \left( 1 - \frac{2b}{v} \right) = v \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \frac{4}{3} \frac{b^2}{v^2} + \dots \right\} \dots (47, e)$$

и

$$\frac{1}{v-b} - v \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \dots \right\} \dots \dots \dots (47, f)$$

Таким образом, формула Planck'a весьма немного отлична от формулы Van-der-Waals'a, даже если принять во внимание члены второго

порядка. Дальнейшее исследование связи между обычным и каноническим уравнениями состояния опубликовал Wassmuth (1909).

§ 5. Критическая температура и критическое состояние. Нам по необходимости уже много раз приходилось говорить о критической температуре, которую будем обозначать буквою  $\vartheta$ . Впервые мы на нее указали еще в т. I и многократно о ней упоминали в этом томе. Мы определяли ее тем, что при всякой температуре  $t > \vartheta$  вещество может находиться только в газообразном состоянии, из которого оно ни при каких давлениях не переходит в состояние жидкое. Теперь мы ближе познакомимся с относящимися сюда опытными и теоретическими исследованиями.

Когда  $t < \vartheta$ , то при изотермическом сжатии получается при некотором давлении  $p = P$  об'ем  $v = \sigma$ , т. е. насыщенный пар. При дальнейшем уменьшении об'ема давление  $P$  остается постоянным и в то же время часть вещества переходит в жидкое состояние. Когда об'ем дойдет до  $v = s$ , мы имеем только жидкость. Чем выше  $t$ , тем больше давление  $P$  и тем меньше об'ем  $\sigma$  насыщенного пара; об'ем же  $s$  увеличивается с увеличением  $t$ , несмотря на увеличение давления. Отсюда следует, что с повышением  $t$  уменьшается разность  $\sigma - s$ , т. е. та прямолинейная часть физической изотермы, напр. вида  $p = f(v)$ , которая соответствует постепенному переходу всей массы вещества из парообразного состояния в жидкое. Когда  $t$  приближается к  $\vartheta$ , разность  $\sigma - s$  стремится к нулю, т. е. об'емы  $\sigma$  и  $s$  стремятся к общему предельному значению, которое обозначим через  $v_c$ ; в то же время давление  $P$  стремится к некоторому определенному значению, которое обозначим через  $p_c$ . Это показывает, что на изотерме  $p = f(v)$ , которая относится к значению  $T_4 = \vartheta + 273$ , существует особая точка, координаты которой  $v = v_c$  и  $p = p_c$ ; она соответствует такому состоянию вещества, в котором жидкое и парообразное состояния как бы сливаются, об'емы  $\sigma$  и  $s$  делаются тождественными. При малом понижении температуры уже делаются возможными и парообразное и жидкое состояния. Особое состояние, определяемое величинами  $t = \vartheta$ ,  $v = v_c$ ,  $p = p_c$ , называется критическим состоянием вещества;  $v_c$  называется критическим об'емом,  $p_c$  — критическим давлением. Весьма важно заметить, что когда вещество находится при критической температуре  $\vartheta$ , то это еще вовсе не значит, что оно находится в критическом состоянии, которое характеризуется еще вполне определенным об'емом  $v_c$  и соответствующим температуре  $\vartheta$  и об'ему  $v_c$  давлением  $p_c$ . Из предыдущего ясно, что критическое давление  $p_c$  есть наибольшее давление, при котором может находиться насыщенный пар.

Обращаемся к истории открытия критического состояния.

Первые сюда относящиеся исследования принадлежат Cagniard de la Tour'у (1822). Он нагревал жидкости в запаянных стеклянных трубках, при чем сначала жидкость наполняла половину трубки, а другая половина содержала только пары той же жидкости. Он заметил, что при некоторой температуре  $t$  жидкость исчезала, превращаясь целиком в пар. Чтобы определить давление  $p$  пара в этот момент, он пользовался прибором, изображенным на рис. 187. Трубка  $AB$  содержала испытуемую

жидкость, трубка  $BCD$  и часть трубки  $DE$  наполнены ртутью, над которой находится воздух, так что трубка  $DE$ , закрытая сверху, служила манометром. Нагревая весь прибор, он мог определить температуру  $t$  и давление  $p$ ; для эфира он нашел  $t = 175^\circ$ ,  $p = 38$  атм., для сероуглерода  $t = 254^\circ$ ,  $p = 71$  атм., для алкоголя  $t = 248^\circ$ ,  $p = 119$  атм., и для воды  $t = 362^\circ$ . Подобные же наблюдения производил Drion (1859) для хлористого этила  $C_2H_5Cl$  ( $t = 148^\circ$ ), сернистого ангидрида  $SO_2$  ( $t = 157^\circ$ ) и эфира  $C_4H_{10}O$

Рис. 187.

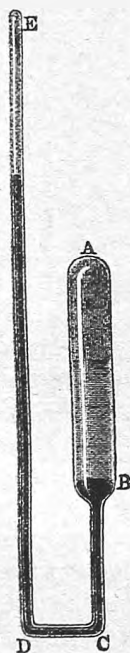
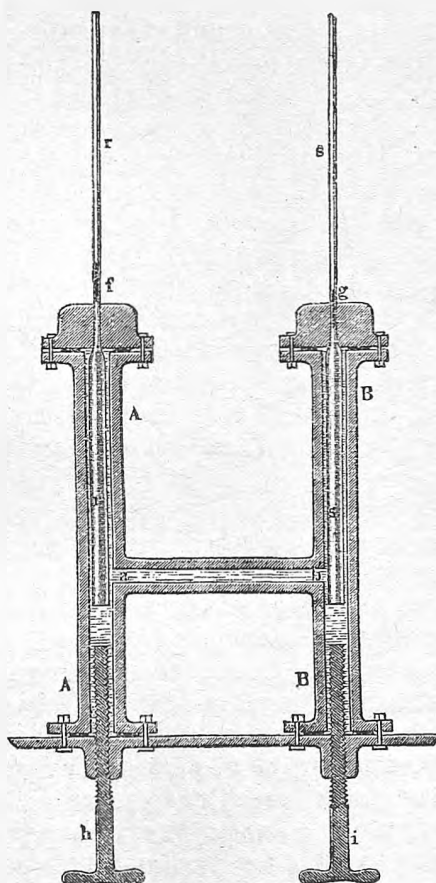


Рис. 188.

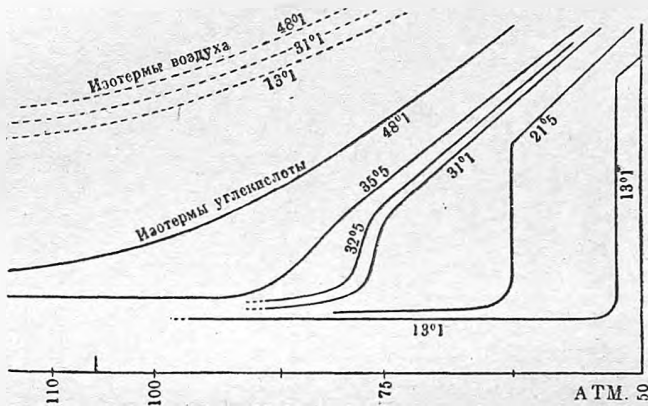


( $t = 190^\circ,5$ ). Еще раньше Thilorier показал, что жидкая  $CO_2$  расширяется при нагревании от  $0^\circ$  до  $30^\circ$  в четыре раза сильнее, чем в тех же пределах температур расширяются газы. Первые, указавшие на важное значение опытов Cagniard de la Tour'a, были Faraday (1848) и Д. И. Менделеев (1860), назвавший температуру, при которой исчезала жидкость, абсолютную температурю кипения.

Истинный смысл явления, открытого Cagniard de la Tour'ом, был выяснен знаменитыми опытами Andrews'a (1869) над угольным

ангидридом. Прибор, которым пользовался Andrews, изображен на рис. 188. Он состоял из двух толстостенных медных труб  $AA$  и  $BB$ , соединенных трубкою  $ab$ ; все три трубки наполнены водою. В них вставлены стеклянные, сверху закрытые, внизу расширяющиеся трубки  $rr$  и  $ss$ ; трубка  $rr$  содержала в верхней части испытуемый газ, трубка  $ss$  — воздух. Ртутные столбики  $f$  и  $g$  отделяли газы от воды. Винты  $h$  и  $i$  служили для сжимания воды, которая при этом поднималась по трубкам  $r$  и  $s$ . Трубка  $s$  служила манометром для определения того общего давления, которое устанавливалось внутри прибора. Трубки  $r$  и  $s$  были тщательно прокалиброваны, так что объем  $v$ , занимаемый веществом в трубке  $s$ , мог быть всегда определен с точностью. Нагревая весь прибор до определенной температуры  $t$ , которая удерживалась неизменной, Andrews

Рис. 189.



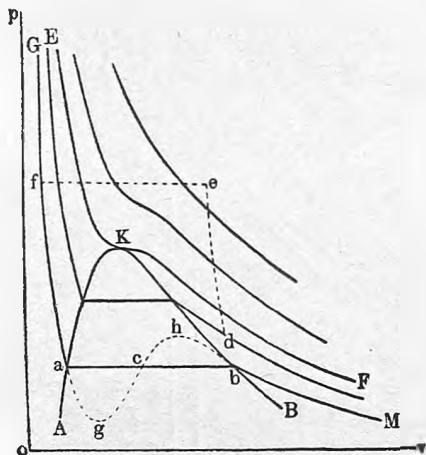
постепенно изменял давление  $p$ , при чем изменялся и объем  $v$  вещества в трубке  $s$ . Определяя величины  $p$  и  $v$ , Andrews мог построить изотермы, соответствующие различным температурам  $t$ , а именно  $t = 13^{\circ},1$ ,  $21^{\circ},5$ ,  $31^{\circ},1$ ,  $32^{\circ},5$ ,  $35^{\circ},5$  и  $48^{\circ},1$ . Полученные Andrews'ом изотермы для  $CO_2$  изображены на рис. 189, на котором пунктиром обозначены также изотермы воздуха (равносторонние гиперболы). Изотерма  $48^{\circ},1$  для  $CO_2$  по общему характеру напоминает изотермы воздуха. С уменьшением  $t$  меняется характер изотерм; при  $t = 13^{\circ},1$  и  $t = 21^{\circ},5$  изотермы содержат прямолинейные отрезки, соответствующие, как уже сказано выше (стр. 628 и 631), периоду постепенного перехода вещества из парообразного состояния в жидкое. Прямолинейная часть уменьшается по мере увеличения  $t$ ; на изотерме  $31^{\circ},1$  она, повидимому, уже исчезла. Andrews нашел, что она исчезает на изотерме  $30^{\circ},92$ , каковую температуру  $\vartheta$  он и назвал критической. Точка на этой изотерме, к которой при повышении  $t$  стремятся концы прямолинейных частей изотерм, определяет критическое давление  $p_c$  и объем  $v_c$  и вообще критическое состояние вещества. Критическая температура может служить для формулировки отличия между газом и паром. Если температура  $t$  вещества выше критической  $\theta$ , то его можно назвать



газом (ни при каком давлении не превращающимся в жидкость); если она ниже  $\vartheta$  — паром.

На рис. 190 вновь изображены изотермы Andrews'a; линия  $EKF$  соответствует критической температуре  $\vartheta$ ; при  $t < \vartheta$  мы имеем изотермы вида  $GabM$ , прямолинейная часть  $ab$  которых соответствует переходу из жидкого состояния в парообразное, и обратно. Через концы прямолинейных частей проведена кривая  $AKB$ ; ветвь  $AK$  соответствует объемам  $s$  жидкости, ветвь  $KB$  — объемам  $\sigma$  насыщенного пара. Кривые  $AKB$  и  $EKF$  имеют в точке  $K$  общую касательную, которая, как предел хорд  $ab$ , должна быть параллельна оси абсцисс. Отсюда следует, что координаты  $\vartheta$ ,  $v = v_c$  и  $p = p_c$  точки  $K$ , соответствующей критическому состоянию, должны удовлетворять уравнениям

Рис. 190.



$$f(p, v, t) = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0. \quad (48)$$

где  $f(p, v, t)$  уравнение состояния вещества. Кроме того, мы должны иметь в точке  $K$

$$\sigma - s = 0 \dots (48, a)$$

Весьма важно заметить, что уже для температуры  $t$ , которая немного меньше  $\vartheta$ , так что  $\vartheta - t$  малая величина,

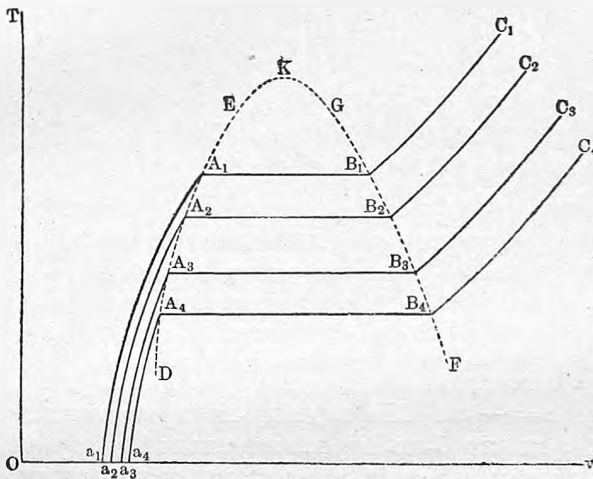
получается значительная разность между  $\sigma$  и  $s$ . Для  $CO_2$  можно положить  $\vartheta = 31^\circ$ . При  $t = 30^\circ$  имеем  $s = 0,003714$ ,  $\sigma = 0,005513$ ; отсюда  $\sigma : s = 1,485$ , т. е.  $\sigma$  почти в полтора раза больше  $s$ . На это обстоятельство указал Н. Г. Столетов и мы к нему возвратимся ниже.

Учение Andrews'a о критическом состоянии показывает, что между газообразным и жидким состояниями вещества нет резкой границы, так как от одного состояния можно перейти к другому таким образом, что вся масса вещества все время остается однородною, и все же в начале несомненно будет газообразной, а в конце столь же несомненно жидкой. Мы можем произвести такой непрерывный переход от газообразного состояния в жидкое, если мы заставим газ пройти ряд состояний, изображаемых кривой, начало и конец которой находятся, напр., в точках  $d$  и  $f$ , и которая сверху обходит точку  $K$ , совершенно минуя часть плоскости, ограниченную кривой  $AKB$ , т. е. ту часть, точки которой соответствуют неоднородному состоянию вещества. Несомненно однородный газ или пар (в  $d$ ) нагреваем при постоянном объеме до температуры, которая выше  $\vartheta$  (прямая  $de$ ), и затем охлаждаем его при постоянном давлении до тех пор, пока его объем сделается меньше критического объема  $v_c$  (прямая  $ef$ ); в конце (точка  $f$ ) мы имеем несомненно однородную жидкость. Никакими наблюдениями нельзя при этом заметить момента перехода вещества из одного состояния в другое. Таким образом исчезает

возможность провести границу между жидким состоянием и газообразным. Thiesen предлагает, поэтому, считать вещество находящимся в жидком или в газообразном состоянии смотря по тому, будет ли его плотность больше или меньше плотности в критическом состоянии. При таком определении, однако, уже нельзя сказать, что газ не может быть ожижен при температуре, которая выше критической. Углекислый газ при  $35^{\circ}$  и давлении в 3000 атм. следовало бы уже считать жидким. Прямая, проходящая через  $K$  (рис. 190) параллельно оси ординат по направлению вверх, отделяла бы жидкое состояние (слева), от газообразного (справа), что крайне неудобно.

Если за независимые переменные принять об'ем  $v$  и температуру  $T$ , то кривые постоянного давления (изописеты) будут иметь вид  $C_1B_1A_1a_1$ ,

Рис. 191.



$C_2B_2A_2a_2$  и т. д. (рис. 191). Ветви  $C_1B_1, C_2B_2$  и т. д. соответствуют пару, изотермы-изописеты  $B_1A_1, B_2A_2$  и т. д. — смеси пара и жидкости, наконец ветви  $A_1a_1, A_2a_2$  и т. д. — жидкости. Две пограничные кривые  $DE$  и  $FG$  сходятся в одной точке  $K$ , ордината которой равна критической температуре  $\theta$ , а абсцисса — критическому об'ему  $v_c$ ; изописета  $p = p_c$  имеет в  $K$  общую с пограничной кривой касательную, параллельную оси абсцисс.

Мы определили критическое состояние теоретическими условиями (46) и (47). М. П. Авенариус (1870) исходит из других теоретических соображений, полагая, что при критической температуре внутренняя скрытая теплота испарения  $q$ , должна равняться нулю. К этому результату легко приводит и условие (47) на основании выражения

$$q = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}$$

для всей скрытой теплоты испарения;  $\sigma - s = 0$  дает

$$q = 0.$$

При критической температуре  $\vartheta$  скрытая теплота испарения равна нулю. На внешнюю работу тратится при испарении теплота  $q_c = Ap(\sigma - s) = 0$  (стр. 517); но  $q_i = q - q_c$ ; отсюда следует, что при критической температуре  $q = q_c = q_i = 0$ . Этот результат теории был подтвержден Mathias'ом (1890), измерявшим скрытую теплоту испарения  $q$  жидких  $CO_2$  и  $N_2O$  в водяном калориметре, температура которого удерживалась постоянною постепенным прибавлением к ней серной кислоты, при чем выделялось количество теплоты, предварительно тщательно измеренное. Вот некоторые из его чисел для  $CO_2$ :

$t = 0^\circ$	$7^\circ,25$	$13^\circ,69$	$16^\circ,45$	$22^\circ,4$	$28^\circ,13$	$30^\circ,59$	$30^\circ,82$
$q = 56,25$	$50,26$	$42,02$	$39,92$	$31,80$	$19,35$	$7,26$	$3,72$

Mathias дает эмпирическую формулу для  $CO_2$

$$q^2 = 118,485 (31 - t) - 0,4707 (31 - t)^2,$$

которая при  $t = \vartheta = 31^\circ$  дает  $q = 0$ .

Mathias находит, что кривая  $q = f(t)$  встречает ось абсцисс при  $t = \vartheta$  под прямым углом, т. е., что при  $t = \vartheta$  мы имеем  $\frac{dq}{dt} = \infty$ . Ваккер (1897) показал, что такой результат предсказывается теорией.

Заметим, что Mathias исследовал также теплоемкости  $C$  и  $c$  жидкости и насыщенного пара при температурах, близких к критической  $\vartheta$ . Он находит для  $SO_2$ , что вблизи  $t = \vartheta$  теплоемкость  $C$  жидкости растет с температурой, при чем она при  $t = \vartheta$  повидимому стремится к пределу  $C = +\infty$ . Для теплоемкости  $c$  насыщенного пара (стр. 598) он получает вблизи  $t = \vartheta$  отрицательные числа, которые при  $t = \vartheta$  повидимому стремятся к пределу  $c = -\infty$ . Мы видели что при температурах, далеких от критических,  $c$  может быть и положительной и отрицательной величиной, которая, однако, растет с повышением температуры. Результат, найденный Mathias'ом, показывает, что для  $c$  должно при некоторой температуре существовать максимальное значение. Для  $SO_2$  теплоемкость  $c < 0$  при низких температурах; при  $116^\circ$  она равна нулю, выше делается положительной, достигает максимума, затем уменьшается, при  $132^\circ,5$  опять делается равною нулю и при  $\vartheta = 156^\circ$  стремится к  $-\infty$ .

Мы сперва определили критическую температуру  $\vartheta$  условием  $\sigma - s = 0$ , а затем условием  $q = 0$ . На третий способ определения указал еще в 1835 г. Frankenheim, а затем вновь Д. И. Менделеев. Когда Frankenheim открыл, что поднятие жидкости в капиллярных трубках, а след., и капиллярная постоянная  $a^2$  уменьшаются с температурою, он высказал мысль, что вероятно существует такая температура, при которой  $a^2 = 0$ , и что при этой температуре жидкость, как таковая, должна перестать существовать, подобно тому, как это наблюдал Cagniard de la Tour. Менделеев первый определенно высказал мысль, что при критической температуре  $\vartheta$  капиллярная постоянная  $a^2 = 0$ . Это вполне подтверждается, напр., для серного эфира, для которого Brunner нашел  $a^2 = 5,3536$

— 0,028102  $t$ . При  $t = 190^{\circ},5$  имеем  $a^2 = 0$ ; эта температура весьма близка к критической температуре  $\vartheta = 190^{\circ},0$ , найденной Зайончевским. Wolf и Dion убедились на опыте, что около этой температуры высота поднятия эфира в капиллярной трубке делается равною нулю. Ostwald указывает еще на 7 жидкостей, для которых замечается подобное же согласие между вычисленным и наблюдаемым  $\vartheta$ . Verschaffelt исследовал поднятие  $h$  у жидких  $CO_2$  и  $N_2O$  в капиллярных трубках; для  $CO_2$  получается  $h = 0$  около критической температуры (31°).

В учении о жидкостях (т. I) мы познакомились с формулой Ramsay и Schields'a

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}} = k(\tau - d).$$

Здесь  $\alpha$  — поверхностное натяжение в динах на см.,  $M$  — молекулярный вес,  $\tau = \vartheta - t$ ,  $v$  — удельный об'ем,  $k$  — постоянная, при чем для большинства жидкостей  $k = 2,12$ ,  $d$  близко к 6. Для некоторых веществ  $k$  оказывается аномально малым, напр., для ацетона  $k = 1,818$ , для пропионовой кислоты  $k = 1,44$ ; также для  $HJ$ ,  $HBr$ ,  $H_2S$ ,  $H_2P$  и  $HCl$ . Вышеприведенное уравнение можно написать в виде

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}} = k(\vartheta - t - 6) \dots \dots \dots (48, b)$$

Если для двух температур  $t$  известны значения  $\alpha$  и  $v$ , то уравнение (48, b) дает величину  $k$  и критическую температуру  $\vartheta$ . Формула (48, b) пригодна лишь для неассоциированных жидкостей, молекулы которых соответствует простым, не кратным, химическим формулам. Для ассоциированной жидкости, какова, например, вода, молекула которой не есть  $H_2O$ , но  $(H_2O)_n$ , формула (48, b) не пригодна, т. е.  $k$  не является для нее постоянной и  $\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}}$  не представляет собою линейной функции температуры. Для таких жидкостей Livingston и Morgan (1909) дают формулу

$$\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}} = A + Bt + Ct^2 \dots \dots \dots (48, c)$$

Здесь  $A$  равняется значению  $\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}}$  при  $t = 0^{\circ}$ . Из (48, b) следует, что

$$\frac{\partial [\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}}]}{\partial t} = -k = \text{Const.};$$

из (48, c) следует, что

$$\frac{\partial [\alpha (Mv)^{\frac{2}{3}}]}{\partial t} = B + 2Ct \dots \dots \dots (48, d)$$

представляет собою линейную функцию  $t$ . Если постоянные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  определены эмпирически, то  $\vartheta$  может быть вычислена из соотношения

$$A + Bt + Ct^2 = 0 \dots \dots \dots (48, e)$$

в котором положено  $t = \vartheta - 6$ . Livingston и Morgan полагают, что при температуре  $t = -(\vartheta - 6)$

$$B + 2Ct = 0 \dots \dots \dots (48, f)$$

Значение  $\vartheta$ , получаемое, как среднее, из (48,e) и (48,f), должно наиболее приближаться к действительному. Это хорошо подтвердилось для ряда жидкостей. Для метилового алкоголя  $A = 282,66$ ,  $B = -0,7726$ ,  $C = -0,0016864$ . Формула (48,c) дает  $\vartheta = 246,1^\circ$ , формула (48,f) дает  $\vartheta = 235,1^\circ$ . Среднее дает  $\vartheta = 240,6^\circ$ , опыты же дают  $\vartheta = 240^\circ$ . Если измерения производятся при температурах, не слишком низких по сравнению с  $\vartheta$ , то (48,f) должно давать удовлетворительные результаты. Так, например, для воды (48,f) дает  $\vartheta = 361^\circ$ , тогда как непосредственные опыты для  $\vartheta$  дали значения  $358,1^\circ$ ,  $364,3^\circ$  и  $364^\circ$ .

Сравнивая то, что в § 4 и § 5 было сказано об уравнениях Van-der-Waals'a и Clausius'a, с тем, что здесь было изложено об опытах Andrews'a и о критическом состоянии вещества, в особенности сравнивая рис. 185, стр. 627 и рис. 190, стр. 640, мы видим, что теоретические изотермы Van-der-Waals'a и Clausius'a по виду вполне совпадают с физическими изотермами Andrews'a, когда  $t$  больше температуры  $\vartheta$ , или равно ей. При  $t < \vartheta$  теоретические изотермы отличаются от физических в той части, которая ограничена кривою  $AKB$  (рис. 190); здесь физические изотермы прямолинейны, теоретические имеют форму, показанную на рис. 190 пунктиром  $agchb$ . На стр. 628 было сказано, что  $J. Thomson$  еще до Van-der-Waals'a указал, что непрерывный изотермический переход пара в жидкость, если бы он был осуществим, происходил бы именно по кривой вида  $bhcdh$ . Кривая  $EKF$  на рис. 185 соответствует критической температуре, а точка  $K$  критическому состоянию, ибо мы определили координаты этой точки (см. стр. 627) тем, что три корня  $v_1$ ,  $v_2$  и  $v_3$  уравнения  $v = f(p)$  должны сделаться равными, между собою, или, иначе, мы определили (стр. 628) величины  $\vartheta$ ,  $v_c$  и  $p_c$ , решая три уравнения  $f(p, v, t) = 0$ ,  $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ ,  $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ . Но как раз этими же условиями определяются критические температура  $\vartheta$ , объем  $v_c$  и давление  $p_c$ .

Из сказанного следует, что величины (13) стр. 627 и (19) стр. 631 определяют критическое состояние вещества, и мы видим, что если принять уравнение Van-der-Waals'a

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \dots \quad (49)$$

то

$$T_c = 273 + \vartheta = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}, \quad v_c = 3b, \quad p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad \dots \quad (49, a)$$

Вместо первой формулы имеем также, см. (13,a) стр. 628,

$$1 + \alpha\vartheta = \frac{8a}{2 \cdot b(1 + \alpha)(1 - b)} \quad \dots \quad (49, b)$$

Пользуясь этими формулами, Guye и Friderich вычислили  $a$  и  $b$  для 83 веществ, о чем уже было сказано на стр. 625.

Если же принять первое уравнение Clausius'a

$$\left[p + \frac{a}{T(v+c)^2}\right](v-b) = RT \quad \dots \quad (50)$$

то

$$T_c = 273 + \vartheta = \sqrt{\frac{8}{27} \frac{a}{R(b+c)}}, \quad v_c = 3b + 2c, \quad p_c = \sqrt{\frac{1}{216} \frac{aR}{(b+c)^3}} \quad (51)$$

Формулы (49) и (51) могут служить для вычисления критических величин, если уравнение состояния известно, т. е. если величины  $a$ ,  $b$ ,  $R$  или  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $R$  найдены.

Выражая  $p$  в атмосферах и принимая  $v = 1$  при  $0^\circ$  и  $p = 1$  атм., Van-der-Waals нашел для  $CO_2$  постоянные  $a = 0,00874$  и  $b = 0,0023$ . Эти числа дают на основании формул (49):  $\vartheta = 32^\circ,5$ ,  $v_c = 0,0069$  и  $p_c = 61$  атм., между тем как Andrews наблюдал  $\vartheta = 30^\circ,9$ ,  $v_c = 0,0066$  и  $p_c = 70$  атм. Если вспомнить, что Van-der-Waals определил постоянные  $a$  и  $b$ , основываясь на наблюдениях сжимаемости  $CO_2$ , то нельзя не признать такое совпадение весьма удовлетворительным и замечательным. На стр. 628 было сказано, что величина  $b$  может быть определена из наблюдений критического состояния вещества. Действительно, формулы (49) дают возможность вычислить  $a$  и  $b$  если известна критическая температура  $\vartheta$  и критическое давление  $p_c$ . Сам Van-der-Waals воспользовался определениями величин  $\vartheta$  и  $p_c$ , Jansen'ом для  $N_2O$  и своими собственными определениями  $\vartheta$  и  $p_c$  для  $C_2H_4$ , чтобы вычислить постоянные  $a$  и  $b$  для этих двух веществ.

Исходя из уравнения Clausius'a, мы также можем на основании формул (51) вычислить критические величины  $\vartheta$ ,  $v_c$  и  $p_c$ . Принимая для  $R$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , числовые величины, приведенные на стр. 632 (третья группа), получаем для  $CO_2$  критические величины:  $\vartheta = 30^\circ,996$ ,  $v_c = 0,004483$ ,  $p_c = 77,001$ .

Из формул (49) вытекает интересное следствие, как показал Guye. Выражение для  $\vartheta$  можно приближенно написать в виде  $1 + a\vartheta = \frac{8a}{27b}$ ; далее, мы имеем  $p_c v_c = \frac{a}{9b}$ . Отсюда  $p_c v_c = \frac{3}{8} (1 + a\vartheta)$ . Если бы вещество до критической температуры  $\vartheta$  обладало свойствами идеального газа, то его объем  $v_1$  и давление  $p_1$  удовлетворяли бы равенству  $p_1 v_1 = 1 + a\vartheta$ . Отсюда следует  $p_c v_c = \frac{3}{8} p_1 v_1$ , т. е. при критической температуре  $\vartheta$  вещество занимает  $\frac{3}{8}$  объема, которое оно заняло бы, следуя до этой температуры законам Бойля и Гей-Люссака, или его плотность  $\Delta$  в  $k = 2,67$  раза больше теоретической  $\delta$ . Heilborn, исходя из теории О. Е. Meyer'a (стр. 632), находит  $\Delta = \frac{8}{3} \sqrt{2} \delta = 3,77 \delta$ , что более согласуется с определениями S. Young'a плотностей  $\Delta$ ; это дает  $k = 3,77$ .

Van Laar (1904) для водорода нашел  $k$  равным 2,69. Для некоторых веществ  $k$  оказывается аномально большим, как мы указывали выше (Young и Thomas). Guye (1891) дал эмпирическую формулу

$$k = h(1 + gT_c) \quad (52)$$

где  $h$  и  $g$  постоянны,  $T_c$  абсолютная критическая температура.

Для идеального газа из  $p v = R T$  при  $v = \text{Const.}$  получается

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v}.$$

Dieterici (1903) вывел из наблюдений, что при критической температуре

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_c = \frac{2R}{v_c} \dots \dots \dots (52, a)$$

т. е. имеет удвоенное значение. Он обозначает, далее, через  $E$  отдачу испарения (efficiency по Maxwell'у), т. е. величину

$$\frac{e_c}{e} = \frac{p(\sigma - s)}{T(\sigma - s)} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p}{T} \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (52, b)$$

см. гл. XI, § 5 формулы (25, c) и (36, a). Dieterici показал, что для нормальных веществ при критической температуре получается

$$E_c = \frac{1}{7,4} \dots \dots \dots (52, c)$$

Формула Van-der-Waals'a дает в (52, a) множитель  $\frac{3}{2}$  вместо 2 и для  $E_c$  вместо (52, c) величину  $\frac{1}{4}$ . Van-Laar находит для водорода  $E_c = \frac{1}{4,27}$ .

Обозначим через  $v_1$  и  $v_2$  удельные объемы жидкости и насыщенного пара при температуре  $T$ , близкой к  $T_c$ . В этом случае по Van-der-Waals'у

$$v_2 - v_1 = m v_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}},$$

где  $m$  универсальная постоянная. При  $T = T_c$  имеем, очевидно,  $v_1 = v_2 = v_c$ . Verschaffelt вводит плотности  $\rho_1$  и  $\rho_2$  жидкости и пара и находит для них

$$\rho_1 - \rho_2 = m \rho_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0,367}.$$

Гольдгаммер (1910) пишет

$$\rho_1 - \rho_2 = m \rho_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{3}} \dots \dots \dots (52, d)$$

Cailletet и Mathias дали формулу

$$\rho_1 + \rho_2 - 2 \rho_c = n \rho_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \dots \dots \dots (52, e)$$

Исключая  $T$  из двух последних формул, Гольдгаммер получает

$$\frac{(\rho_1 - \rho_2)^3}{\rho_1 + \rho_2 - 2 \rho_c} = b \rho_c^3,$$

где  $b = \frac{m^3}{n}$ . Сравнивая эту формулу с результатами исследования 12-ти веществ, он находит  $b = 27$ . Далее, он вводит обозначение  $\rho_1 - \rho_2 = \sigma$ . При двух температурах  $T_1$  и  $T_2$ , для которых  $\sigma$  равно  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , получается

$$T_c = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^3 - 1} \dots \dots \dots (52, f)$$

Эта формула дает возможность вычислить  $T_c$ . Формулы (52,e) и (52,f) очень хорошо согласуются с наблюдениями. Пусть  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  поверхностные натяжения при  $T_1^0$  и  $T_2^0$ . Тогда получается

$$T_c = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{0,8} - 1} \dots \dots \dots (52, g)$$

И эта формула дает верные  $T_c$ , если  $T_1$  и  $T_2$  не далеки от  $T_c$ . Для поверхностного натяжения  $\alpha$  Гольдгаммер находит формулу

$$\alpha = A \left(\frac{\rho_c}{M}\right)^{\frac{2}{3}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{5}{4}} \cdot T_c \dots \dots \dots (52, h)$$

Обращаемся еще раз к теоретической изотерме  $agchb$ , рис. 190, стр. 640. Л. Богаевский предложил, что физическая изотерма  $abc$  пересекает кривую  $agchb$  в той точке  $c$ , в которой эта кривая имеет перегиб.

Большой интерес представляет вопрос об осуществлении хотя бы части кривой  $agchb$ . Часть кривой  $ag$  получается легко, ибо перегретая жидкость, давление которой меньше давления насыщенного пара при той же температуре, находится в состоянии, соответствующем точкам ветви  $ag$ . На стр. 510 были упомянуты относящиеся сюда наблюдения Doppu, Dufo ur'a и др. Часть  $bh$  изотермы соответствует пересыщенному пару. Многие опыты указывают, что состояние пересыщения действительно возможно. R. Helmholtz (сын) показал, что воздух, лишенный пыли и насыщенный парами воды, при внезапном расширении охлаждается, при чем пары не осаждаются, переходя в состояние пересыщенное. Aitken указал на роль, которую подобные явления могут играть в природе, напр., при образовании ливней, гроз и т. д. Исследования Wuellner'a и Grotgian'a, Ramsay и Young'a, Battelli и др. также указывают на возможность пересыщенного состояния паров. Часть  $gch$  теоретической изотермы, соответствующая неустойчивым состояниям вещества, вряд ли окажется осуществимой. Попытка выяснить возможный характер вещества на части  $gch$  изотермы была сделана Preston'ом; но мы на ней не останавливаемся.

§ 6. Экспериментальное исследование критического состояния вещества. Для определения критической температуры  $\vartheta$  существуют четыре способа, которые мы прежде всего и рассмотрим.

1. Способ изучения изотерм (способ Andrews'a). При постоянной температуре  $t$  определяется ряд сопряженных величин  $p$  и  $v$ , на основании которых может быть начерчена изотерма. Та из этих изотерм, в которой прямолинейная часть как раз исчезает, и соответствует искомой температуре  $t = \vartheta$ . Этот способ применяли, кроме Andrews'a, Ramsay и Young, Young, Battelli и Amagat.

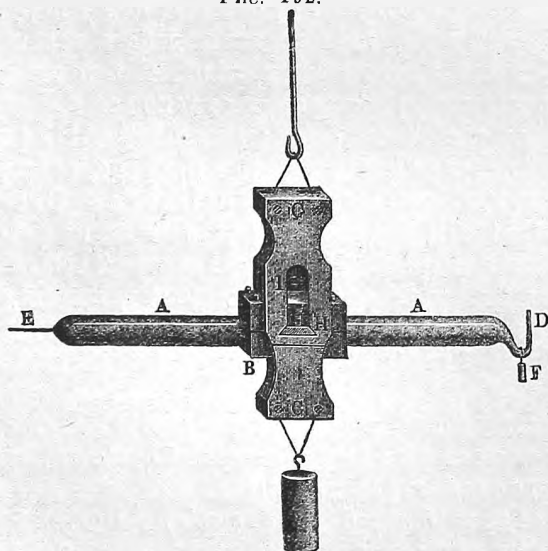
2. Способ оптический (способ Cagniard de la Tour'a). Испытуемая жидкость помещается внутри стеклянной трубки, закрытой с обеих сторон; свободная от жидкости часть трубки наполнена парами



той же жидкости и не должна содержать заметных следов воздуха, или иного постороннего вещества; длина трубки обыкновенно 30—40 мм., внутренний диаметр около 3 мм., толщина стенок около 0,7 мм. Трубка помещается в воздушную ванну, т. е. внутри металлического ящика с двойными или тройными стенками, температуру которого можно медленно повышать или понижать. Особый термометр дает возможность следить за температурой; ящик снабжен стеклянными окошечками для наблюдения трубочки издали при помощи зрительной трубы. Жидкость ограничена сверху ясно видимым мениском. Когда температура  $t$  медленно растет, то жидкость сперва расширяется; при некоторой температуре  $t = t_1$  мениск исчезает и вся трубка представляется наполненной однородным веществом, паром. При понижении затем температуры наблюдаются в трубке сперва полосы, затем туман, в котором, по видимому, происходят весьма бурные явления, и, наконец, появляется в нижней части трубки жидкий столб, ограниченный сверху явственно заметным мениском. Пусть  $t_2$  температура появления мениска или первых признаков разнородности веществ. Допускают, что  $\vartheta = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ ; насколько это верно, увидим ниже.

Оптический способ основан на тех представлениях о сущности критических явлений, которые

Рис. 192.



были приведены выше; они заставляют нас думать, что в момент исчезновения мениска вся трубка наполнена веществом однородным, обладающим везде одинаковой плотностью. Совершенно другой взгляд развивали de Heen, кн. Голицын, Traube, Hein, Teichner и др., полагающие, что после исчезновения мениска вещество еще не сделалось однородным. Эти работы вызвали большой ряд полемических статей (до 1914 г.), разбор которых мы здесь заняться не можем.

### 3. Способ Надеждина.

Безвременно умерший талантливый ученый Надеждин пользовался прибором, изображенным на рис. 192 и названным им дифференциальным дензиметром. Определение температуры  $\vartheta$  при помощи этого прибора основано на том, что при этой температуре плотности жидкости и пара делаются одинаковыми, т. е. трубка оказывается наполненной однородным веществом. Прибор состоит из трубки  $A A$  (рис. 192), вставленной в оправу  $B$ ; эта оправка снабжена трехгранною

осью, на которой она, подобно коромыслу весов, качается внутри металлического подвеса  $CC$ . Пустая трубка устанавливается горизонтально при помощи гирьки  $F$ . Когда часть трубки наполнена жидкостью, а остальная часть насыщенным паром, трубка принимает наклонное положение. Весь прибор помещается в воздушную ванну; когда температура последней делается равной  $\vartheta$ , трубка вновь устанавливается горизонтально. Преимущество этого остроумного способа заключается в том, что он приложим к случаям, когда испытуемое вещество сильно окрашено ( $Br$ ,  $J$ ), так что трудно видеть мениск, или когда это вещество действует на стекло (вода).

4. Способ Cailletet и Colardeau. Поместим в сосуде, имеющем объем  $v$ , весовое количество  $P$  жидкости, занимающей часть этого объема, причем другая часть содержит только пары этой жидкости, и станем постепенно повышать температуру сосуда, определяя давление  $p$  в зависимости от  $t$  при постоянном объеме  $v$ . Станем менять количество  $P$  жидкости, которое, однако, всегда должно быть больше того количества вещества, которое наполняет объем  $v$  при критической температуре  $\vartheta$ ; иначе говоря, объем  $v$  должен быть меньше критического объема  $Pv_c$  взятого количества жидкости. Пока  $t < \vartheta$ , мы имеем в нашем сосуде жидкость и насыщенный пар, давление  $p$  которого не зависит от количества  $P$  жидкости. Если на координатных осях  $p$  и  $t$  чертить кривые  $p = f(t)$  для различных  $P$ , то все эти кривые должны совпадать, пока  $t < \vartheta$ . При температуре  $\vartheta$  вся жидкость превращается в пар; при  $t > \vartheta$  мы имеем ненасыщенный пар, или газ, давление  $p$  которого, очевидно, должно зависеть от количества вещества, находящегося при температуре  $t$  в объеме  $v$ . Отсюда следует, что кривые  $p = f(t)$ , соответствующие различными  $P$ , и совпадающие до  $t = \vartheta$ , должны при  $t > \vartheta$  веерообразно расходиться. Чем больше  $P$ , тем больше для данного  $t$  и давление  $p$ . Абсцисса точки, в которой начинается расхождение кривых, и есть искомая критическая температура  $\vartheta$ , а ордината — критическое давление  $p_c$ . Как видно, этот способ чрезвычайно напоминает способ Fairbairn'a и Tate'a для определения плотности насыщенного пара (стр. 590). Вся разница в том, что в опытах Fairbairn'a и Tate'a объем  $v$  был гораздо больше объема  $Pv_c$ , так что вся жидкость успевала испариться при температуре  $t < \vartheta$ .

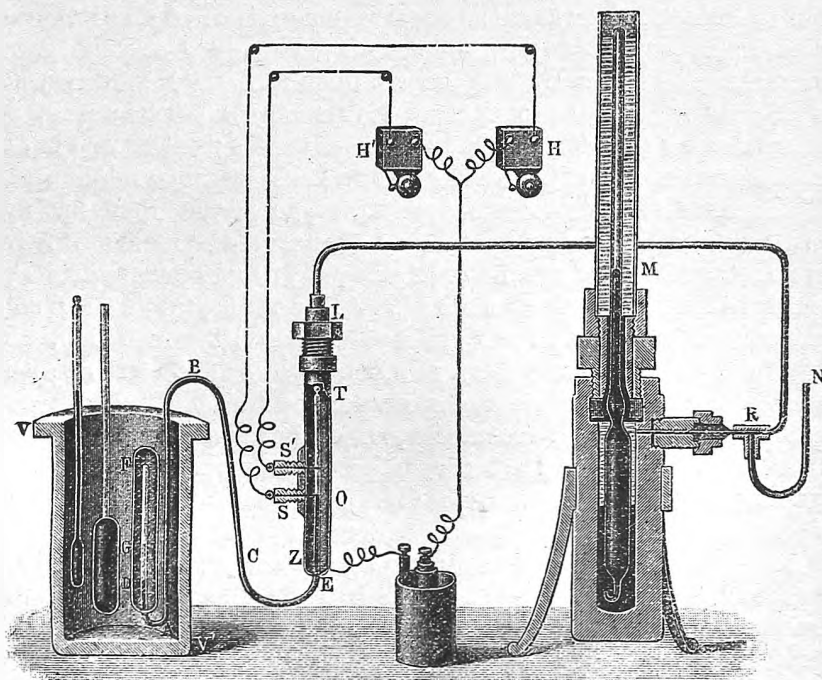
Этим способом Cailletet и Colardeau определили критические величины воды ( $\vartheta = 365^\circ$ ,  $\pi = 200,5$  атм.). Grimaldi исследовал тем же способом  $CO_2$ , но получил неудовлетворительные результаты.

Прибор Cailletet и Colardeau изображен на рис. 193. Испытуемая жидкость находится в металлическом сосуде  $FD$ , помещенном в сосуде  $VV'$ , и соединенном трубкой  $ABCE$  с трубкой  $EL$ . Часть  $DABCEO$  наполнена ртутью, над которой находится вода, заполняющая также трубку  $LR$ , соединенную с водородным манометром  $M$  и при посредстве трубки  $RN$  с водяным насосом. Через стенку трубки  $ET$  проходят две изолированные проволочки  $S$  и  $S'$ . Из рисунка понятно, что звонок  $H$  начинает действовать, когда ртуть в трубке  $ET$  дойдет до уровня  $O$ . Накачивая воду в прибор, можно таким способом всегда доводить ртуть в  $ET$  до одной и той же высоты, а, след., объем  $DF = v$  над ртутью под-

держивать постоянным. Звонок  $H'$  начинает действовать, когда ртуть в  $ET$  достигает проволоки  $S'$ ; это служит предупреждением, указывая, что вещество в  $DF$  заняло слишком большой объем. Сосуд  $VV'$  наполняется ртутью, точка кипения которой выше критической температуры воды, или смесью равных частей  $NaNO_3$  и  $KNO_3$ , которая плавится при  $200^\circ$  и еще не разлагается при  $400^\circ$ . Термометры в  $VV'$  и манометр  $M$  определяют сопряженные величины  $t$  и  $p$ .

Критическое давление  $p_c$  определяется вместе с  $\vartheta$ , если пользоваться методом изотерм или методом Cailletet и Colardeau. Весьма

Рис. 193.



важно заметить, что при критическом состоянии вещества  $\partial p : \partial v = 0$  и  $\partial^2 p : \partial v^2 = 0$ ; отсюда следует, что на изотерме  $t = \vartheta$  величина  $p$  очень мало меняется около критической точки ( $p = p_c$ ,  $v = v_c$ ), и что достаточно измерить давление  $p$  вблизи критического состояния на критической изотерме, чтобы получить искомое  $p_c$ . Altschul построил простой прибор для приблизительного определения давления  $p_c$ .

Гораздо труднее определение критического объема  $v_c$ . Наиболее, повидимому, надежный способ указан Mathias'ом. Этот способ дает  $v_c$ , когда известно  $\vartheta$ ; он основан на законе параболы, о котором было сказано на стр. 596, см. рис. 171. Определяют для различных температур  $t < \vartheta$  плотности  $d$  жидкости и  $\delta$  насыщенного пара; тогда получают точки на ветвях  $AC$  и  $BC$  параболы, имеющие попарно общие абсциссы. Разделяя хорды, соединяющие сопряженные точки, пополам, получают

прямую — диаметр параболы. Ордината точки  $C$  пересечения этого диаметра с прямой  $MN$ , где  $OM = \vartheta$ , дает критическую плотность, величину обратную искомому критическому объему  $v_c$ .

Обращаемся к способу второму, оптическому, основанному на наблюдении температуры  $t_1$  исчезновения мениска и температуры  $t_2$  появления мениска или первых признаков неоднородности вещества в трубке.

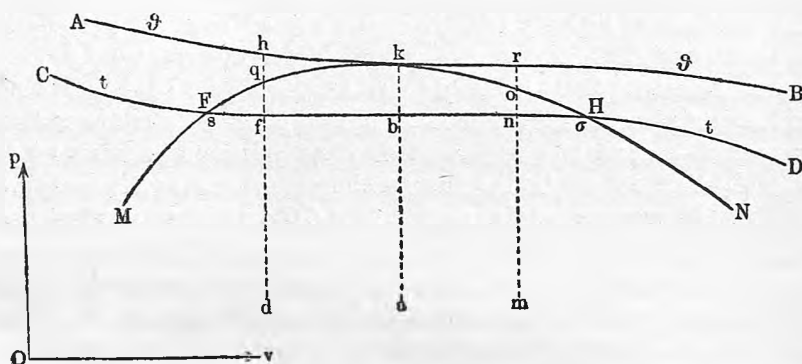
Большую важность представляют вопросы о пригодности этого способа, о том, насколько  $t_1$  и  $t_2$  могут служить для определения критической температуры  $\vartheta$ , и в связи с ними общий вопрос о состоянии вещества вблизи критической точки и о правильности вышеизложенной теории Andrews'a. Этим вопросам были посвящены многочисленные работы целого ряда ученых, вызвавшие продолжительную полемику. Разбирать все эти работы мы не будем, ограничиваясь литературными указаниями; авторы их были Wroblewski, Jamin, Cailletet и Colardeau, Battelli, Zambiasi и Голицын. Сюда же можно отнести работы Pellat, Gouy и Villard'a. Многие, что утверждали некоторые из ученых, в особенности Cailletet и Colardeau, основано на очевидных недоразумениях, а указанные ими опыты, на которых они основывали те или другие выводы — мало убедительны. В виде примера укажем на следующий опыт Cailletet и Colardeau: известно, что иод растворяется в жидкой, но не растворяется в газообразной  $CO_2$ ; названные ученые нашли, что если в трубочку налить раствор иода в жидкой  $CO_2$ , то при критической температуре получается однообразно окрашенное вещество, иод не выделяется, т. е. остается растворенным. Отсюда Cailletet и Colardeau заключили, что и выше критической температуры часть вещества находится в жидком состоянии. Но этот опыт неубедителен. Мы знаем, что взаимная растворимость веществ вообще увеличивается с температурой и нет ничего невозможного в допущении, что выше критической температуры газообразная  $CO_2$  растворяет иод; такое допущение является особенно естественным после опытов Villard'a, доказавшего возможность растворения твердых и жидких тел в газах.

Критический разбор указанных выше работ был сделан Столетовым (1892 и 1894) в двух статьях, которые должно считать классическими. Мы изложим только одну, наиболее важную часть рассуждений Столетова, выясняющую значение количества жидкости, находящейся в трубке. Пусть весовое количество жидкости равно  $P$ , так что ее критический объем  $Pv_c$ ; объем трубки около температуры  $\vartheta$  и при внутреннем давлении, близком к  $p_c$ , обозначим через  $v$ . На рис. 194 изображены в увеличенном виде часть  $AB$  изотермы  $\vartheta$ , ближайшая к критической точке  $K$ , и часть  $CFbHD$  другой изотермы  $t$ , где  $t < \vartheta$ . Координатные оси  $vOp$  показаны лишь символически; истинное начало координат расположено гораздо ниже и левее.

Мы нагреваем вещество при постоянном объеме  $v$ , а потому изменения его состояния изображаются прямыми, параллельными оси  $Op$ . Эти прямые достигают критической изотермы  $AKB$  в какой-либо из ее точек.  $MKN$  пограничная кривая; внутри ее мы имеем смесь жидкости и насы-

щенного пара, направо от нее и над изотермою  $AKB$  имеем только пар или газ, а налево, т. е. в области  $AKM$  — только жидкость. Представим себе первый (невероятный) случай, что объем сосуда  $v$  равен объему  $Pv_c$  вещества при его критическом состоянии, т. е. абсциссе точки  $K$ . Тогда изменение вещества при его нагревании происходит по прямой  $abK$ , и в момент достижения критической температуры  $\vartheta$  вещество будет как раз находиться в критическом состоянии. Второй случай имеем когда  $P_c < v$ , жидкости взято меньше, чем в первом случае; тогда вещество, достигнув температуры, будет обладать объемом  $v$ , который больше его критического объема; ясно, что изменения вещества определяются прямой  $mnop$ . В точке  $o$  вся жидкость испарилась, и мы имеем только пар в последний период  $or$ , раньше достижения критической температуры. Третий

Рис. 194.



случай имеем, когда  $Pv_c > v$ , когда жидкости взято больше, чем в первом. При температуре  $\vartheta$  объем  $v$  меньше критического объема; изменение состояния определяется прямой  $djqh$ . В точке  $q$  вся масса вещества превратилась в жидкость и в периоде  $qh$  вся трубка наполнена жидкостью, незаметно переходящей в газообразное состояние при достижении изотермы  $\vartheta$ . Во втором и в третьем случаях вещество вовсе не проходит через критическое состояние. Исключая первый, весьма невероятный случай, мы видим, что, смотря по взятому количеству жидкости, или вся жидкость должна испариться, или она должна наполнить всю трубку, раньше, чем достигается критическая температура. Отсюда следует, что мениск, составляющий видимую границу между жидкостью и паром, должен исчезнуть или на нижнем конце трубки, когда вся жидкость испарится (точка  $o$ ), или на верхнем конце трубки, когда жидкость займет весь объем  $v$  (точка  $q$ ). На деле наблюдается совсем другое: мениск исчезает где-нибудь посреди трубки, при чем место исчезновения зависит от количества  $P$  жидкости, которое можно менять в довольно широких пределах. На этом и основывались разного рода догадки и выводы и попытки опровергнуть учение Andrews'a о критическом состоянии. Столетов вполне выяснил кажущееся противоречие между этим учением и наблюдениями; приводим его рассуждения. Присутствие видимого

мениска показывает, что коэффициенты преломления, жидкости и пара отличаются друг от друга настолько, что поверхность их раздела может быть замечена. Но чувствительность нашего глаза имеет предел, каков бы ни был характер наблюдаемого оптического явления, и потому мы перестаем видеть мениск, когда разность коэффициентов преломления жидкости и пара, или когда разность их плотностей достигает некоторой определенной, малой величины. Положим, что это происходит при температуре  $t$  и соответствующем давлении  $p$  насыщенного пара, при чем  $t < \vartheta$ , ибо, при температуре  $\vartheta$  плотности и коэффициенты преломления жидкости и пара должны, по учению Andrews'a, сливаться. Пусть  $CFHD$  та изотерма  $t$ , при достижении которой мениск перестает быть заметным, и пусть  $\sigma$  и  $s$  удельные объемы насыщенного пара и жидкости (под давлением  $p$  пара). Положим, что  $Ps < v < P\sigma$ , или что вес  $P$  находится между пределами, определяемыми неравенством

$$\frac{v}{\sigma} < P < \frac{v}{s} \dots \dots \dots (53)$$

Объемы  $Ps$  и  $P\sigma$  соответствуют точкам  $F$  и  $H$ ; наше неравенство показывает, что прямая, изображающая изменение состояния вещества, пересекает изотерму  $CFHD$  в какой-либо точке прямолинейной части  $FH$ , при чем прямая может быть расположена с одной или с другой стороны от  $abh$ , совпадая, напр., с  $dfqh$  или с  $mnop$ . Мениск исчезает, как только достигается изотерма  $FH$ , т. е., напр., в  $f$  или в  $n$ . Но в этих точках, лежащих на прямолинейной части изотермы, мы несомненно имеем налицо и жидкость и пар. Чем больше  $P$  при данном  $v$ , тем левее расположена точка  $f$  или точка  $n$ , т. е. тем большая часть вещества находится в жидком состоянии и тем выше в трубке наблюдается исчезновение мениска. Если  $Ps > v$ , то прямая  $dfqh$  перемещается влево от  $F$ ; тогда жидкость при нагревании заполняет всю трубку. Если  $P\sigma < v$ , то прямая  $mnop$  переходит вправо от  $H$  и вся жидкость испаряется раньше, чем достигается изотерма  $CD$ . В обоих случаях вовсе не происходит исчезновения мениска, которое наблюдается при всех  $P$ , удовлетворяющих неравенству (53). Пределы для  $P$ , определяемые этим неравенством, довольно широки, ибо, как мы видели на стр. 640, величины  $\sigma$  и  $s$ , одинаковые в точке  $K$ , значительно разнятся друг от друга при температурах  $t$ , немного отличающихся от  $\vartheta$ . Так, для  $CO_2$ , имеем  $\vartheta = 31^\circ$ ; при  $t = 30^\circ$  отношение  $\sigma : s = 1,485$ . Если мениск перестает быть заметным при  $t = 30^\circ$ , то ясно, что  $P$  может колебаться в довольно широких пределах при условии, чтобы исчезновение мениска происходило где-нибудь между концами трубки. Когда изменение состояния определяется прямой  $abK$ , то мениск исчезает (точка  $b$ ) приблизительно посередине трубки.

Таким образом, наблюдаемые явления вполне объяснены, и мы видим, что они вовсе не противоречат учению Andrews'a. Все сказанное об исчезновении мениска относится и к его появлению вновь, хотя изотермы  $t_1$  и  $t_2$  исчезновения и появления мениска могут быть и не вполне одинаковые. Но ясно, что  $t_1$  и  $t_2$  оба меньше  $\vartheta$ . Чем тщательнее производится наблю-

дение, чем более усовершенствованы методы, тем ближе температуры  $t_1$  и  $t_2$  должны оказываться друг к другу и к температуре  $\vartheta$ . Столетов рекомендует пользоваться методом полос (т. II), для наблюдения мениска. Весьма интересные и обстоятельные исследования Центнершвера вполне подтвердили все рассуждения Столетова.

Рассмотрев способы определения критического состояния  $\vartheta$ , нам остается вкратце сказать о некоторых результатах экспериментальных работ, и назвать имена русских ученых, которые для нас представляют особый интерес. Авенариус (в Киеве) и его ученики почти первые начали специально заниматься определением критических температур и успели, примерно за время от 1875 г. до 1887 г., собрать обширный числовой материал. Из учеников Авенариуса назовем Зайончевского (которого во всех иностранных изданиях почему-то пишут Saiotschewski) Павлевского, Надеждина, Страуса, Жука, Каннегисера и Дьячевского.

Павлевский исследовал большое число органических жидкостей и нашел ряд правил, из которых приводим только одно: критические температуры гомологических соединений отличаются на постоянную величину от температур кипения их при нормальном давлении. О другом правиле, относящемся к смесям, будет сказано ниже.

Булатов указал, что, вообще, критическая температура вещества тем выше, чем сложнее состав его молекулы.

Критическую температуру воды определили Holborn и Baumann (1910). Они нашли  $\vartheta = 374^\circ \text{C}$ ,  $p_4 = 225$  клгр. на кв. см. Davis (1910) находит критическую плотность равную 0,329 гр. на куб. см., т. е.  $v_c = 3,04$  куб. см. на грамм.

Относительно критической температуры ртути числа различных ученых еще сильно расходятся. Koenigsberger (1912) находит  $\vartheta$  около  $1270^\circ \text{C}$  и  $p_c$  более 1000 атм. Julie Bender полагает, что  $\vartheta$  около  $1650^\circ \text{C}$ . Ротинянец и Суходский находят из всех существующих измерений наиболее вероятный результат  $\vartheta$  около  $1425^\circ \text{C}$ .

Особый интерес представляет критическое состояние смесей. Для смесей паров с такими газами, критическая температура которых весьма низка, его определяли Cailletet, Andrews, Cailletet и Hautefeuille, Hannau и др. Вообще оказывается, что примесь небольшого количества газа (водорода, азота, воздуха) немного понижает  $\vartheta$  и в то же время сильно увеличивает критическое давление  $p_c$ . Так, напр., Hannau нашел для чистого алкоголя  $\vartheta = 235^\circ,47$  и  $p_c = 67,07$  атм.; для алкоголя с примесью водорода  $\vartheta = 230^\circ,8$  и  $p_c = 163,5$  атм. Pictet утверждает, что определением критической температуры можно пользоваться, как признаком чистоты данного вещества. Наиболее всестороннее исследование критического состояния смесей произвел Saubet.

Температуру  $\vartheta$  смеси двух жидкостей определял впервые Страус (1880), который нашел правило, выражающееся формулой

$$\vartheta = \frac{\alpha_1 \vartheta_1 + \alpha_2 \vartheta_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \dots \dots \dots (54)$$

Здесь  $\vartheta$ ,  $\vartheta_1$ ,  $\vartheta_2$  критические температуры смеси и двух ее составных частей;  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  процентное содержание этих частей. Этот закон был найден на основании наблюдений над смесями спирта и эфира. Зная  $\vartheta$  и  $\vartheta_1$ , можно вычислить  $\vartheta_2$ , и, таким образом, Страусу удалось предсказать критическую температуру воды на основании наблюдений  $\vartheta$  для смесей спирта и воды (сообщено в марте 1881 г.); он нашел  $\vartheta = 370^\circ$  с возможною ошибкою в  $\pm 5^\circ$ . Cailletet и Colardeau нашли  $\vartheta = 365^\circ$ . Правило Страуса было несколько позже найдено и Павлевским. Тем же вопросом занимались впоследствии Ansdell, Голицын, Dewar и G. C. Schmidt; последний нашел, что правило Страуса подтверждается в широких пределах, между прочим также для воздуха, как смеси кислорода ( $\vartheta_1 = -118^\circ$ ) и азота ( $\vartheta_2 = -146^\circ$ ); формула (53) дает  $\vartheta = -140,8$ , наблюдения дали числа между  $-140^\circ$  и  $-141^\circ$ . Повидимому, можно говорить о законе Страуса.

Мы переходим теперь к весьма интересному явлению, наблюдаемому, хотя и редко, в жидкостях вблизи критической температуры. Гораздо чаще наблюдается оно вблизи критической температуры растворов, при которой две жидкости, не смешивающиеся между собою, но образующие два отдельных раствора, начинают образовывать однофазную, т. е. гомогенную систему. Так как это явление наблюдается и в случаях одной жидкости, то мы остановимся на нем подробнее. Мы говорим о явлении опалесценции.

Это явление впервые наблюдал Guthrie (1884), а затем Rothmund, Ostwald, Schreinemakers (смесь трех жидкостей), S. Young (1906) и др. По внешнему виду оно напоминает явление, которое обнаруживают „мутные“ среды. Его подробно исследовали Friedlaender и затем Коновалов, который полагает, что причину опалесценции следует искать в частицах пыли, находящихся в жидкости и образующих, каждая, центр, к которому неодинаково притягиваются составные части смеси. Работа разделения смеси, близ критического состояния, весьма мала; пылинки окружаются оболочкою, состав которой отличается от состава остальной жидкости, и этого достаточно, чтобы вызвать явление опалесценции.

Позже появились две новые теории Donnan'a и Smoluchowski. Donnan (1904) объясняет опалесценцию следующим образом. Ниже критической температуры поверхностное натяжение  $\alpha$  на границе обеих фаз положительно. При критической температуре оно становится равным нулю, если кривизна не слишком велика. Для весьма малых капель оно остается положительным даже при температурах, несколько превышающих критическую. Таким образом, получается состояние, при котором одна фаза распределена в другой в виде маленьких капелек; эти капельки и вызывают опалесценцию. В пользу этого взгляда высказались Wesendonk (1908) и Rothmund (1908). Последний исследовал смеси воды и масляной кислоты, к которым он примешивал еще различные третьи вещества; он показал, что все наблюдаемые им явления объясняются теорией Donnan'a. На совершенно иной, чисто кинетической основе бази-



руется теория Smoluchowski (1908). По кинетической теории распределение молекул в данный момент исследуется статистически. При этом оказывается, что вполне возможны небольшие местные отклонения от абсолютной однородности; они обладают известной степенью вероятности, зависящей от величины отклонения и от состояния материи. Smoluchowski показал, что вблизи критического состояния значительные отклонения от однородности обладают относительно большой степенью вероятности. Таким образом, в жидкости могут в бесчисленных местах возникнуть внутри весьма малых объемов конечные изменения плотности — зерна разрежений и уплотнений, вызывающие явление опалесценции. В пользу этой теории высказались Kamerlingh-Onnes и Keesom (1908), исследовавшие жидкий этилен вблизи критической температуры и определившие количество света определенной длины волны, рассеиваемого опалесцирующим слоем в определенном направлении, как функцию температуры  $t$ . Оказалось, что это количество света пропорционально  $(t - \vartheta)^{-1}$ , что согласуется с теорией Smoluchowski, тогда как теория Donnan'a приводит к зависимости вида  $(t - \vartheta)^{-2}$ . Zernicke (1916) исследовал свет, проходящий и испускаемый в сторону, и также пришел к результатам, согласным с теорией Smoluchowski.

Hannay и Hogarth определяли  $\vartheta$  для растворов солей в различных жидкостях, а также для раствора  $S$  в  $CS_2$ . Оказалось, во-первых, что присутствие растворенных веществ повышает критическую температуру растворителя, и, во-вторых, что первые не осаждаются, когда растворитель весь переходит в парообразное состояние, но остаются растворенными в этом паре.

Центнершвер произвел обширное исследование критической температуры растворов в жидких аммиаке и сернистом ангидриде. Он находит, что повышение критической температуры пропорционально концентрации растворенного вещества, и что молекулярное повышение этой температуры для данного растворителя не зависит от природы растворенного вещества.

Вскоре после появления этой первой работы Центнершвера Van't-Hoff и Van-Laag исследовали зависимость критических величин от растворенных веществ. Van't-Hoff (1903) нашел, что молекулярное повышение критической температуры должно быть пропорционально молекулярному весу растворителя. Если  $\vartheta$  — критическая температура раствора,  $\vartheta_0$  — чистого растворителя и в  $L$  граммах растворителя находятся  $s$  граммов вещества, то

$$\vartheta - \vartheta_0 = k \frac{s M T_c}{M_1 L} \dots \dots \dots (54, a)$$

где  $M$  — молекулярный вес и  $T_c$  — абсолютная критическая температура растворителя,  $M_1$  — молекулярный вес растворимого вещества. Коэффициент пропорциональности  $k$  должен всегда равняться 3. Büchner (1906) исследовал жидкую  $CO_2$  и нашел для  $k$  значения, близкие к 3. Центнершвер и Пакалнет (1906) исследовали растворы в этиловом

эфире, определяя не только  $\vartheta$ , но также и критическое давление  $p_c'$ . Оказалось, что

$$p_c' = p_c + k_1 C \dots \dots \dots (54, b)$$

где  $p_c$  относится к чистому растворителю,  $c$  — молекулярная концентрация. Так как (54, a) можно, очевидно, написать в виде  $\vartheta = \vartheta_0 + k_2 C$ , то

$$p_c' = p_c + A (\vartheta - \vartheta_0) \dots \dots \dots (54, c)$$

где  $A = \frac{k_1}{k_2}$ . Для растворов трифенилметана в этиловом эфире  $A = 0,37$ . Затем Центнершвер и Калнин (1908) исследовали растворы в пентане и нашли для них  $A = 0,33$ ,  $k_1 = 455$ ,  $k_2 = 135$ , как среднее для 7 исследованных веществ. Незадолго до этого Центнершвер (1907) опубликовал исследование растворов в метилхлориде, этиловом эфире и метиловом спирте. Он нашел, что теории Van't-Hoff'a и Van-Laar'a дают лишь приблизительно верные значения. Наконец, Центнершвер (1909) исследовал критические объемы и плотности многих растворов и нашел, что при приближении к критическому состоянию плотность возрастает тем быстрее, чем менее летуче растворенное вещество.

§ 7. Учение о соответственных состояниях. Сравнивая свойства различных веществ, мы их берем обыкновенно при одинаковых температурах  $t$  и давлениях  $p$ , или мы сравниваем вещества при их точках кипения, т. е. когда упругости насыщенных паров одни и те же. Спрашивается, рациональны ли подобные способы сравнения и не следует ли сравнивать свойства веществ, взяв их в иных, в каком-либо смысле „соответственных“ друг другу состояниях? Попытки в этом направлении можно найти в работах Betancourt'a, Dalton'a, Faraday'a, Clausius'a и Dühring'a.

Учение о соответственных состояниях, в его современном виде, принадлежит Van-der-Waals'у. Исходною точкою его учения служит мысль, что критические состояния должны считаться действительно одинаковыми или соответственными состояниями всех веществ. Составим для каждого вещества свою шкалу абсолютных температур, давлений и объемов, приняв значения этих величин, при критических состояниях  $273 + \vartheta$ ,  $p_c$  и  $v_c$  за единицы. Если  $T$ ,  $p$  и  $v$  суть абсолютная температура, давление и объем при любом состоянии данного вещества, то в новых шкалах абсолютная температура  $m$ , давление  $\varepsilon$  и объем  $n$  определяются из равенств

$$m = \frac{T}{273 + \vartheta}, \quad \varepsilon = \frac{p}{p_c}, \quad n = \frac{v}{v_c} \dots \dots \dots (55)$$

Величины  $m$ ,  $\varepsilon$  и  $n$  суть числовые величины, уже не зависящие от выбора каких бы то ни было единиц. Они называются приведенными температурой, давлением и объемом. Предположим, что к данному веществу приложимо уравнение Van-der-Waals'a

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \dots \dots \dots (56)$$

Формулы (55) дают  $T = m(273 + \vartheta)$ ,  $p = \varepsilon p_c$ ,  $v = n v_c$ , или, на основании (49,а) стр. 644,

$$T = \frac{8am}{27bR}, \quad p = \frac{\varepsilon a}{27b^2}, \quad v = 3nb \quad \dots \quad (57)$$

Вставляя (57) в (56), мы увидим, что  $a$ ,  $b$  и  $R$  сократятся, и что остается приведенное уравнение

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m \quad \dots \quad (58)$$

или

$$\varepsilon = \frac{8m}{3n - 1} - \frac{3}{n^2} \quad \dots \quad (58, a)$$

В это уравнение входят только приведенные температура  $m$ , давление  $\varepsilon$  и объем  $n$ , и не входят никакие величины, характеризующие данное вещество и отличающие его от других веществ. Уравнение (58) есть уравнение состояния всех веществ, к которым приложима формула Van-der-Waals'a. Мы увидим, что многие выводы, вытекающие из этого уравнения и из других, получаемых при введении величин  $m$ ,  $\varepsilon$  и  $n$ , оправдываются не только для паров, но и для жидкостей. Теоретически мы, конечно, не имеем права ожидать, чтобы вне пределов применимости формулы (56) эти выводы оказались согласными с результатами опытов.

Формула (58) показывает, что если две из трех величин  $m$ ,  $\varepsilon$ ,  $n$  даны, то третья имеет для всех веществ одно и то же значение, т.е., что, напр., при одинаковых приведенных температурах и давлениях все вещества занимают и одинаковые приведенные объемы; количество взятого вещества при этом, очевидно, никакой роли не играет. Состояния двух веществ, при которых они имеют одинаковые  $m$ ,  $\varepsilon$  и  $n$ , называются соответственными состояниями. Ясно, что критические состояния ( $m = 1$ ,  $\varepsilon = 1$ ,  $n = 1$ ) суть соответственные состояния. Из формулы (58) вытекает следующий

**Закон I.** Если на координатных осях откладывать приведенные объемы  $n$  и давления  $\varepsilon$ , то для всех веществ получаются одинаковые изотермы, соответствующие одинаковым постоянным приведенным температурам  $m$ .

Обратимся к формулам (15) и (16) стр. 629, определяющим, на основании формул Van-der-Waals'a и Maxwell-Clausius'a, упругость  $p$  насыщенного пара и удельные объемы  $\sigma$  и  $s$  этого пара и жидкости. Обозначим приведенную упругость насыщенного пара через  $p_1$ , приведенные объем  $C$  пара и жидкости через  $\sigma_1$  и  $s_1$ , приведенную температуру опять через  $m$ . Тогда, см. (49,а) стр. 644,

$$p = p_1 p_c = \frac{p_1 a}{27 b_2} \quad \sigma = \sigma_1 v_c = 3 \sigma_1 b \quad s = s_1 v_c = 3 s_1 b$$

$$T = m(273 + \vartheta) = \frac{8ma}{27bR}.$$

Подставляя эти величины в уравнения (15) и (16) стр. 629, получаем

$$\left. \begin{aligned} \left(p_1 + \frac{3}{\sigma_1 s_1}\right)(\sigma_1 - s_1) &= \frac{8}{3} m \lg \frac{3\sigma_1 - 1}{3s_1 - 1} \\ \left(p_1 + \frac{3}{\sigma_1^2}\right)(3\sigma_1 - 1) &= 8m \\ \left(p_1 + \frac{3}{s_1^2}\right)(3s_1 - 1) &= 8m \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (59)$$

В этих уравнениях также исчезли величины  $a$ ,  $b$  и  $R$ ; они одинаковы для всех веществ и могут служить для определения  $p_1$ ,  $\sigma_1$  и  $s_1$  по данной приведенной температуре  $m$ . Clausius, Planck, Зилов, Столетов и Ritter показали, как при помощи некоторых вспомогательных величин можно по данному  $m$  решить уравнения (59). Представим себе, что уравнения (59) решены, и что получилось

$$p_1 = f_1(m), \quad \sigma_1 = f_2(m), \quad s_1 = f_3(m) \dots \dots \dots (60)$$

Эти три функции одинаковы для всех веществ, а отсюда получается ряд замечательных следствий. Первое равенство дает нам

**Закон II.** При одинаковых приведенных температурах все вещества обладают одинаковою приведенною упругостью насыщенного пара. Ramsay и Young называют кривую  $p_1 = f_1(m)$  ортометрическую кривую.

Равенство  $\sigma_1 = f_2(m)$  дает

**Закон III.** При одинаковых приведенных температурах все вещества обладают одинаковым приведенным об'емом насыщенного пара.

Наконец, третье равенство  $s_1 = f_3(m)$  дает, если допустить приложимость наших выводов к жидкостям

**Закон IV.** При одинаковых приведенных температурах все вещества обладают одинаковым приведенным об'емом жидкости.

Если исключить  $m$  из первого и второго, а затем из первого и третьего уравнений (60), то получается

$$\sigma_1 = F_1(p_1), \quad s_1 = F_2(p_1) \dots \dots \dots (61)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  одинаковые для всех веществ функции. Это дает нам

**Закон V.** Если на координатных осях откладывать приведенные об'емы и давления, то для всех веществ получается одна и та же пограничная кривая ( $AKB$  на рис. 190).

Закон II, который дает  $p_1 = f_1(m)$ , проверяли Van-der-Waals, Надеждин, Natanson, Guye и др.

Так как критическое давление для многих веществ имеет близкие друг другу значения, то из закона II следует, что отношение  $h$  абсолютной температуры кипения  $T_s$  к абсолютной критической температуре  $T_c$ , т. е.

$$\frac{T_s}{T_c} = h \dots \dots \dots (61, a)$$

имеет для многих веществ одну и ту же численную величину. И действительно,  $h$  находится между 0,56 для  $CS_2$  и 0,73 для  $HCl$ .

Курбатов (1908) нашел, что  $h$  имеет меньшую величину для тел с малым молекулярным весом и для гомологических рядов правильно возрастает с молекулярным весом.

Вместо  $p_1 = f_1(m)$ , мы можем написать

$$F\left(\frac{p}{p_c}, \frac{T}{T_c}\right) = 0 \dots \dots \dots (61, b)$$

так как  $p_1 = p : p_c$  и  $m = T : T_c$ . Van-der-Waals дал для этой функции эмпирическую формулу

$$\lg p_c - \lg p = f \frac{T_c - T}{T} \dots \dots \dots (61, c)$$

где  $f$  один и тот же для всех веществ множитель.

Если пользоваться натуральными логарифмами, то, по Van-der-Waals'у (1904), должно быть приблизительно  $f = 7$ , тогда как, в действительности  $f$  близко к 7. Формулу (61, c) проверяли многочисленные исследователи, давая ей различные видоизменения. Впервые это сделали Ramsay (1894) и Guye (1894). Последний нашел, что  $f$  для различных веществ колеблется между 2,5 и 3,3, если пользоваться обыкновенными логарифмами, и что даже для определенного вещества  $f$  не постоянно, но зависит от температуры  $T$ . Позже Guye и Mallet (1902) нашли, что для многих веществ  $f$  колеблется около среднего значения, равного 3,1. Это справедливо лишь для „нормальных“ веществ, так как для „аномальных“, т. е. полимеризованных,  $f$  имеет большие значения. Harpel (1904) также нашел, что  $f$  имеет различные значения для различных групп тел. Так, он нашел для аргона  $f = 2,25$ , криптона  $f = 2,39$ , ксенона  $f = 2,38$ , тогда как для бензола, эфира и подобных веществ  $f$  колеблется между 2,8 и 3,0. Так как оказалось, что ртуть принадлежит к группе аргона, то с помощью формулы (61, c) можно было вычислить критические величины для  $Hg$ . Harpel нашел, далее, что  $f$  есть функция приведенной температуры. Для аномальных веществ получаются значительно большие значения, напр., для воды  $f = 3,26$ , для уксусной кислоты  $f = 3,48$ , для этилового алкоголя  $f = 3,91$ , для изобутилового алкоголя  $f = 4,17$ . Nernst вычислил, что для водорода  $f = 1,83$ , для этилового алкоголя  $f = 4,05$ .

Исследованием формулы (61, c) занимались за последнее время, преимущественно Nernst, Jüptner и Rudolf.

В первой своей работе Jüptner (1906) находит, что  $f$  с повышением температуры сначала убывает, достигает минимума и затем вновь возрастает. Положим,  $\theta$  есть приведенная температура  $\frac{T}{T_c}$  и  $\theta_1$  — значение  $\theta$ , при котором  $f$  имеет минимальное значение  $f_1$ ; обозначим  $f - f_1$  чрез  $\Delta f$ . Если выразить графически функциональную зависимость  $\Delta f$  от  $\theta$ , то для  $\theta < \theta_1$  получается прямая, для  $\theta > \theta_1$  — дуга круга. Возможно, что все дуги при критической температуре ( $\theta = 1$ ) сходятся в одной точке, лежащей между  $\Delta f = 0,2$  и  $\Delta f = 0,3$ . Для фтористого бензола  $f_1 = 2,89$ ,  $\theta_1 = 0,690$ , для  $Hg$   $f_1 = 2,25$ ,  $\theta_1 = 0,33$ ; для  $CO_2$   $f_1 = 2,750$  при  $\theta_1 = 0,747$ .

В следующем исследовании Jüptner (1907) дал формулу

$$f = f_0 - a\theta + \frac{b}{1-\theta} \dots \dots \dots (61, d)$$

Так, например,

для  $Hg$   $f = 2,2032 - 0,5974\theta + \frac{0,1720}{1-\theta}$

для  $H_2$   $f = 1,1208 - 1,2251\theta + \frac{0,4217}{1-\theta}$

для  $H_2O$   $f = 3,4806 - 0,4727\theta + \frac{0,0153}{1-\theta}$ .

При низких температурах можно в последнем члене положить  $\theta = 0$ ; в таком случае, получается формула

$$f = f'_0 - a\theta,$$

где  $f'_0 = f_0 + b$ . Вблизи критической температуры  $T_c$  (63, a) дает слишком большие значения; Jüptner (1908) объяснил это тем, что, по формуле (63),

$$\lg p_c - \lg p = f \frac{1-\theta}{\theta}.$$

Вместе с (63, a) последняя формула при  $T = T_c$ , т. е., при  $\theta = 1$ , дает  $\lg p_c - \lg p = -b$ , тогда как должно быть  $\lg p_c - \lg p = 0$ . Поэтому он присоединил еще один член, представив (63, a) в виде

$$f = f_0 - a\theta + \frac{b}{1-\theta} \left\{ 1 - \frac{\theta}{e(1-\theta)+1} \right\} \dots \dots \dots (61, e)$$

Для фтористого бензола ( $C_6H_5F$ ),  $CO_2$  и  $NH_3$  отсюда получились значения  $f$ , хорошо совпадающие с наблюдаемыми. Rudolf в двух работах исследовал свойства благородных газов ( $Ar$ ,  $Kr$ ,  $Xe$ ,  $Ne$ ) и дал (1910) следующие значения  $f$ :  $Kr - 2,371$ ,  $Xe - 2,320$ .

Также и другие исследователи пытались видоизменить формулу (63). Mortzun (1900), по предположению Dutoit, исследовал формулу

$$\sqrt[50]{\frac{p_c}{p} - 1} = f \frac{T_c - T}{T} \dots \dots \dots (61, f)$$

и нашел хорошее согласие для  $SH_2$ ,  $NO$ ,  $C_6H_5F$ ,  $CCl_4$  и других веществ.

Nernst (1906) дал формулу

$$\lg p_c - \lg p = 1,75 \lg \frac{T_c}{T} + \alpha \left\{ \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right) - \frac{1}{2,36} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} \dots \dots (61, g)$$

Постоянная  $\alpha$  здесь имеет следующие значения:

$H_2$	$Ar$	$N_2$	$O_2$	$CO_2$	$CHCl_3$	$NH_3$	$HCl$	$H_2O$	$(C_2H_5)_2O$
$\alpha = 1,65$	2,15	2,47	2,53	2,94	3,12	3,24	2,82	3,53	3,32

Bingham (1906) проверил формулу (63, b) на свыше чем 100 веществах и получил хорошее согласие.

Подставим в равенство (60)  $s_1 = f_3(m)$  величины  $m = \frac{T}{273 + \vartheta}$  и  $s_1 = \frac{s}{v_c}$ . Обозначим абсолютную критическую температуру для удобства через  $T_c = 273 + \vartheta$ , а объем жидкости через  $v = s$ . Тогда имеем

$$v = v_c f_3 \left( \frac{T}{T_c} \right).$$

Это дает

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{f_3' \left( \frac{T}{T_c} \right)}{f_3 \left( \frac{T}{T_c} \right)} \cdot \frac{\Delta T}{T} \dots \dots \dots (62)$$

Отсюда получается:

**Закон VI.** Относительное увеличение объема жидкостей при нагревании одинаково для всех жидкостей, если нагревание начать при одинаковых приведенных температурах и если нагревать до одинаковых приведенных температур. Действительно,  $\Delta v : v$  одинаковы, если  $T : T_c$  и  $\Delta T : T_c$ , а след., и  $(T + \Delta T) : T_c$  для всех веществ одинаковы.

Мы имели формулу, см. (26,с) стр. 534,

$$q = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

где  $q$  скрытая теплота испарения,  $p$  упругость насыщенного пара. Вставим  $T = mT_c$ ,  $\sigma = v_c \sigma_1$ ,  $s = v_c s_1$ ,  $\partial p = p_c \partial p_1$ ,  $\partial t = \partial T = T_c \partial m$ ; тогда получается:

$$\frac{q}{T_c} = Am(\sigma_1 - s_1) \frac{p_c v_c \partial p_1}{T \partial m}.$$

Вставляя для  $p_c$ ,  $v_c$  и  $T_c$  их значения (13) стр. 627, имеем:

$$\frac{q}{T_c R} = \frac{3}{8} Am(\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial m}.$$

Величина  $R$  обратно пропорциональна молекулярному весу  $\mu$ , а потому можно написать:

$$\frac{q \mu}{T_c} = Cm(\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial m},$$

где  $C$  постоянный коэффициент. На основании законов I, II и III, вся правая сторона есть функция приведенной температуры, одинаковая для всех веществ, т. е.

$$\frac{q \mu}{T_c} = \Phi(m) \dots \dots \dots (63)$$

**Закон VII.** Произведение скрытой теплоты испарения на молекулярный вес, деленное на абсолютную критическую температуру, есть величина, которая при одинаковых приведенных температурах одна и та же для всех веществ. Величины  $\mu$  и  $T_c$  постоянны для данного вещества, а потому мы можем написать  $q = C\Phi(m)$ , где  $C$  постоянное, зависящее от рода тела.

Пусть  $T_s$  температура кипения при нормальном давлении и  $q$  теплота испарения при этой температуре. Мы можем (63) написать в виде:

$$\frac{q}{T_s} = \frac{T_c}{T_s} \Phi\left(\frac{T_s}{T_c}\right) \dots \dots \dots (63, a)$$

Согласно формуле (61, a) стр. 659,  $T_s : T_c$  имеет для многих веществ одинаковое значение (около  $\frac{2}{3}$ ); поэтому, приближенно,

$$\frac{q}{T_s} = k,$$

где  $k$  почти одинаковое число для различных веществ. Эта формула в сущности есть формула Trouton'a, см. гл. XI, § 4 форм. (24); следовательно, формула Trouton'a является частным случаем формулы (63).

Закон VIII. Скрытая теплота испарения находится в одинаковой для всех веществ зависимости от приведенной температуры. Если при температурах  $m_1$  и  $m_2$  скрытые теплоты испарения для одного вещества  $q_1$  и  $q_2$ , для другого вещества  $q_1'$  и  $q_2'$ , то мы имеем  $q_1 : q_2 = q_1' : q_2'$ .

Van-der-Waals, Kamerlingh-Onnes, Curie, Natanson, Meslin и Сонин обобщили учение о соответственных состояниях, показав, что это учение может быть основано не только на уравнении Van-der-Waals'a, но и на других уравнениях гораздо более общего вида.

Обращаемся к вопросу о том, насколько выведенные здесь законы, относящиеся к учению о соответственных состояниях, подтверждаются на опытах.

Закон I проверял Amagat (1896), сравнивавший между собою приведенные изотермы для различных веществ, а именно для  $CO_2$ , воздуха и эфира, а затем для  $CO_2$  и  $C_2H_4$ . Пользуясь чрезвычайно остроумным оптическим способом сравнения изотерм, Amagat убедился в справедливости этого основного закона в учении о соответственных состояниях.

Закон II,  $p_1 = f(m)$ , где  $p_1$  и  $m$  приведенные упругость насыщенного пара и температура, проверял, как уже было сказано, Van-der-Waals. Приведем несколько примеров. Для  $SO_2$  имеем  $T_c = 428^{\circ},4$ ,  $p_c = 78,9$  атм.; для эфира  $T_c' = 463^{\circ}$ ,  $p_c' = 36,9$  атм. Далее, известно, что, при температуре  $T = 412^{\circ},9$ , давление паров  $SO_2$  равно  $p = 60$  атм. При этом приведенное давление  $p_1 = 60 : 78,9 = 0,7605$ , и приведенная температура  $m = 412,9 : 428,4 = 0,964$ . Для эфира то же самое приведенное давление  $p_1' = p_1 = 0,7605$  соответствует истинному давлению  $p' = p_1 p_c' = 0,7605 \times 36,9 = 28,4$  атм. Такое давление паров эфира имеет место при температуре  $T' = 445^{\circ},8$ , как это видно из таблиц Зайончевского; приведенная температура  $m' = 445,8 : 463 = 0,963$ . Итак, мы видим, что если  $p_1' = p_1$ , то и  $m' = m$ .

Законы III и IV проверял Mathias. Эти законы требуют, чтобы приведенные объемы  $\sigma_1$  и  $s_1$  насыщенного пара и жидкости были одни и те же для всех веществ при одинаковых приведенных температурах  $m$ . Отсюда следует, что и приведенные плотности  $\delta_1$  и  $d_1$ , т. е. отношение



плотностей  $\delta$  и  $d$  пара и жидкости к плотности  $D$ , при критической температуре, должно быть одно и то же для всех веществ при одинаковых  $m$ , так что можно написать

$$\delta_1 = \frac{\delta}{D} = F_1(m); \quad d_1 = \frac{d}{D} = F_2(m) \dots \dots \dots (64)$$

Отсюда следует:

$$\delta = D F_1(m); \quad d = D F_2(m) \dots \dots \dots (65)$$

Плотность  $\delta$  насыщенного пара и плотность  $d$  жидкости выражаются для всех веществ одинаковыми по виду функциями приведенной температуры. Эти функции, взятые для разных веществ, отличаются только множителем пропорциональности, который сам должен быть пропорционален критической плотности. Mathias принял для  $\delta$  и  $d$  эмпирические формулы вида

$$\delta = A (1 - m a \sqrt{1 - m + b}) \dots \dots \dots (66)$$

$$d = B (m - c + h \sqrt{1 - m}) \dots \dots \dots (67)$$

где  $A$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $B$ ,  $c$  и  $h$  постоянные, определяемые на основании наблюдений. Для паров  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $SO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $HCl$  и эфира Mathias нашел, действительно, весьма близкие между собою значения чисел  $a$  и  $b$  и для  $\delta$  общую формулу

$$\delta = A [1 - m - 1,13 \sqrt{1 - m + (0,579)^2}] \dots \dots \dots (68)$$

Для жидких  $CO_2$  и  $SO_2$  величины  $c$  и  $h$  также почти одинаковы; для них

$$d = B (m - 0,569 + 1,66 \sqrt{1 - m}) \dots \dots \dots (69)$$

Законы II, III и IV проверял Young в обширной работе и для большого числа веществ. Мы не приводим его чисел, ограничиваясь указанием, что упомянутые законы во многих случаях подтверждались, но что в некоторых случаях замечались и большие отступления, которые, однако, есть повод объяснять неоднородностью исследуемого вещества (полимеризация, диссоциация). Вопросом о причинах этих отступлений занимались Guye, Van-der-Waals и, в особенности, Богаевский (1897), посвятивший этому вопросу обширное исследование, в котором, главным образом, разобрано влияние химического состава вещества на отклонения от законов, к которым приводит учение о соответственных состояниях. Он находит, что вдали от критической температуры, вследствие полимеризации вещества, эти законы перестают быть верными.

Закон V есть простое следствие предыдущих законов.

Закон VI, относящийся к расширению жидкостей, дает возможность вычислить тепловую расширяемость одной жидкости, если известны расширяемость другой и критические температуры обеих жидкостей. Полагая, что для одной жидкости объем  $v_1 = 1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3$ , для другой  $v_2 = 1 + a_2 t + b_2 t^2 + c_2 t^3$ , можно вычислить  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$ , если известны  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $c_2$  и критические температуры обеих жидкостей. Van-der-Waals

вычислил  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$  для эфира, приняв для  $a_2$ ,  $b_2$  и  $c_2$  числа, непосредственно определенные для шести различных жидкостей ( $CS_2$ , хлороформ, хлористый этил и др.). Таким образом, он получил по шести чисел для каждой из величин  $a_1$ ,  $b_1$  и  $c_1$ . Числа для  $a_1$  оказались весьма близкими, как друг к другу, так и к числу, найденному непосредственно из наблюдений над расширением эфира. Впрочем, выше было указано, что мы не вправе ожидать точного опытного подтверждения законов, относящихся к жидкостям. Закон VII проверял Van-der-Waals, при чем он получил следующие числа:

	Вода.	Эфир.	Ацетон.	Хлороформ.	$CCl_4$	$CS_2$
$p =$	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
$\rho =$	489	90	126,5	60	45	82
$\frac{\rho \mu}{T_c} =$	1,35	1,31	1,44	1,35	1,34	1,15

Величины  $\rho$  суть скрытые теплоты испарения при одинаковых приведенных температурах  $m$ , а, след., различных температурах  $t$ ; вместо последних, здесь показаны давления  $p$  (в атмосферах) насыщенных паров при этих температурах  $t$ .

Закон VIII, повидимому, еще не был проверяем. Чисто эмпирические формулы, которыми пользуются, чтобы выразить зависимость величины  $\rho$  от  $t$ , с этим законом не согласуются.

Ваккег (1896) вывел еще ряд других законов, вытекающих из учения о соответственных состояниях и относящихся к внутренней скрытой теплоте испарения, к теплоемкостям, энтропии, энергии, свободной энергии и к скорости звука. Приводим два из этих законов: в соответственных состояниях теплоемкости обратно пропорциональны молекулярным весам; в соответственных состояниях скорости звука прямо пропорциональны критическим температурам и обратно пропорциональны молекулярным весам.

Kamerlingh-Onnes (1894) показал, что для различных веществ в соответственных состояниях должно быть

$$\eta \sqrt{\frac{T_c}{M^3 p_c^4}} = C \dots \dots \dots (70)$$

Здесь  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения,  $M$  — молекулярный вес. Постоянная  $C$  колеблется для нормальных веществ между 0,38 и 0,68 (при  $T = 0,58 T_c$ ). Guye (1890) нашел следующую связь:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = k \frac{F_c}{p_c} \dots \dots \dots (71)$$

Здесь  $n$  — показатель преломления, и вся левая часть уравнения представляет собою молекулярную преломляемость (т. II) вещества. Для большинства веществ  $k$  лежит между 1,8 и 2,0. Для аномальных веществ  $k$  меньше (до 1,1). Leduc нашел, что все газы можно разделить на три группы, при чем в соответственных состояниях все газы одной группы обладают одинаковым молекулярным об'емом.

Теорией соответственных состояний занимались Kristine Meyer (урожд. Bjerrum), Guye и Mallet, Happel, Ritter, Dieterici и др.

Kristine Meyer показала, что для веществ за соответственные следует принять те состояния, для которых величины

$$\frac{T_c - T}{K}, \quad \frac{p_c - p}{F}, \quad \frac{v_c - v}{Q} \dots \dots \dots (72)$$

имеют одинаковые значения. Здесь  $K$ ,  $F$  и  $Q$  — постоянные, имеющие определенные значения для каждого вещества; их можно рассматривать, как видоизмененные критические величины, полагая  $K = T_c - a$ ,  $F = p_c - b$ ,  $Q = v_c - c$ . Вместо величин  $m$ ,  $\epsilon$  и  $n$ , см. (54), мы здесь за характеристику соответственных состояний принимаем величины

$$m' = \frac{T_c - T}{T_c - a}, \quad \epsilon' = \frac{p_c - p}{p_c - b}, \quad n' = \frac{v_c - v}{v_c - c} \dots \dots \dots (72, a)$$

Оказалось, что для 25 исследованных веществ  $b = 0$ ; следовательно,

$$\epsilon' = 1 - \frac{p}{p_c} = 1 - \epsilon \dots \dots \dots (72, b)$$

т. е. новые соответственные давления совпадают с прежними. Новые постоянные  $a$  и  $c$  являются как бы нулевыми точками температуры и объема, имеющими особые значения для каждого вещества. К. Мейер исследовала 30 веществ; для 25 веществ изотермы  $\epsilon' = f(n')$ , соответствующие одинаковым  $m'$ , оказались идентичными. Для воды, уксусной кислоты и трех алкоголей оказались отклонения, вероятно, вследствие возрастания полимеризации при убывании температуры. В новой работе К. Мейер (1910) исследовала еще некоторые вещества, в особенности водород, и установила соответствующие нулевые точки. Также Guye и Mallet подтвердили полученные К. Мейер результаты.

D. Berthelot опубликовал ряд исследований над соответственными состояниями. Он показал, что уравнение состояния, данное Lorentz'ом, приводит к приведенному уравнению:

$$\left(\epsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 0,7 - 0,3m) = 8m \dots \dots \dots (73)$$

хорошо совпадающему с данными наблюдений. В другой работе он дал уравнение

$$\left(\epsilon + \frac{16}{9} \cdot \frac{1}{mn^2}\right)\left(n - \frac{1}{4}\right) = \frac{32}{9}m \dots \dots \dots (73, a)$$

Он также ввел при этом, подобно К. Мейер, в качестве приведенных температуры и объема, величины вида:

$$\frac{T - T_m}{T_c - T_m} \quad \text{и} \quad \frac{V - V_m}{V_c - V_m}.$$

Здесь  $T_c$  и  $V_c = V_c$  относятся к критическому состоянию, а  $T_m$  и  $V_m$  суть постоянные.

## ЛИТЕРАТУРА.

## R § 2.

*Amagat.* Ann. chim. et phys. (4) 29 p. 246, 1873; 28 p. 456, 1883; (5) 22 p. 353, 1881; (6) 29 p. 1, 1893; C. R. 73 p. 183, 1871; 75 p. 479, 1872; 99 p. 1153, 1884; 113 p. 450, 1891; 115 p. 638, 1892.

## R § 2.

*Van-der-Waals.* Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Перевод *Roth'a.* Leipzig 1881.

*O. E. Meyer.* Die kinetische Theorie der Gase, p. 298. Breslau 1877.

*Сонин.* Проток. Отд. Физ. и Химии Варш. О. Естеств. 1889 Nr. 5 p. 10; Nr. 6 p. 5. *Maxwell.* Nature (англ.) 11 от 4 и 11 марта 1875.

*Clausius.* Wied. Ann. 9 p. 337, 1880; 14 p. 279, 492, 1881; Mechanische Wärmetheorie 2 p. 185, 203, 1891.

*Planck.* Wied. Ann. 13 p. 535, 1881; Thermodynamik p. 145. Leipzig 1911.

*Надеждин.* Физ. исследования. Киев 1787, p. 116; Exner's Repert. 23 p. 712, 1887.

*Д. Коновалов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 18, Отд. химич. p. 398, 1886.

*Gibbs.* Trans. of the Connect. Acad. 2.

*Гольдгаммер.* Термодинамическая поверхность ввды. Москва 1884 (из Учен. Запис. Имп. Моск. Унив., отд. Физ.-Мат., вып. 6, 1884).

*Kuennen.* Diss. Leiden 1892; Ztschr. f. phys. Chem. 11 p. 38, 1893; Beibl. 16 p. 521, 1892; 17 p. 21, 1893.

## R § 4.

*Clausius.* Wied. Ann. 9 p. 337, 1880; 14 p. 279, 692, 1881; Ann. chim. et phys. (5) 30 p. 433, 1883.

*Planck.* Wied. Ann. 13 p. 535, 1881.

*Bluemetke.* Ztschr. d. Ver. Deutscher Ingen. 30 p. 110, 1886; Landolt, Tabellen p. 83. Berlin 1894.

*Столетов.* О. Ф. Н. О. Л. Е. 5, вып. 1 p. 3, 1892.

*Tait.* Proc. Edinb. Soc. 16 p. 65, 1889; 18 p. 265, 1891; Nature (англ.) 45 p. 80, 152, 199, 1891.

*Thomson и Joule.* Phil. Trans. 1854, p. 321; 1862, p. 579.

*Bertrand.* C. R. 105 p. 389, 1887.

*Jaeger.* Wien. Ber. 101 p. 1675, 1892.

*Battelli.* Ann. chim. et phys. (7) 3 p. 409, 1894; 5 p. 256, 1895; 9 p. 409, 1856.

*Шиллер.* Wied. Ann. 40 p. 149, 1890.

*Sutherland.* Phil. Mag. (5) 35 p. 111, 1893.

*Antoine.* C. R. 108 p. 896, 1889; 110 p. 1122, 1890.

*Andrews.* Phil. Mag. (5) 1 p. 78, 1876; Proc. R. Soc. 24 p. 455, 1876.

*Ritter.* Wied. Ann. 3 p. 447, 1878.

*Gueldberg.* Ztschr. d. Ver. Deutscher Ingen. 12 p. 673, 1868.

*Dieterici.* Wied. Ann. 69 p. 703, 1899.

*Rose-Innes и S. Young.* Phil. Mag. (5) 44 p. 80, 1897; 45 p. 107, 1898; 47 p. 353; 48 p. 213, 1899.

*F. A. Schulze.* Wied. Ann. (4) 49 p. 569, 1916.

*Leduc.* Journ. de phys. 1916, p. 6.

*Boissoudy.* C. R. 155 p. 705, 1912.

*Thorkelson.* Phys. Ztschr. 1911, p. 633.

*Peczalski.* C. R. 156 p. 1884, 1913.

*Wohl.* Phys. Chem. 87 p. 1, 1914.

*Wicksell.* Phil. Mag. (6) 24 p. 869, 1912.

*D. Berthelot.* Mém. et Trav. du Bur. int. des P. et Mes. 13, 1907.

## К § 5.

*Mathias*. Le point critique des corps purs. Paris 1904; Rapp. prés. au Congrès int. de phys. 1 p. 615. Paris 1900.

*Cagniard de la Tour*. Ann. chim. et phys. (2) 21 p. 127, 178, 1822; 22 p. 140, 1823; 23 p. 410, 1823.

*Drion*. Ann. chim. et phys. (3) 56 p. 5, 1859.

*Thilorier*. Ann. chim. et phys. (2) 60 p. 427, 1835.

*Faraday*. Phil. Trans. 1845, p. 155; Pogg. Ann., Ergbd. 2 p. 193, 1848.

*Менделеев*. Хим. журн. Соколова и Энгельгардта 3 p. 81, 1860; Pogg. Ann. 141 p. 618, 1870.

*Andrews*. Phil. Trans. 159 II p. 583, 1869; 166 p. 421, 1876; 178 A p. 45, 1887; Pogg. Ann., Ergbd. 5 p. 64, 1871.

*Thiessen*. Ztschr. f. komprim. u. flüssige Gase 1 p. 86, 1897; Beibl. 21 p. 953, 1897.

*Авенариус*. Pogg. Ann. 151 p. 303, 1874; Bull. de Moscou 47 Nr. 3, 1873.

*Mathias*. Journ. de phys. (2) 9 p. 449, 1890; C. R. 119 p. 404, 849, 1894.

*Bakker*. Journ. de phys. (3) 6 p. 131, 1897.

*Зайончевский*. Изв. Киевск. Унив. 1878 Nr. 4 p. 21; Nr. 8 p. 29.

*Guye*. Arch. des sc. phys. et natur (3) 23 p. 197, 1890; C. R. 141, 1128, 1890; Journ. de phys. (2) 9 p. 312, 1890; Ann. chim. et phys. (6) 21 p. 206, 1890.

*Богаевский*. О различных состояниях вещества. Зап. Имп. Акад. Наук (7) 5 Nr. 13, 1897.

*R. Helmholtz*. Wied. Ann. 27 p. 521, 1886.

*Гольдгаммер*. Phys. Chem. 71 p. 577, 1910.

## К 6.

*Надеждин*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 14 p. 157, 536, 1882; 15 p. 25, 1883; 16 p. 74, 222, 1884; Изв. Киевск. Унив. 6 p. 32, 1885; Mém. phys. et chim. tirés du Bull. de St.-Petersb. 12 p. 299, 1885; Repert. d. Phys. 23 p. 639, 708, 1887.

*Caillete et Colardeau*. Journ. de phys. (2) 10 p. 333, 1891; C. R. 106 p. 1489, 1888; 112 p. 1170, 1891.

*Grimaldi*. Rend. Acad. di Roma (5) 1 p. 79, 1892.

*Mathias*. C. R. 115 p. 35, 1890.

*Б. Голицын*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 22 p. 265, 1890; О. Ф. Н. О. Л. Е. 4, вып. 2 p. 5, 1891; Journ. de phys. (3) 1 p. 474, 192; W. A. 50 p. 521, 1893.

*Столетов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 25 p. 303, 1893; 26 p. 26, 1894; О. Ф. Н. О. Л. Е. 5, вып. 1 p. 1, 1892; Phys. Rev. (немецк.) 2 p. 44, 1892.

*Авенариус*. Pogg. Ann. 151 p. 303, 1874; Bull. de Moscou 47 Nr. 3 p. 117, 1873.

*Зайончевский*. Изв. Киевск. Унив. 1878, Nr. 4 p. 21; Nr. 8 p. 29.

*Павлевский*. Chem. Ber. 15 p. 2463, 1882; 16 p. 2633, 1883; 21 p. 2141, 1888.

*Страус*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 12 p. 207, 1880; 14 p. 511, 1882.

*Rothmund*. Ztschr. f. phys. Chem. 26 p. 433, 1898; 63 p. 54, 1908.

*Конюсало*. Wied. Ann. (4) 10 p. 360, 1903; 12 p. 1160, 1903.

*Stoluchowski*. Wied. Ann. (4) 25 p. 205, 1908.

*Kamerlingh Onnes и Keesom*. Versl. K. Akad. v. Wetensk. 16 p. 667, 1908; Commun. cat. Phys. Labor. Leiden Nr. 104 b.

*Жук*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 13 p. 239, 411, 1881; 14 p. 157, 1882; 16 p. 304, 1884; Киевск. Унив. Изв. 1884 (ноябрь).

*Дьячинский*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 16 p. 304, 1884 (статья Жука).

*Atagat*. C. R. 114 p. 1093, 1322, 1892; Journ. de phys. (3) 1 p. 288, 1892.

*Andrews*. Phil. Mag. (5) 1 p. 78, 1876; Phil. Trans. 178 A p. 45, 1887; Proc. R. Soc. 23. p. 514, 1876.

*Cailletet et Hautefeuille*. C. R. 92 p. 901, 1881.

*Hannay*. Proc. R. Soc. 33 p. 294, 1882.

*Центнершвер*. Критическая температура растворов. С. П. 1903; Ж. Р. Ф.-Х. О. 1903, Отд. Хим. p. 742, 897; Ztschr. f. phys. Chem. 46 p. 427, 1903; 49 p. 199, 1904; 54 p. 689, 1908; 61 p. 356, 1907; 69 p. 81, 1909.

- Центнершвер* и *Кальнин*. Ztschr. f. phys. Chem. 60 p. 441, 1907.  
*Булатов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 1899, p. 69.  
*Сaubé*. Liquéfaction des Mélanges gazeux. Paris 1901; Ztschr. f. phys. Chem. 40 p. 257, 1902; 49 p. 101, 1904.  
*Bender*. Phys. Ztschr. 1915, p. 246.

## К § 7.

- Clausius*. Pogg. Ann. 82 p. 274, 1851.  
*Duehring*. Neue Grundgesetze zur rationellen Physik p. 73, 1878.  
*Van-der-Waals*. Kontinuität и. т. д. p. 129.  
*Clausius*. Wied. Ann. 14 p. 279, 692, 1881.  
*Planck*. Wied. Ann. 13 p. 535, 1881.  
*Зилов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 14 p. 169, 1882 (статья Столетова).  
*Столетов*. Ж. Р. Ф.-Х. О. 14 p. 167, 1882.  
*Ramsay* и *Young*. Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 237, 433, 1887.  
*Curie*. Arch. Sc. phys. (3) 26 p. 13, 1893.  
*Meslin*. C. R. 116 p. 135, 1893.  
*Сонин*. Проток. Отд. Физ. и Химии Варш. О. Естеств. 1889, Nr. 7 p. 1.  
*Курбатов*. Ж. Р. Ф.-Х. О., отд. Хим. 40 p. 813, 1908.  
*Kristine Meyer* (урожд. *Bjerrum*). Ztschr. f. phys. Chem. 32 p. 1, 1900; 71 p. 325, 1910.  
*Amagat*. C. R. 123 p. 30, 83, 547, 1896.  
*Mathias*. C. R. 112 p. 35, 1891; Journ. de phys. (2) 7 p. 568, 1888; Phys. Rev. (немецк.) 1 p. 678, 1892.  
*Guye*. Arch. Sc. phys. (3) 31 p. 164, 463, 1894.  
*Young*. Phil. Mag. (5) 30 p. 423, 1890; 33 p. 153, 1892; 34 p. 507, 1892; Phys. Rev. (немецк.) 1 p. 385, 1892.  
*Van-der-Waals jr.* K. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 1896—1897, p. 248.  
*Богаевский*. Зап. Имп. Акад. Наук. (7) 5 Nr. 13 p. 65.  
*Batschinski*. Ztschr. f. phys. Chem. 43 p. 369, 1903.  
*Happel*. W. A. (4) 13 p. 340, 1904; 21 p. 342, 1906; 30 p. 175, 1909; 31 p. 841, 1910

## ГЛАВА ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ.

Равновесие соприкасающихся веществ. Правило фаз.  
Растворы.

§ 1. Введение. Нам остается рассмотреть группу весьма важных явлений. Некоторые из них уже были подробно разобраны, другие были лишь вкратце упомянуты, и, наконец, третьих еще вовсе не приходилось касаться в предыдущих главах. Наиболее важною задачею представляется, однако, не пополнение уже рассмотренного и не разбор новых явлений, но объединение многочисленных и разнообразных групп явлений, приведение их к одному весьма общему началу и, наконец, вывод свойств и законов этих явлений на основании некоторого характерного признака тех условий, при которых все эти явления происходят. Таким характерным признаком является соприкосновение разнородных веществ, при чем разнородность может быть как химическая, так и физическая. Явления, которые наблюдаются в растворах, представляют обширную и особенно интересную из относящихся сюда групп явлений.

Разработка, главным образом теоретическая, вопросов, с которыми нам предстоит ознакомиться, почти целиком принадлежит текущему сто-

летию, и ею занимались специалисты по термодинамике и химии. Можно сказать, что все относящиеся сюда вопросы принадлежат к области той обширной и сравнительно не давно возникшей науки, которая называется физической химией. В огромном большинстве даже обширных учебников физики многие из этих вопросов до сих пор вовсе не рассматриваются. И действительно, помещение разбора этих вопросов в учебнике физики встречает целый ряд затруднений, на которые указать мы считаем не только возможным, но и необходимым, ибо эти указания установят для читателя правильную точку зрения; они укажут нам на необходимость сделать выбор материала и объяснять отсутствие многих вопросов тем, кто ожидает, что в курсе физики можно исчерпать огромную область физико-химических явлений. Главнейшие затруднения заключаются в следующем.

1. Многие из относящихся сюда, тесно между собою сплетенных вопросов имеют чисто химический характер и требуют таких познаний по химии, что изложение их в курсе физики не представляется удобным и даже возможным.

2. Некоторые, и притом важнейшие из относящихся сюда явлений находятся в теснейшей связи с разнообразными электрическими явлениями, каковы электропроводность растворов, явления электролиза, действие гальванических элементов и др. Эти явления должны быть отнесены к другому отделу физики, и потому нам придется в т. IV еще раз возвратиться к некоторым вопросам, которым посвящена эта глава.

3. Основатель учения о соприкасающихся веществах Gibbs, а затем его последователи Roozeboom, Planck, Riecke, Nernst, Le Chatelier, Duhem, а также параллельно с ним работавший Van't Hoff изложили это учение в столь сложной математической форме, что повторение данного ими разбора наиболее общих случаев соприкосновения веществ заняло бы чрезмерно много места и по своему характеру не соответствовало бы нашему курсу. От наиболее общих выводов мы, таким образом, должны отказаться. Мы можем указать на обширное сочинение П. Т. Посальского „Приложение термодинамики к изысканию равновесия соприкасающихся масс,“ Одесса 1895, в котором читатели найдут полный разбор многих относящихся сюда вопросов, и притом в наиболее общей форме. Отказываясь, по необходимости, от самых общих выводов, мы встречаем не мало затруднений также и при разборе частных случаев, или при доказательстве отдельных к ним относящихся теорем.

4. Учение о соприкасающихся веществах возникло, как уже было сказано, сравнительно недавно, и нам кажется, что накопившийся научный материал до сих пор еще не был приведен в систему, достаточно ясную и полную, если, конечно, исключить упомянутые весьма общие выводы, в особенности Gibbs'a, Planck'a и Duhem'a. Помимо этих выводов, мы находим большое число работ различных ученых, из которых каждый имеет свою точку зрения и свой способ разбора вопросов, что не мало затрудняет всякую попытку систематически изложить эти вопросы.

До какой степени разнообразны относящиеся сюда вопросы можно видеть из следующего, далеко не полного их перечня: переход вещества из

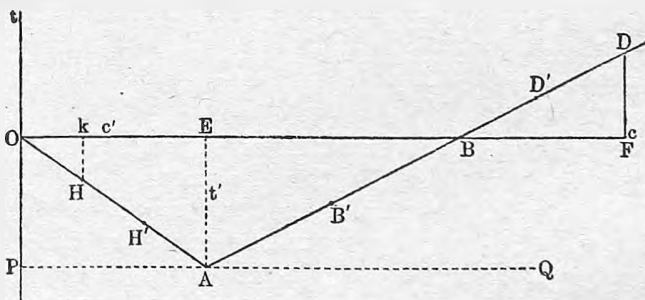
одного состояния в другое (плавление, испарение), аллотропические изменения, диссоциация во всех ее формах, включая и ионизацию электролитов, растворимость, упругость пара растворов, кипение растворов, затвердевание растворов, осмотическое давление, тепловые явления, сопровождающие растворение, а также разбавление растворов, общая теория растворов (Clausius'a, Arrhenius'a и van't Hoff'a), охлаждающие смеси, криогидраты, явления диффузии и т. д. Растворы могут быть твердых тел, жидкостей и газов, при чем и растворители могут быть не только жидкими, но также и твердыми и газообразными. Самый характер раствора может быть весьма различен, смотря по роли, которую при растворении играют химические явления; достаточно в этом отношении мысленно сравнить растворение в воде сахара, поваренной соли и серной кислоты. В нашем обзоре вопросов совершенно опущены вопросы чисто химического характера (химическое равновесие, скорость реакций и др.), а также все вопросы, относящиеся к области явлений электрических и отчасти уже упомянутые нами выше.

Из перечисленных вопросов мы рассмотрим те, которые представляют глубокий интерес для физики. Чтобы привести эти вопросы в необходимую систему и, насколько возможно, связать их между собою, мы считаем необходимым прежде всего рассмотреть знаменитое правило фаз Gibbs'a и теорию слабых растворов, данную Planck'ом.

Выяснение правила фаз возможно только на ряде примеров; при этом нам придется говорить о явлениях, отчасти известных из элементарного курса физики, отчасти разобранных нами в предыдущих главах и в т. I. Исключение составляют криогидраты, о которых нам еще не приходилось говорить и о которых придется упоминать, приводя примеры к правилу фаз. Поэтому мы предпосылаем правилу фаз статью о криогидратах.

**§ 2. Криогидраты.** Рассмотрим, что происходит при охлаждении раствора какой-либо соли в воде. Возьмем координатные оси  $tOc$  (рис. 195)

Рис. 195.



и примем за ординату температуру  $t$ , а за абсциссы — крепость  $c$  раствора, напр., весовое количество соли, растворенное в 100 весовых частях воды. При большом  $c$  раствор, постепенно охлаждаемый, окажется, насыщенным солью при некоторой сравнительно высокой температуре  $t$ ; величины  $c$  и  $t$  определяют положение некоторой точки  $D$ . Мы можем ска-



зять, что в  $D$  раствор насыщен: при дальнейшем его охлаждении начинается выделение соли из раствора. Если взять меньше соли, т. е. меньше  $s$ , то насыщение и затем выделение соли достигаются при более низкой температуре; вместо  $D$  имеем другую точку  $D'$ . Уменьшая постепенно  $s$ , мы получаем точки, геометрическое место которых представляет некоторую кривую линию  $DD'BB'$ , для простоты изображенную в виде прямой. Линия  $OB$  определяет количество  $s$  соли, потребное для насыщения 100 частей воды при  $0^\circ$ . При еще меньшем  $s$  раствор оказывается насыщенным при температуре ниже  $0^\circ$  (точки  $B'$ ).  $DB'$  можно назвать линией выделения соли или линией насыщения раствора солью. Обратимся к слабым растворам. Чистая вода выделяет лед при  $0^\circ$  (точка  $O$ ); если слабый раствор ( $s = Ok$ ) охлаждать, то из него начинает выделяться лед при некоторой температуре  $Hk < 0^\circ$ ; рассматривая раствор, как смесь ожиженного льда с ожиженной солью, мы по аналогии можем сказать, что в точке  $H$  раствор насыщен льдом. При несколько большем  $s$  получаем вместо  $H$  точку  $H'$ , выделение льда начинается при более низкой температуре. Геометрическое место точек  $H$  представляется в виде некоторой линии  $OH'$ , которую можно назвать линией выделения льда или линией насыщения раствора льдом.

Две линии  $DB'$  и  $OH'$  пересекаются в некоторой точке  $A$ , соответствующей определенной крепости  $s' = OE$  и определенной температуре  $t' = EA$ . Докажем, прежде всего, что всякий раствор при охлаждении должен дойти до точки  $A$ , т. е. до крепости  $s'$  и до температуры  $t'$ . Действительно, положим сперва, что имеем крепкий раствор, который при охлаждении начинает в  $D$  выделять соль. Тогда он делается менее крепким ( $s$  уменьшается) и может быть несколько более охлажден, вследствие чего еще соль выделится и т. д. Понятно, что состояние раствора, непрерывно выделяющего соль, будет меняться по линии  $DD'BB'$ , приближаясь к точке  $A$ . Положим теперь, что имеем слабый раствор, для которого  $s = Ok$ . В  $H$  начинается выделение льда, вследствие чего  $s$  увеличивается и температура дальнейшего выделения льда понижается; ясно, что состояние раствора, непрерывно выделяющего лед, должно меняться по линии  $OHN'$ , также приближаясь к точке  $A$ , которая и будет достигнута в обоих рассмотренных случаях, когда  $s$  сделается равным  $s'$  и в то же время  $t$  равным  $t'$ .

Что же произойдет при дальнейшем охлаждении раствора, состояние которого определяется точкою  $A$ ? Такой раствор будет затвердевать, как целое, т. е. без изменения крепости  $s'$ ; из него будет выделяться смесь соли и льда в постоянной пропорции  $s':100$ , при чем температура  $t'$  останется постоянною, пока не затвердеет вся масса раствора. Отдельное выделение льда или соли, или выделение смеси льда и соли в другой пропорции невозможно, так как при таком выделении остался бы раствор, в котором  $s > s'$  или  $s < s'$ ; но такие растворы не могут доходить до температуры  $t'$ . Определенная по составу смесь, выделяющаяся при температуре  $t'$ , называется криогидратом, и сама температура  $t'$  — криогидратной.

Величины  $c'$  и  $t'$  зависят от растворенного вещества и от растворителя, роль которого может, кроме воды, играть и другая жидкость. При данных веществах состав криогидрата зависит еще от внешнего давления  $p$ , но при данном давлении состав криогидрата (т. е.  $c'$ ) и криогидратная температура  $t'$  вполне определены.

Проведем через  $A$  прямую  $PQ$  параллельно оси абсцисс. Линия  $OAD$  и прямая  $PQ$  разделяют всю площадь на четыре части: выше линии  $OAD$ , т. е. в области  $tOAD$ , мы имеем ненасыщенные растворы, если  $t$  не слишком велико; ниже  $PAQ$  имеем смеси твердой соли и льда; области  $OAP$  и  $DAQ$  соответствуют неустойчивым состояниям раствора, а именно  $DAQ$  — пересыщенному,  $OAP$  — переохлажденному раствору.

Первый, исследовавший криогидраты, был Guthrie (1875), считавший их за определенные химические соединения; он дал и формулы для некоторых из них, напр.,  $2NaCl + 21H_2O (t' = -23^\circ)$ ,  $KNO_3 + 89,2H_2O$  и т. д. Первый Pfaundler выразил сомнение в химическом характере криогидратов; исследования Offer'a вполне подтвердили, что криогидраты представляют смеси, а не химические соединения. Наконец, одновременные работы Богородского (в Казани) и Ponsot, исследовавших криогидраты при помощи микроскопа, окончательно доказали несправедливость воззрений Guthrie. Состав криогидратов, как уже было упомянуто, зависит от внешнего давления; эту зависимость исследовал Roloff.

Криогидраты (Ponsot предлагает их назвать cryosels) могут быть получены и из растворов жидкостей; так для раствора алкоголя в воде  $t' = -34^\circ$ , а состав  $C_2H_6O + 8H_2O$ . Понятие о криогидратах может быть обобщено; расплавленные смеси двух веществ, вообще, выделяют при охлаждении или одну или другую из составных частей, и лишь при определенном составе смеси последняя затвердевает без изменения состава. Такого рода смеси называются эвтектическими. Вот некоторые примеры состава таких смесей и соответствующие температуры  $t'$  затвердевания: 53,14%  $KNO_3$  + 46,86%  $Pb(NO_3)_2 \dots t' = 207^\circ$ ; 67,10%  $KNO_3$  + 32,90%  $NaNO_3 \dots t' = 215^\circ$ ; 97,64%  $KNO_3$  + 2,36%  $K_2SO_4 \dots t' = 300^\circ$ ; 46,1%  $Bi$  + 53,9%  $Sn \dots t' = 133^\circ$ ; 59,2%  $Bi$  + 40,8%  $Cd \dots t' = 144^\circ$ ; 62% стеариновой кислоты + 38% пальмитиновой кислоты  $\dots t' = 56^\circ$ ; 31% нафталина + 69% паратолуидина  $\dots t' = 29^\circ,1$ .

В заключение приводим ряд чисел  $c$  и  $t'$  для некоторых криогидратов (растворитель везде вода).

	$CaO$	$Na_2SO_4$	$CuSO_4$	$KNO_3$	$ZnSO_4$	Трост. сахар	$NH_4Cl$	$NaCl$	$NaJ$
$c =$	0,14	4,60	16,9	11,2	30,8	51,4	19,6	26,6	—
$t' =$	$-0^\circ,15$	$-0^\circ,7$	$-2^\circ$	$-2,7$	$-7^\circ$	$-8^\circ,5$	$-15^\circ$	$-23^\circ$	$-30^\circ$ .

§ 3. Правило фаз. По обширности значения, по разнообразию тех случаев, к которым оно приложимо, правило фаз занимает совершенно исключительное положение между законами физики и химии. Оно было открыто J. Willard Gibbs'ом (1876), знаменитым американским ученым. В Европе первый Bakhuis Roozeboom, а за ним и другие голландские

ученые стали развивать учение Gibbs'a, к которому затем примкнули Duhem во Франции, Rieseke, Planck и др. в Германии, Meyerhoffer в Австрии и т. д.; из голландских ученых упомянем еще Schreinemakers'a и Vriens'a.

Правилу фаз посвящена обширная глава в сочинении Ostwald'a „Lehrbuch der allgemeinen Chemie,“ изд. 2-ое, том 2, часть 2-ая, стр. 124 и 301 (1897); специально этому правилу посвящены брошюра Meyerhoffer'a (1893) и книга Bancroft'a (1897). На русском языке имеется обстоятельное изложение правила фаз в статье А. Горбова (1898).

Прежде всего установим терминологию.

Системою соприкасающихся тел или просто системою мы будем называть совокупность тел твердых, жидких и газообразных, занимающих вместе некоторый об'ем  $v$  и находящихся под общим давлением  $p$  и при общей температуре  $t$ . При этом совокупность тел должна находиться в равновесии, т. е. в ней уже не должны происходить количественные или качественные изменения, напр., растворение, диффузия, диссоциация и т. д. Эти тела могут быть химически одинаковы и неодинаковы. Примерами системы могут служить: жидкость и над нею ее пар; одно вещество, отчасти в твердом состоянии, отчасти в жидком; то же и, кроме того, еще пар над жидкостью; раствор и пар растворителя или растворителя и растворенного; насыщенный раствор, пар и избыток растворенного; то же и, кроме того, еще лед; несколько жидкостей, несколько растворенных тел и пары жидкостей; тело с примесью продуктов его диссоциации и т. д.

Во всякой системе мы будем отличать фазы и вещества.

Понятие о фазе уже было дано на стр. 469, мы назвали фазою каждую из составных частей системы, которую можно отделить от остальных частей чисто механическим способом. Иначе говоря, фазы суть те однородные части, на которые разделяется система. Число твердых и жидких фаз может быть неопределенно велико; газообразных фаз может быть только одна, ибо два соприкасающихся газа не могут находиться в равновесии. Смесь газов, или произвольный раствор представляет одну фазу. Жидкость и пар, две не смешивающиеся жидкости, насыщенный раствор и избыток растворенного содержат две фазы. Примерами системы, содержащей три фазы, могут служить: 1) вода, лед и пар, 2) система  $CaCO_3 + CaO + CO_2$ , 3) насыщенный раствор, избыток растворенного и пар, 4) раствор, лед и пар и т. д. Система, состоящая из насыщенного раствора двух тел, избытков обоих тел и пара, или из насыщенного раствора одного тела, избытка последнего, льда и пара содержит четыре фазы.

Кроме фаз, следует отличать во всякой системе еще „вещества,“ или, точнее, „независимые вещества.“ По-немецки их называют Stoffe или unabhängige Bestandteile; Gibbs называет их bodies, Bancroft — components. Веществами (или компонентами) мы называем те химически разнородные части системы, которые, если они входят в состав фазы, могут быть количественно изменены в этой фазе, или „концентрация“ которых может быть изменена по произволу. Проф. Д. П. Коновалов любезно сообщил мне более ясное определение, к которым он сам пользуется:

вещества или компоненты суть те составные части системы, которые могут переходить из одной фазы в другую путем обратимого процесса. Заметим, что не так важно указание на компоненты системы, как указание на их число, т. е. на наименьшее число  $n$  составных частей системы, количественно определяющих собою остальные части, если система должна быть в равновесии при заданных условиях. Meyerhoffer, Planck, Bancroft и т. д. дают различные определения понятия о числе независимых веществ, и разобраться в этих определениях не легко. Но, к счастью, в каждом частном случае не трудно определить число  $n$ . Если в систему входит химическое соединение и продукты его разложения, то только последние суть независимые вещества, ибо ими вполне определяется количество соединения, могущее существовать в системе при заданных условиях. Приведем некоторые системы, содержащие по одному веществу; вода, лед и пар. смесь желтого фосфора с красным; смесь ромбической серы с моноклинномерной. Всякий раствор содержит, по крайней мере, два вещества — растворитель и растворимое. Если в водном растворе находится также и гидрат растворенного, то этот гидрат не есть отдельное независимое вещество, ибо при заданных условиях его количество определяется количеством воды и растворенного вещества. Система, состоящая из  $CaCO_3$ ,  $CaO$  и  $CO_2$ , содержит два вещества, ибо при заданной температуре количество  $CaCO_3$  вполне определяется количествами  $CaO$  и  $CO_2$ . Если допустить, что в водном растворе  $NaCl$  имеются свободные ионы  $Na$  и  $Cl$ , то все-таки  $NaCl$ ,  $Na$  и  $Cl$  составляют одно вещество, так как ионы  $Na$  и  $Cl$  отдельно не могут быть произвольно изменяемы количественно и не переходят из одной фазы в другую. Если в растворе  $NaCl$  еще растворить хлор, то такой раствор будет содержать три вещества: растворитель, соль и хлор.

Мы поставили выше условие, чтобы система находилась в равновесии, чтобы в ней не происходили никакие изменения. Характер равновесия может быть, однако, разнообразный, и мы будем отличать несколько родов устойчивого равновесия. Пусть  $p$  и  $t$  давление и температура системы.

Если самое существование системы, т. е. наличие всех ее составных частей (независимо от их количественных отношений), обусловлено существованием одной определенной температуры  $t'$  и одного определенного давления  $p'$ , так что при других  $t$  или других  $p$  система невозможна, то мы будем говорить, что равновесие системы абсолютное, или что мы имеем случай равновесия в многократной (multiple) точке. Смысл последнего термина выяснится ниже. Trevor предложил называть такую систему инвариантною (nonvariant system).

Если при наличии составных частей системы одна и только одна из величин  $p$  или  $t$  может быть выбрана произвольно, а другая является вполне определенной функцией первой, то мы говорим, что система находится в полном равновесии (vollständiges Gleichgewicht). Trevor называет такую систему моновариантною.

Если при наличии составных частей системы обе величины  $p$  и  $t$  могут быть выбраны произвольно, то мы говорим, что система находится

в неполном равновесии (*unvollständiges Gleichgewicht*). Тревор называет такую систему дивариантной.

После всех этих подготовлений мы приступим к выяснению, правила фаз, которое может быть высказано в виде двух положений. Пусть  $n$  числа независимых веществ,  $N$  число фаз, входящих в состав системы.

**Положение I.** Число  $N$  фаз не может превышать числа  $n$  независимых веществ более, чем на два;

$$N \leq n + 2.$$

Ни при каких условиях не может образоваться система из  $N = n + 3$  фаз, или вообще из  $N$  фаз, где  $N > n + 2$ .

**Положение II.** Система находится:

- при  $N = n + 2$  . . . в равновесии абсолютном (равновесие в многократной точке;  $p$  и  $t$  вполне определенные; система нонвариантная);
- при  $N = n + 1$  . . . в равновесии полном ( $p$  или  $t$  произвольно; система моновариантная);
- при  $N = n$  . . . . в равновесии неполном ( $p$  и  $t$  произвольны; система дивариантная).

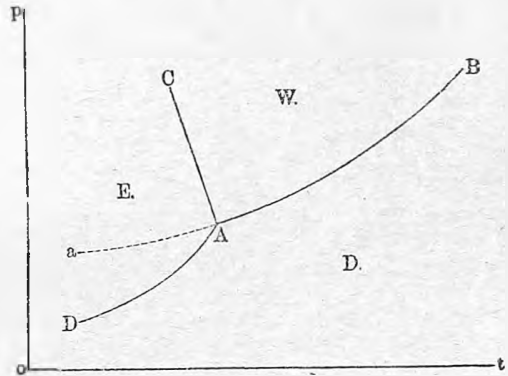
Строгие, но весьма сложные доказательства правила фаз даны Gibbs'ом, Riecke и Planck'ом; простые по виду, но не всегда убедительные доказательства дали Nernst, Meyerhoffer, Wind, Raveau, Ponsot, Perrin, Бук, Mueller, Boulouch (1909) и др. Мы предпочитаем вовсе не приводить доказательства, ограничиваясь введением в курс физики этого важного начала; мы приведем примеры, на которых оно подтверждается, и нам кажется, что совокупность этих примеров более разъясняет сущность дела и даже убедительнее доказывает верность правила фаз, чем упомянутые сложные доказательства, вращающиеся в сфере чрезмерно отвлеченных представлений. Мы рассмотрим различные комбинации чисел  $n$  и  $N$ .

I. Одно вещество:  $n = 1$ . Одно вещество в одной фазе ( $N = 1 = n$ ) находится в неполном равновесии; и действительно, имея отдельно взятое твердое, жидкое или газообразное тело, мы можем произвольно менять  $p$  и  $t$ ; при двух фазах ( $N = 2 = n + 1$ ) мы должны иметь полное равновесие; при трех фазах ( $N = 3 = n + 2$ ) равновесие абсолютное или в „тройной“ точке. Одно вещество не может составлять системы, находящейся в равновесии, в более чем трех фазах. Приводим примеры:

A. Вещество  $H_2O$ . Возьмем координатные оси (рис. 196), и пусть абсциссы и ординаты суть температуры  $t$  и давления  $p$ . Вещество  $H_2O$  может существовать в трех фазах, как пар, вода и лед, но не более. Для каждой отдельной фазы могут меняться  $p$  и  $t$ , и каждой такой отдельной фазе соответствует на рис. 196 сплошная часть плоскости или область; эти области обозначены через  $D$ . (пар),  $W$ . (вода),  $E$ . (лед). Две фазы дают полное равновесие; из величин  $p$  и  $t$  может быть произвольно выбрана

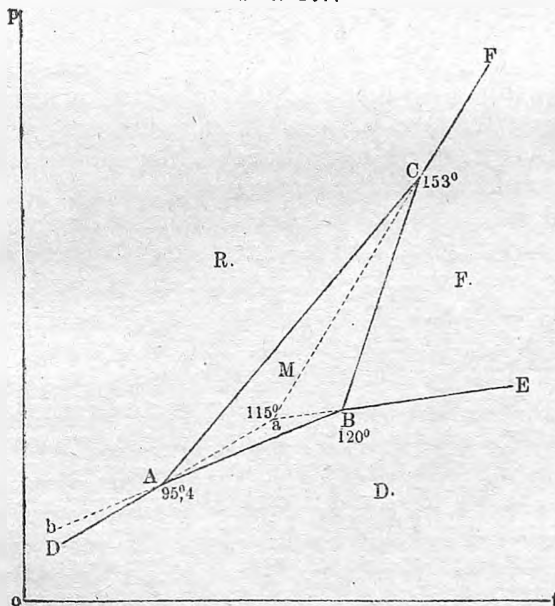
только одна. Так в системе пар — вода имеем  $p = f_1(t)$ , уравнение пограничной кривой  $AB$ ; система вода — лед дает  $p = f_2(t)$  и кривую  $AC$ ; наконец, система лед — пар дает  $p = f_3(t)$  и кривую  $AD$ , которая в  $A$  не имеет общей касательной с  $AB$ , как было показано на стр. 556. Все три фазы могут одновременно существовать только при одном определенном давлении  $p = p'$  и одной определенной температуре  $t = t'$ ;  $p'$  есть давление водяного пара при температуре  $t'$ , которая немного выше  $0^\circ$ , и которая есть точка плавления льда при давлении  $p'$ . Мы видели, что  $p' = 4,62$  мм. ртутн и  $t' = +0^\circ,0074$ . Системе из всех трех фаз соответствует тройная точка  $A$ , т. е. точка, принадлежащая трем пограничным кривым. Итак, одной фазе соответствует на нашем рисунке область, двум фазам — линия, трем — точка. Все это вполне согласно с правилом

Рис. 196.



фаз. Понятно, что, вместо  $H_2O$ , мы могли бы рассматривать и другие вещества, которые при повышении температуры плавятся и испаряются.

Рис. 197.



На рис. 196 проведена еще одна линия  $Aa$  (пунктиром). Представляя продолжение линии  $AB$ , она соответствует неустойчивому равновесию, в котором находится система вода — пар ниже  $0^\circ$ , когда мы имеем дело с переслажденною водою. Мы видели (стр. 556), что упругость паров такой воды больше упругости паров льда, и что, след.,  $Aa$  лежит выше  $AD$ . Случаи неустойчивого равновесия играют вообще очень важную роль, все более выясняющуюся в настоящее время. Если одна из фаз  $\alpha$  от прибавки малого количества вещества, находящегося в другой фазе  $\beta$ , переходит в эту фазу  $\beta$ , то мы говорим, что система находится в неустойчивом равновесии относительно фазы  $\beta$ .

Так, кривая  $Aa$  (рис. 196) соответствует состоянию системы, неустойчивому относительно твердой фазы.

*B.* Вещество *S*. Это вещество известно нам в четырех фазах: пар (*D.*), жидкая сера (*F.*), твердая сера ромбическая (*B.*) и твердая моноклиномерная (*M.*). По правилу фаз все четыре фазы не могут существовать одновременно, составляя систему соприкасающихся между собою тел. На рис. 197 буквы *D.*, *F.*, *B.* и *M.* изображают упомянутые четыре фазы; сплошные линии соответствуют устойчивым, пунктирные — неустойчивым сочетаниям двух фаз. Тройные точки *A*, *B*, *C* и *a* соответствуют системам, содержащим три фазы; из них последняя находится в неустойчивом равновесии. Рисунок 197 совершенно схематический, и линии для простоты проведены прямыми. Температура *t* перехода ромбической серы в моноклиномерную зависит от давления *p*, повышаясь, когда *p* растет. При  $p = 4$  атм. имеем  $t = 95^{\circ},6$ ; если  $p = 12$  атм., то  $t = 96^{\circ},2$ . Линия *DA* соответствует ромбической сере + пары серы. В точке *A* происходит переход ромбической серы в моноклиномерную, при чем поглощается (аналогично плавлению) некоторое количество скрытой теплоты (2,52 калории). Если сера при этом находится под давлением  $p'$  своих паров, то температура  $t'$  может быть только одна определенная, и, таким образом, мы имеем первый из возможных случаев абсолютного равновесия в точке *A* (ромб. + моноклин. + пар). Линия *AB* соответствует системе моноклин. сера + пар; при  $120^{\circ}$  моноклин. сера плавится, находясь под давлением своих паров. Так как точка плавления зависит от давления, то ясно, что *p* и *t* в *B* вполне определенные; наличие трех фаз (монокл. сера + жидкая + пар) дает второй случай абсолютного равновесия в тройной точке *B*. Линия *BC* соответствует системе моноклин. сера + жидкая (при отсутствии пара), для которой *t* есть определенная функция от *p*. Линия *AC* выражает систему ромбич. сера + монокл. сера (при отсутствии пара); координаты двух точек этой линии были приведены выше. Линии *BC* и *AC* пересекаются в тройной точке *C*, в которой имеем абсолютно устойчивую систему ромб. сера + монокл. сера + жидкость. Эту точку еще не удалось реализовать; ее координаты приблизительно  $131^{\circ}$  и 400 атм. Наконец, линия *CF* соответствует системе ромб. сера + жидкая сера; здесь давления очень велики, монокл. сера вовсе не образуется.

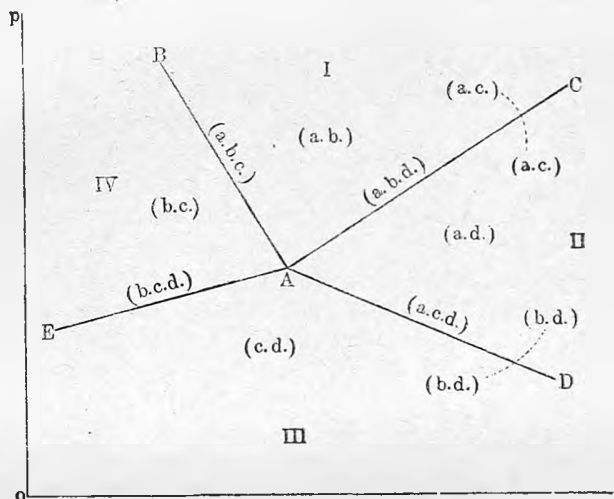
Все рассмотренные системы (шесть с двумя и три с тремя фазами) устойчивы. Переходим к неустойчивым. Ромбическая сера вовсе не переходит в моноклиномерную, если не прибавить к ней маленького кусочка последней. Если такой кусочек не прибавлен, то получается при  $t > 95^{\circ},4$  неустойчивая система: ромбическая сера + пар и линия *Aa*, продолжение линии *AD*. При  $115^{\circ}$  ромбическая сера плавится, находясь под давлением своих паров. Таким образом, мы получаем четвертую тройную точку *a* с тремя фазами ромбич. сера + жидкая + пар. Если нагревание происходит при отсутствии пара, то точка плавления ромбической серы зависит от давления, и мы имеем неустойчивую систему ромбич. сера + жидкая и линию *aC*, которая, очевидно, должна проходить через точку *C* и иметь своим продолжением линию *CF*. Линия *aB* соответствует неустойчивой системе:

расплавленная ромбическая сера + пар. Наконец, при охлаждении монокл. серы, к которой не примешан кусочек серы ромбической, и при  $t < 95^{\circ},4$ , получается неустойчивая система монокл. сера + пар и линия  $Ab$ , прямое продолжение линии  $BA$ .

Мы видим, что в разобранным примере все возможные комбинации вполне согласуются с правилом фаз: каждая из систем, составленных из двух фаз, находится в полном равновесии ( $p$  и  $t$  зависят друг от друга); три фазы дают абсолютное равновесие в одной из тройных точек; система, содержащая четыре фазы, невозможна.

Подобно тому, как мы здесь рассмотрели серу, можно исследовать

Рис. 198.



и другие случаи аллотропических и изомерных превращений, напр., модификации фосфора, циан и парацян и др.

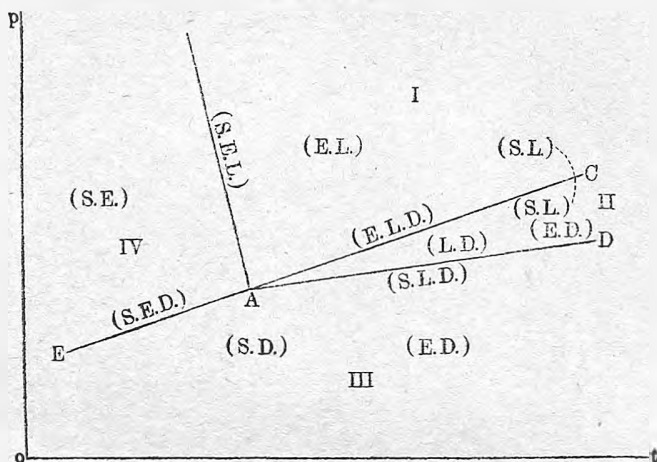
II. Два вещества;  $n = 2$ . Два вещества в двух фазах ( $N = 2 = n$ ) находятся в неполном равновесии ( $p$  и  $t$  независимы друг от друга); при трех фазах ( $N = 3 = n + 1$ ) имеем полное равновесие ( $p$  и  $t$  связаны уравнением); при четырех фазах ( $N = 4 = n + 2$ ) получается абсолютное равновесие в четырехкратной точке. Более четырех фаз не может содержать система, состоящая из двух веществ.

Разбор различных сюда относящихся случаев представляется иногда уже весьма сложным, и мы ограничиваемся немногими указаниями. Сюда относятся растворы, разные случаи диссоциации, напр., переходы высших гидратов солей в низшие или в безводные соли. При четырех фазах могут существовать четыре различные системы, содержащие каждая по три фазы, и шесть различных систем, состоящих каждая из двух фаз. Рассмотрим сперва общий вопрос об областях, занимаемых этими системами. Обозначим четыре фазы символически через  $a, b, c$  и  $d$ . Четыре системы  $(abc)$ ,  $(abd)$ ,  $(acd)$  и  $(bcd)$  находятся в полном равновесии, и им соответствуют четыре



функции вида  $p = f(t)$ , или в системе  $pOt$  (рис. 198) четыре кривые линии  $AB$ ,  $AC$ ,  $AD$  и  $AE$ , которые сходятся в четырехкратной точке  $A$ , соответствующей системе  $(abcd)$ . Кривые разделяют площадь на четыре части, обозначенные римскими числами. Каждая две соседние кривые имеют две общие фазы; область системы, состоящей из этих двух фаз, и есть часть площади, ограниченная этими линиями. Таким образом, системы  $(ab)$ ,  $(ad)$ ,  $(cd)$  и  $(bc)$ , находящиеся в неполном равновесии, занимают четыре области I, II, III и IV. Далее, противоположные линии  $AB$  и  $AD$  имеют общие фазы  $a$  и  $c$ ; система  $(ac)$  занимает, следовательно, или I + II или

Рис. 199.



III + IV. Наконец, линии  $AC$  и  $AE$  имеют общие фазы  $b$  и  $d$ ; система  $(bd)$  занимает части II + III или IV + I. Какое бы из двух возможных распределений ни имело место, мы всегда получим в результате (см. рисунок), что одна часть плоскости занята одной системой ( $bc$  в IV), противоположная ей — тремя системами ( $ad$ ,  $ac$  и  $bd$  в II), две остальные части — двумя системами каждая ( $ab$  и  $ac$  в I,  $cd$  и  $bd$  в III).

Все сказанное дает нам вывод Roozeboom'a:

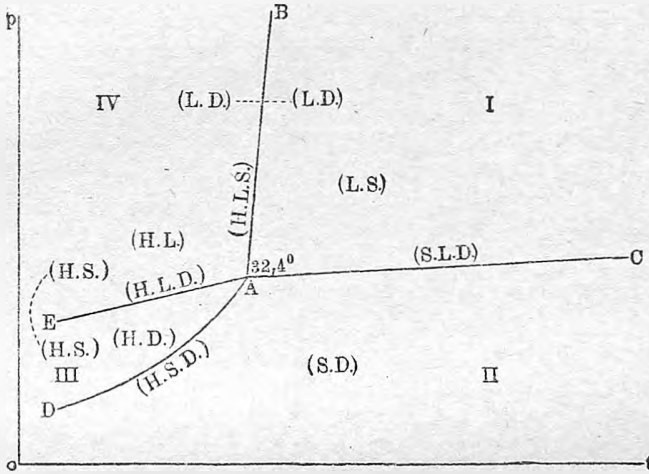
Два вещества в четырех фазах дают шесть систем, находящихся в неполном равновесии; из них четыре занимают по одной, две — по две части площади, при чем, однако, одна из четырех частей площади занята одной системой, противоположная часть — тремя, а остальные две части — каждая двумя системами. Четыре части площади разграничены четырьмя линиями, соответствующими четырем системам, находящимся в полном равновесии и содержащим по три фазы каждая.

Рассмотрим несколько примеров.

А. Раствор соли в воде. Два вещества суть: соль и  $H_2O$ . Четыре возможные фазы: пар ( $D.$ ), раствор ( $L.$ ), лед ( $E.$ ) и твердая соль ( $S.$ ). Четыре системы (см. рис. 199): соль + лед + раствор ( $S. E. L.$ ), лед + раствор +

+ пар (*E.L.D.*), соль + раствор + пар (*S.L.D.*) и соль + лед + пар (*S.E.D.*), как того требует правило фаз, суть системы, находящиеся в полном равновесии, ибо для каждой из этих систем можно произвольно выбрать  $p$  или  $t$ . Четыре линии *AB*, *AC*, *AD* и *AE* соответствует этим четырем системам; четыре линии пересекаются в четырехкратной точке *A*, которой соответствует система: пар + раствор + лед + соль. Это криогидратная точка, и мы видели в §2, что такая система, действительно, возможна только при одной определенной температуре  $t'$  и одном определенном давлении  $p'$ ;  $p'$  и  $t'$  суть координаты точки *A*. Итак, при четырех фазах ( $N = n + 2$ ) мы, действительно, имеем абсолютное равновесие в четырех-

Рис. 200.



кратной точке. Системы, состоящие из двух фаз, находятся в неполном равновесии; так, напр., система раствор + пар (*L. D.* в  $II$ ) обладает при данном  $t$  различными  $p$ , смотря по содержанию соли в растворе; подобнее относится и к остальным системам, содержащим две фазы. Соответственно схеме, показанной на рис. 198, и следуя Meyerhoff'у, мы на рис. 199 показали области всех шести систем, содержащих по две фазы. Но мне кажется, что в данном случае следует совершенно исключить систему лед + пар (*E. D.*), так как в ней содержится только одно вещество. Для этой системы  $N = n + 1$ , а не  $N = n$ ; она находится в полном равновесии; см. линию *AD* на рис. 199.

*B.* Соль  $Na_2SO_4 + 10H_2O$ . Эта соль может распадаться на безводную соль  $Na_2SO_4$  и воду, так что мы имеем два вещества  $Na_2SO_4$  и  $H_2O$ . Если нагревать гидрат ( $H. = Na_2SO_4 + 10H_2O$ ) в безвоздушном пространстве, то из него выделяется пар и образуется соль ( $S. = Na_2SO_4$ ). Каждой температуре  $t$  соответствует определенное давление  $p$ , независимо от пространства, занимаемого парами, а след., и количества расложившегося гидрата. Таким образом система из трех фаз: гидрат + соль + пар (*H. S. D.*) находится в полном равновесии, и ей соответствует некоторая кри-

вая  $DA$  (рис. 200). Если при тех же  $t$  увеличить давление и уменьшить объем, то часть  $Na_2SO_4 + 10H_2O$  переходит в насыщенный раствор безводной соли. С увеличением давления  $p$  повышается температура  $t$  этого перехода.

Вторая система из трех фаз: гидрат + раствор + пар ( $H.L.D.$ ) также находится в полном равновесии; ей соответствует линия  $EA$ . Линии  $EA$  и  $DA$  пересекаются в точке  $A$ , в которой имеем все четыре фазы гидрат + соль + раствор + пар; эта система ( $N = n + 2$ ) находится в абсолютном равновесии; температура  $t' = 32,28^\circ$ , давление  $p'$  пара вполне определенное (немного меньше давления пара над чистой водою при  $33^\circ$ ). Точка  $A$  четырехкратная, ибо в ней встречаются еще две линии. Линия  $AC$  соответствует системе: соль + раствор + пар ( $S.L.D.$ ); гидрат весь разложился. Наконец, линия  $AB$  соответствует системе: гидрат + раствор + соль ( $H.L.S.$ ); чем больше давление, тем, как оказывается, выше температура распада гидрата на раствор и безводную соль. Системы из двух фаз, находящиеся в неполном равновесии ( $N = n$ ), и занимающие по одной из четырех частей плоскости, суть раствор + соль ( $L.S.$ ), соль + пар ( $S.D.$ ), гидрат + пар ( $H.D.$ ) и гидрат + раствор ( $H.L.$ ). Системы: гидрат + соль ( $H.S.$  в III и IV) и раствор + пар ( $L.D.$  в IV и I) занимают каждая по две части плоскости.

*C.* Другие примеры. Roozeboom исследовал еще целый ряд систем, состоящих из двух веществ, могущих дать 4, 5 и более фаз. Сюда относятся системы ( $H_2O, SO_2$ ), ( $Cl_2, H_2O$ ), ( $Br_2, H_2O$ ), ( $HBr, H_2O$ ), ( $HCl, H_2O$ ), ( $Fe_2Cl_6, H_2O$ ), ( $NH_4Br, NH_3$ ) и др. Во всех этих случаях существуют и твердые фазы; в последнем из приведенных примеров даже три различные твердые фазы, содержащие 1, 3 и 6 частиц  $NH_3$ . Чрезвычайно сложный случай системы ( $Cl, J$ ) изучил Stortenberg.

Система ( $H_2O, SO_2$ ) дает пять фаз: твердый гидрат  $SO_2 + 7H_2O$ , раствор  $SO_2$  в воде, раствор воды в жидкой  $SO_2$ , смесь паров  $SO_2$  и  $H_2O$ , лед. Все пять фаз одновременно не могут входить в состав системы. Системы из четырех фаз находятся в абсолютном равновесии, и таких систем известно две, соответствующие двум различным четырехкратным точкам. Одной из этих систем, а именно: твердый гидрат + раствор  $SO_2$  в воде + + раствор воды в жидкой  $SO_2$  + смесь паров  $SO_2$  и  $H_2O$  соответствует точка  $p' = 177,3$  см. ртuti,  $t' = 12^\circ,1$ . Другая система: лед + твердый гидрат + раствор  $SO_2$  в  $H_2O$  + смесь паров  $HO_2$  и  $SO_2$  может существовать только при  $t' = -2^\circ,6$  и  $p' = 21,1$  см. ртuti.

Упомянем еще, что система  $CaCO_3, CaO, CO_2$ , которая состоит из двух независимых веществ  $CaO$  и  $CO_2$  (ибо  $CaCO_3$  представляет соединение этих двух), так что  $n = 2$ , и содержит три фазы ( $N = 3 = n + 1$ ) должна, согласно правилу фаз, находиться в полном равновесии. И, действительно, мы знаем, что в этом классическом примере диссоциации давление  $p$  есть определенная функция температуры, пока, кроме газа  $CO_2$ , обе твердые фазы находятся налицо.

III. Три и четыре вещества. Когда  $n = 3$ , то системы из четырех фаз находятся в полном равновесии; система из пяти фаз находится

в абсолютном равновесии в пятикратной точке. Здесь не место рассматривать столь сложные случаи, и потому ограничиваемся краткими указаниями. Сюда относятся, напр., растворы двух солей *A* и *B* в воде, когда возможна двойная соль *AB*. Подробно исследована система, состоящая из трех веществ  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$  и  $H_2O$ . Система из пяти фаз:  $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (астраханит) +  $Na_2SO_4$  +  $MgSO_4$  + раствор + пар находится в абсолютном равновесии, существуя только при  $t = 22^\circ$  и  $p = 19,6$  мм. ртутн.

При  $n = 4$  имеем абсолютное равновесие, если число фаз  $N = 6$ . Так, напр., четыре, вещества  $Na_2SO_4$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ , и  $H_2O$  могут дать систему  $KCl + Na_2SO_4, 10H_2O + NaCl + NaK_3(SO_4)_2$  + раствор + пар, находящуюся в абсолютном равновесии при  $t' = 3^\circ,5$  в шестикратной точке.

Упомянем еще, что Schreinemakers (1907—1910) исследовал целый ряд кватернарных систем ( $n + 4$ ) и, прежде всего (1907), систему вода — этиловый алкоголь — сернистый литий — сернистый аммоний, содержащую две жидкие фазы; соответствующие слои различались процентным содержанием алкоголя и солей. Затем (1909) он исследовал теоретически, вообще, различные возможные случаи кватернарных систем, а экспериментально — различные отдельные случаи, например, системы:  $H_2O - NaCl - BaCl_2 - CuCl_2$ ;  $H_2O -$  этиловый алкоголь —  $AgNO_3 - NH_4NO_3$ ;  $N_2O - CuCl_2 - BaBl_2 - NH_4Cl$ ;  $H_2O - CuSO_4 - Li_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4$ ;  $H_2O -$  этиловый алкоголь —  $NaCl - Na_2SO_4$ ;  $H_2O - Na_2O - BaO - HCl$ ;  $H_2O - CuSO_4 - CuCl_2 - (NH_4)_2SO_4$ ;  $H_2O - Li_2SO_4 - FeSO_4 - (NH_4)_2SO_4$  (1910).

Ограничиваемся этими примерами, в достаточной мере раз'ясняющими правило фаз и показывающими, каким образом можно руководиться этим правилом при разборе сложных случаев соприкосновения различных веществ, составляющих систему, находящуюся в равновесии.

§ 4. Термодинамическая теория слабых растворов по Планк'у. Под слабым раствором мы будем понимать газообразную, жидкую или твердую фазу, в состав которой входит ряд веществ, при чем, однако, одно из веществ количественно значительно преобладает над другими. Это вещество мы назовем растворителем, остальные вещества — растворенными. Пусть  $n_0$  число грамм-молекул растворителя,  $n_1, n_2, n_3, \dots$  число грамм-молекул растворенных веществ; мы полагаем, что  $n_0$  велико сравнительно с остальными  $n$ . Величины

$$h_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \dots \dots \dots (1)$$

где  $i = 0, 1, 2, 3$  и т. д., мы назовем концентрациями; очевидно,  $h_0$  близко к единице, остальные  $h$  малые дроби. Из (1) следует:

$$\sum h_i = 1 \dots \dots \dots (2)$$

Пусть  $u_0$  энергия,  $v_0$  объем одной грамм-молекулы растворителя. Допускаем, что энергия  $U$  и объем  $V$  раствора могут быть представлены в виде

$$U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + n_3 u_3 + \dots = \sum n_i u_i \dots \dots \dots (3)$$

$$V = n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3 + \dots = \sum n_i v_i \dots \dots \dots (4)$$

Здесь  $u_i$  и  $v_i$  зависят от соответствующего растворенного вещества и от растворителя, но не зависят от остальных растворенных веществ. Последнее предположение допустимо только для слабых растворов. Если прибавить к раствору грамм-молекулу растворителя, то, вместо  $n_0$ , будем иметь  $n_0 + 1$ , а, вместо  $V$  и  $U$ , получим  $V + v_0$  и  $U + u_0$ . Первое показывает, что дальнейшее разбавление „слабого“ раствора происходит без сжатия или расширения, а след. и без производства внешней работы. Второе ( $U + u_0$ ) показывает, что и энергия при разбавлении не меняется, т. е., что и внутренняя работа нуль. Отсюда ясно, что разбавление „слабого“ раствора не сопровождается тепловыми эффектами. Если разбавление вызывает изменение объема или сопровождается тепловыми эффектами, то это должно указывать на химические преобразования, происходящие между молекулами разбавленных веществ, т. е., что меняются числа  $n_1, n_2, n_3$  и т. д. Пусть  $t$  температура,  $p$  давление раствора. Требуется определить условия равновесия раствора при заданных  $p$  и  $t$ , т. е. условия, при которых в растворе не происходят химические преобразования, меняющие числа  $n_i$  или  $h_i$ . Проще говоря: требуется найти условия, которым должны удовлетворять числа  $n_i$  или концентрации  $h_i$ , чтобы при данных  $p$  и  $t$  наступило химическое равновесие в слабом растворе. Мы знаем, что условие равновесия приводится к виду  $d\Phi = 0$ , где  $d\Phi$  изменение термодинамического потенциала, вызванное таким изменением системы (при  $t = \text{Const.}$  и  $p = \text{Const.}$ ), которое совместимо с основными условиями, связывающими величины  $n_i$  между собою (см. ниже). Величина  $\Phi = U - TS + pV$ , где  $U$  энергия,  $V$  об'ем,  $T$  абсолютная температура,  $S$  энтропия раствора. Основная формула (63, e) стр. 429 дает

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{\sum n_i du_i + p \sum n_i dv_i}{T} = \sum n_i \frac{du_i + d p v_i}{T}.$$

Так как последняя сумма должна быть полным дифференциалом, то должны существовать функции  $s_i$  от  $t$  и  $p$ , дифференциалы которых равны

$$d s_i = \frac{d u_i + d p v_i}{T} \dots \dots \dots (4, a)$$

Итак, мы имеем  $ds = \sum n_i ds_i = \sum d(n_i s_i)$ . Отсюда

$$S = \sum (n_i s_i + b_i) \dots \dots \dots (5)$$

где  $b_i$  от  $t$  и  $p$  не зависят, но могут зависеть от  $n_i$ . Для определения величин  $b_i$ , Planck допускает, что, при достаточно высоком  $t$  и малом  $p$ , весь раствор может быть превращен в смесь совершенных газов. Если практически такой переход невыполним без изменения чисел  $n_i$ , то это обстоятельство, по мнению Planck'a, не должно иметь влияния на верность результатов нашего вывода. Для энтропии газов можно вывести формулу:

$$S = \sum n_i \left( c_i \lg T + H \lg \frac{T}{p} - H \lg h_i + k \right) \dots \dots \dots (6)$$

где  $c_i$  теплоемкость при постоянном об'еме,  $H$  постоянное для всех газов

число, равное коэффициенту в формуле  $pv = HT$ , отнесенной к одной грамм-молекуле газа;  $k_i$  постоянные, не зависящие от  $n_i$ . Части, не зависящие от  $p$  и  $T$ , должны быть одинаковы в (5) и (6), откуда  $b_i = n_i (k_i - H \lg h_i)$ , так что для  $S$  получается

$$S = \sum n_i (s_i + k_i - H \lg h_i) \dots \dots \dots (7)$$

Для термодинамического потенциала  $\Phi = U - TS + pV$  получаем

$$\begin{aligned} \Phi &= \sum n_i u_i - \sum n_i T (s_i + k_i - H \lg h_i) + p \sum n_i v_i, \\ \Phi &= T \sum n_i \left( H \lg h_i - s_i - k_i + \frac{u_i + p v_i}{T} \right) \dots \dots \dots (8) \end{aligned}$$

Если мы введем обозначения

$$s_i + k_i + \frac{u_i + p v_i}{T} = \varphi_i \dots \dots \dots (8, a)$$

то

$$\Phi = T \sum n_i (H \lg h_i - \varphi_i) \dots \dots \dots (9)$$

где  $\varphi_i$  зависят от  $p$  и  $T$ . Положим, что одно из возможных химических превращений (при  $T = \text{Const.}$  и  $p = \text{Const.}$ ) определяется изменением величин  $n_i$  на  $dn_i$ ; тогда условие  $d\Phi = 0$  дает

$$\sum (H \lg h_i - \varphi_i) \delta n_i + H \sum n_i \delta \lg h_i = 0.$$

Второй член равен нулю, ибо  $\sum n_i \delta \lg h_i = \sum \frac{n_i}{h_i} \delta h_i$ ; но  $\frac{n_i}{h_i} = \sum n$ ; след., второй член равен  $\sum n_i$ ,  $\sum \delta h = \sum n$ ,  $\delta \sum h_i = 0$ , так как  $\sum h_i = 1$  и след.,  $\delta \sum h_i = 0$ . Таким образом, остается

$$\sum (H \lg h_i - \varphi_i) \delta n_i = 0 \dots \dots \dots (9, a)$$

Величины  $\delta n_i$  не могут быть произвольными, так как химические превращения могут происходить только путем распада и образования целых молекул. Величины  $\delta n_i$  должны относиться друг к другу, как целые числа  $\nu_i$ , показывающие, сколько молекул данного вещества образуется ( $\nu_i > 0$ ) или распадается ( $\nu_i < 0$ ). Для случая диссоциации  $2JH = H_2 + J_2$  имеем  $\nu_1 = -2$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_3 = 1$ ; для случая  $N_2O_4 = 2NO_2$ , очевидно,  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 2$ , а для случая  $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$  имеем  $\nu_1 = -1$ ;  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_3 = 1$ . Заменяя  $\delta n_i$  в (9, a) пропорциональными им целыми числами  $\nu_i$ , получаем

$$\sum \nu_i \lg h_i = \frac{1}{H} \sum \nu_i \varphi_i \dots \dots \dots (10)$$

Правая сторона не зависит от чисел  $n_i$  или  $h_i$ ; она функция от  $p$  и  $t$ , которую мы обозначим через  $\lg K(p, t)$  или просто через  $\lg K$ . Таким образом, получаем окончательно условие равновесия слабого раствора, т. е. условие отсутствия реакции, определяемой числами  $\nu_i$ :

$$\sum \nu_i \lg h_i = \lg K(p, t) \dots \dots \dots (11)$$

или

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \dots = K(p, t) \dots \dots \dots (12)$$

Если возможны еще другие реакции, то получается ряд подобных условий равновесия, с различными  $\nu_i$  и различными функциями  $K$ . Условие (12) называется уравнением Planck'a. Gibbs дал уравнение, которое представляет частный случай уравнения Planck'a, а именно, когда рассматриваемый раствор газообразен. Но зато уравнение Gibbs'a относится не только к „слабым растворам“, но к произвольной смеси газов; функция  $K(p, t)$  имеет в уравнении Gibbs'a вполне определенный вид.

С изменением  $p$  и  $t$  меняется и условие равновесия. Выведем общие выражения для производных от  $\lg K$  по  $p$  и  $t$ . Пусть  $S$  то увеличение об'ема, которое сопровождается реакцией, определяемой числами  $\nu_i$ , и пусть  $q$  то количество теплоты, которое поглощается при той же реакции. Очевидно,  $S = E \nu_i \nu_i$ ; энергия увеличивается на величину  $E \nu_i \nu_i$ ; внешняя работа равна  $pS = p \sum \nu_i \nu_i$ . Выражая  $q$  в механических единицах, получаем  $q = \sum \nu_i u_i + p \sum \nu_i \nu_i$ . Равенство  $\lg K = \frac{1}{H} \sum \nu_i \varphi_i$  дает

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{1}{H} \sum \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T}, \quad \frac{\partial \lg K}{\partial p} = \frac{1}{H} \sum \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} \quad \dots \quad (12, a)$$

Формула (8, a) дает

$$d\varphi_i = ds_i - \frac{du_i + p d\nu_i + \nu_i dp}{T} + \frac{u_i + p\nu_i}{T^2} dT,$$

или, см. (4, a),

$$d\varphi_i = \frac{u_i + p\nu_i}{T^2} dT - \frac{\nu_i}{T} dp.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial T} = \frac{u_i + p\nu_i}{T^2}, \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} = -\frac{\nu_i}{T}.$$

Затем, (12, a), дает

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{1}{HT} \left( \sum \nu_i u_i + p \sum \nu_i \nu_i \right), \quad \frac{\partial \lg K}{\partial p} = -\frac{1}{HT} \sum \nu_i \nu_i,$$

или

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad \dots \quad (13)$$

$$\frac{\partial \lg K}{\partial p} = -\frac{S}{HT} \quad \dots \quad (14)$$

Эти весьма замечательные формулы показывают, что если реакция происходит без тепловых эффектов ( $q = 0$ ), то условие равновесия не зависит от температуры; если реакция происходит без изменения об'ема ( $S = 0$ ), то условие равновесия не зависит от давления. Понятно, что под равновесием следует понимать отсутствие именно той реакции, к которой относятся величины  $q$  и  $S$ .

Выведенные нами основные формулы (11), (12), (13) и (14) относятся к одному слабому раствору, т. е. к одной газообразной, жидкой или твердой фазе. Перейдем к случаю системы, состоящей из произвольного числа фаз, из которых каждая представляет слабый раствор, т. е. содержит одно вещество, количественно преобладающее над другими, при чем это вещество в различных фазах может быть и не одно и то же. В газообраз-

ной фазе может и не быть такого преобладающего вещества. Легко доказать, что формулы (11), (12), (13) и (14) приложимы и к такой системе. Действительно, для каждой фазы мы имеем для величины  $\Phi$  выражение вида (9), а потому и для всей системы  $\Phi$  выражается формулой (9), в которой, однако, сумма содержит  $Nn$  членов, где  $N$  число фаз и  $n$  число различных веществ или родов молекул, встречающихся в системе. Символически напишем

$$\Phi = \sum [n_0 (H \lg h_0 - \varphi_0) + n_1 (H \lg h_1 - \varphi_1) + n_2 (H \lg h_2 - \varphi_2) + \dots] \quad (14, a)$$

где знак суммы обозначает суммирование, распространенное по  $N$  фазам системы. Написав условие  $d\Phi = 0$  и заменив величины  $dn$  пропорциональными им величинами  $v$ , мы должны иметь в виду, что теперь изменение может сопровождаться переходом молекул или их составных частей из одной фазы в другую. Рассуждения, вполне аналогичные предыдущим, дают, вместо (10), (11) и (12):

$$\sum (v_0 \lg h_0 + v_1 \lg h_1 + v_2 \lg h_2 + \dots) = \frac{1}{H} \sum v_i \varphi_i = \lg K(p, t) \quad (15)$$

$$h_0^{v_0} h_1^{v_1} h_2^{v_2} \dots = K(p, t) \quad (16)$$

Значение знака  $\sum$  то же, что и в формуле (14, a). В формуле (16) число множителей с левой стороны равно  $Nn$ , и из величин  $h$ , по крайней мере,  $N - 1$  величина близка к единице, ибо в системе может быть только одна газообразная фаза, для которой величины  $h$  никаким условиям не подвержены, а след., в системе содержатся  $N - 1$  или  $N$  слабых растворов, имеющих каждый по одному  $h$ , близкому к единице. Легко убедиться, что формулы (13) и (14)

$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad (17)$$

$$\frac{\partial \lg K}{\partial p} = -\frac{S}{HT} \quad (18)$$

остаются верными и для рассматриваемой системы. Важные следствия, которые мы вывели из формул (13) и (14), стр. 686, относятся, очевидно, и к этой системе. Планк выводит из формулы (15) еще одно следствие. Функция  $K$  конечная, а потому ни одно  $h$  не может равняться нулю. Это значит, что в каждой фазе должны встречаться все вообще возможные сорта молекул, хотя бы в минимальных количествах. Этим объясняется, почему газ, жидкость или твердое тело никогда не могут быть абсолютно освобождены от последних следов растворенных в них веществ. Далее Планк заключает, напр., что между соприкасающимися твердыми телами всегда должна происходить диффузия, хотя бы и в высшей степени медленная.

Термодинамическая теория не слабых растворов еще не может считаться окончательно созданною. К ней относятся некоторые работы Helmholtz'a, Duhem'a, Умова, Шиллера и др.

**§ 5. Растворимость.** Экспериментальные данные о растворах твердых, жидких и газообразных тел были изложены в т. I. В этом и в нижесле-



дующих параграфах мы намереваемся рассмотреть те явления, представляемые растворами, которые в т. I или вовсе не были затронуты, или рассмотрены вкратце; при этом мы обратим главное внимание на теоретическую сторону вопросов, в особенности на приложение к этим вопросам выводов термодинамики.

Растворение, вообще, сопровождается выделением или поглощением некоторого количества теплоты, которое назовем теплотою растворения. Эту теплоту будем считать положительною, когда она выделяется при растворении; в большинстве случаев, теплота растворения отрицательная, т. е. растворение сопровождается охлаждением. Изложение опытных и теоретических исследований, касающихся теплоты растворения, будет помещено в § 7.

Clausius, Arrhenius и Planck основали учение о диссоциации водных растворов электролитов; основания этого учения уже были изложены в т. I. Мы к нему возвратимся в следующем параграфе.

Растворенные вещества производят особого рода давление на стенки, непроницаемые для них, но проницаемые для растворителя. Это давление, называемое осмотическим и впервые подробно исследованное Pfeffer'ом, уже было рассмотрено в т. I. Дальнейшие подробности, в особенности связь между осмотическим давлением и другими явлениями, будут рассмотрены ниже.

Van't Hoff, основываясь на опытах Pfeffer'a, построил знаменитое учение об аналогии между растворенными веществами и газами; осмотическое давление недиссоциированного растворенного вещества равно давлению, которое это же вещество производило бы, занимая в газообразном состоянии объем  $v$  раствора и обладая температурою  $T$  последнего. Слабые растворы аналогичны разреженным газам, которые следуют законам Бойля и Мариотта, а потому к таким растворам приложима формула

$$Pv = RT \dots \dots \dots (19)$$

в которой  $P$  осмотическое давление,  $R$  постоянная, обратно пропорциональная плотности или молекулярному весу растворенного вещества, занимающего объем  $v$ . Для водных растворов электролитов имеем, вместо (19),

$$Pv = iRT \dots \dots \dots (20)$$

где множитель  $i$  зависит от степени диссоциации. О теории Van't Hoff'a уже было сказано в т. I.

Давление имеет некоторое влияние на растворимость веществ (см. т. I).

Растворимость вещества зависит как от рода этого вещества, так и от растворителя. Никаких сколько-нибудь общих законов или правильностей, которые бы касались этой зависимости, до сих пор не удалось подметить. Исключения представляют правила, найденные Cannellley и A. Thomson'ом и относящиеся к изомерам:

1. Если группу изомерных органических соединений распределить в ряд по степени их растворимости и в ряд по их температуре плавления,

то эти два ряда оказываются одинаковыми, при чем большей легкоплавкости соответствует и большая растворимость. Из 1778 случаев, собранных названными учеными, это правило подтвердилось в 1755 случаях.

2. Для группы изомерных кислот кроме того еще и ряды, получаемые для плавкости и растворимости солей этих кислот, совпадают с рядом, полученным для самих кислот. Из 143 случаев это правило подтвердилось 138 раз.

3. Распределение изомеров в указанном ряду не зависит от рода растворителя. Из 666 случаев это правило подтвердилось во всех.

4. Отношение растворимостей двух изомеров приблизительно одинаково для всех растворителей.

Вальден (1906) нашел, что растворяющая способность  $\mu$  различных жидкостей возрастает вместе с их диэлектрической постоянной  $k$ . В другой работе (1908) он показал, что величина  $\sqrt[3]{\mu}$ , которую он называет линейной растворимостью, пропорциональна  $k$ . Он полагает  $\mu = 100n : (n + N)$ , где  $n$  — число молекул растворенного вещества в  $N$  молекулах жидкости. Он проверил это правило на растворимости иодистого тетраэтиламмония  $N(C_2H_5)_4 I$  в 13 жидкостях. Приводим только крайние значения (при 20—25°):

	$\mu$	$K$	$D : \sqrt[3]{\mu}$
Вода . . . . .	3,318	76,0	50,5
Бромбензол . . . . .	0,0037	7,5	48,9

В среднем  $D : \sqrt[3]{\mu}$  равняется 48; значение  $\mu$  меняется в сотни раз. Для иодистого тетрапропиламмония постоянная равняется 23.

Укажем еще на одну правильность, касающуюся растворимости гомологических рядов и найденную L. Nenpгy: в ряду кислот типа  $C_nO_4H_{2n-2}$  (щавелевая кислота  $C_2O_4H_2$ , малоновая  $C_3O_4H_4$ , янтарная  $C_4O_4H_6$ , глутаровая  $C_5O_4H_8$  и т. д.) все кислоты, для которых  $n$  четное, растворяются в воде весьма мало, а кислоты, для которых  $n$  нечетное, весьма хорошо.

О влиянии температуры на растворимость было достаточно сказано в т. I, и мы считаем излишним приводить дальнейшие извлечения из богатого материала, собранного различными учеными — Paggiale, Alluard, Mulder, Kremers, Coppet, Thilden и Shenstone (выше 100°), Etard, Nordenskjöld и др.

Обратимся к попыткам теоретического исследования вопроса о зависимости растворимости от температуры. Le Chatelier и Van't Hoff почти одновременно (1885 — 86) дали следующий вывод. Мы имеем для перехода из жидкого или твердого состояния в газообразное формулу

$$q = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \dots \dots \dots (21)$$

в которой  $q$  скрытая теплота испарения,  $\sigma$  удельный объем пара,  $s$  удельный объем жидкого или твердого тела,  $A$  термический эквивалент работы. Пренебрегая величиною  $s$  и заменяя  $\sigma$  буквою  $v$ , имеем

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{q}{ATv} \dots \dots \dots (22)$$

Исходя из теории Van't Hoff'a, на основании которой растворение есть явление вполне аналогичное испарению, мы можем приложить формулу (22) и к растворам, при чем вместо  $p$  следует вставить осмотическое давление  $P$ ,  $q$  есть отрицательная теплота растворения, так что  $q > 0$ , если растворение сопровождается поглощением тепла. Осмотическое давление  $P$ , очевидно, может служить мерою растворимости, т. е. количества вещества, распределенного в единице объема растворителя. Формула (22) показывает, что  $q$  и  $\frac{\partial P}{\partial T}$  должны быть одного знака. Отсюда следует, что растворимость должна расти вместе с температурою, когда растворение сопровождается поглощением тепла; растворимость должна уменьшаться при возрастающей температуре, когда при растворении выделяется теплота. Для большинства солей имеем первый случай; второй случай имеем для извести, серноокислой соли церия и др.

Если взять  $v$  из формулы (20) и подставить в (22), то получается

$$\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{q}{iART^2} \dots \dots \dots (23)$$

Для недиссоциированных растворов имеем

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{q}{ART^2} \dots \dots \dots (24)$$

Мы возвратимся ниже к формуле (23). Le Chatelier воспользовался ею (1888), чтобы теоретически определить зависимость растворимости от температуры.

Большой интерес представляет вопрос о растворимости твердого вещества около или выше его точки плавления. В некоторых случаях получается при точке плавления полная растворимость, т. е. жидкое вещество и растворитель смешиваются во всех пропорциях. Сюда относятся, напр.,  $AgNO_3$ , растворимость которого в воде Etard исследовал в запаянных трубках при температурах значительно выше  $100^\circ$ . Он нашел для растворимости (число частей в 100 частях раствора) выражение  $81 + 0,1328 t$ , которое при  $198^\circ$  дает растворимость 100; но  $198^\circ$  есть как раз температура плавления азотносеребряной соли. В других случаях жидкое вещество имеет свою определенную растворимость. Walker вывел из (24) замечательную формулу

$$\lambda = RT_0(\operatorname{tg} \alpha' - \operatorname{tg} \alpha) \dots \dots \dots (25)$$

Здесь  $\lambda$  скрытая теплота плавления вещества,  $T_0$  температура плавления. Значение  $\alpha$  и  $\alpha'$  следующее: пусть  $P$  и  $P'$  осмотические давления растворов твердого и жидкого вещества, или пропорциональные им растворимости; тогда  $T \lg P$  и  $T \lg P'$  оказываются линейными функциями от  $T$  и, след., выражаются прямыми линиями, если  $T$  принять за абсциссы. Две прямые пересекаются в точке  $T_0$ ;  $\alpha$  и  $\alpha'$  суть углы между этими прямыми и осью абсцисс. Исследуя растворимости, можно при помощи (25) вычислить  $\lambda$ . Walker показал, что формула (25) удовлетворительно

согласуется с наблюдениями; для раствора воды в эфире получается  $\lambda = 77$  (вместо 80), если допустить, что молекула воды имеет в эфире состав  $H_4O_2$ .

§ 6. Осмотическое давление и диффузия в растворах. Опытная сторона вопросов об осмотическом давлении и о диффузии была в достаточной мере рассмотрена в т. I. Здесь мы изложим основы теории этих явлений, а ниже связь между осмотическим давлением и другими явлениями.

Покажем прежде всего, каким образом формула  $Pv = RT$  для осмотического давления может быть выведена из теории Планк'а, изложенной в § 4. Представим себе систему, состоящую из двух жидких фаз; первая представляет слабый раствор, содержащий  $n_1$  грамм-молекул растворенного вещества и  $n_0$  грамм-молекул растворителя; вторая фаза состоит из чистого растворителя. Обе фазы находятся при одной и той же температуре и отделены друг от друга полупроницаемой стенкой, пропускающей только растворитель. Концентрации суть

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad h' = 1,$$

при чем первые две относятся к первой фазе, третья — ко второй. При постоянных  $p$  и  $t$  возможно только одно изменение: переход одной молекулы растворителя из первой фазы во вторую; в этом случае

$$v_0 = -1, \quad v_1 = 0, \quad v' = +1.$$

Формула (15) дает

$$-\lg h_0 = \frac{1}{H} (-\varphi_0 + \varphi'),$$

или

$$\lg \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = \frac{1}{H} (\varphi' - \varphi_0) \dots \dots \dots (26)$$

При малом  $\frac{n_1}{n_0}$  можно  $\lg \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right)$  заменить через  $\frac{n_1}{n_0}$ . Величины  $\varphi'$  и  $\varphi_0$ , относящиеся к растворителю в двух фазах, суть функции от  $p$  и  $t$ ; но так как температура  $t$  общая, то давления в двух фазах должны быть различные; обозначим их через  $p_0$  и  $p'$ . Приблизительно можем принять, см. (8, a) стр. 685,

$$\varphi' = \varphi_0 + (p' - p_0) \frac{\partial \varphi}{\partial p} = \varphi_0 - (p' - p_0) \frac{v_0}{T},$$

где  $v_0$  объем грамм-молекулы растворителя. Теперь имеем, вместо (26),

$$\frac{n_1}{n_0} = (p_0 - p') \frac{v_0}{HT}.$$

Разность  $p_0 - p'$  и есть осмотическое давление  $P$ , так что мы имеем

$$P \frac{n_0 v_0}{n_1} = HT.$$

$n_0 v_0$  весьма мало отличается от объема всего раствора, а потому  $\frac{n_0 v_0}{n_1}$  равно объему, занимаемому в растворе одной грамм-молекулой растворенного

вещества. Обозначая этот об'ем через  $v$ , получаем для грамм-молекулы растворенного вещества  $Pv = HT$ , а для весовой единицы

$$Pv = RT.$$

а это и есть формула Van't Hoff'a. Теорию осмотического давления занимались еще Duhem, Грузинцев, Poyniting и др.

Теория диффузии растворенных веществ, основанная на учении об осмотическом давлении, была дана Nernst'ом. Мы можем изложить здесь лишь малую часть этой теории, опуская все то, что относится к связи между диффузией и электролизом (скорость ионов и т. под.); к этой связи мы возвратимся в т. IV. Припомним старую теорию диффузии, данную Fick'ом (т. I). Положим, что раствор занимает цилиндрический сосуд, вдоль оси которого мы считаем координату  $x$ ; пусть  $s$  площадь поперечного сечения сосуда,  $h$  концентрация в одном из сечений, т. е. число грамм-молекул вещества, приходящихся на единицу об'ема раствора, очевидно,  $h = f(x)$ . Количество  $S$  растворенного вещества, проходящего во время  $\tau$  через сечение  $s$ , равно

$$S = -ks\tau \frac{dh}{dx} \dots \dots \dots (27)$$

где  $k$  коэффициент диффузии и  $S$  выражено в грамм-молекулах. Численно  $k$  равно количеству вещества, проходящего в единицу времени через единицу сечения, если на протяжении единицы длины концентрация меняется на единицу. За единицу времени принимаются обыкновенно сутки = 86400 сек. В виде примера укажем, что, по наблюдениям Scheffer'a, для мочевины ( $CON_2H_4 = 60$ )  $k = 0,81$  при  $7^{\circ},5$ .

Перейдем к теории Nernst'a. Пусть  $K$  сила, которая должна действовать на грамм-молекулу вещества, чтобы она в растворе двигалась со скоростью 1 см. в секунду. В поперечном слое, толщина которого  $dx$ , находятся  $hsdx$  грамм-молекул вещества; это вещество движется, так как на него действует неодинаковое с двух сторон осмотическое давление, а именно давление  $sP$  с одной, давление  $s\left(P + \frac{dP}{dx} dx\right)$  с другой. Действующая сила равна  $-s \frac{dP}{dx} dx = -sP_0 \frac{dh}{dx} dx$ , где  $P_0$  осмотическое давление при концентрации  $h = 1$ . На одну грамм-молекулу действует сила  $-sP_0 \frac{dh}{dx} dx : hsdx = -\frac{P_0}{h} \frac{dh}{dx}$ , под влиянием которой она, т. е. вообще вещество, находящееся в слое, будет двигаться со скоростью  $-\frac{P_0}{Kh} \frac{dh}{dx}$  см. в сек. В одном см. длины столба находится количество вещества  $sh$ , след. в одну секунду пройдут через слой  $-\frac{P_0}{Kh} \frac{dh}{dx} sh = -\frac{P_0 s}{K} \frac{dh}{dx}$  гр.-молекул вещества. В  $\tau$  суток пройдет количество

$$S = -86400 \frac{P_0 s \tau}{K} \frac{dh}{dx} \dots \dots \dots (28)$$

Сравнивая эту формулу с (27), мы получаем

$$K = \frac{86400 P_0}{k} \dots \dots \dots (29)$$

$P_0$  равно давлению грамм-молекулы газа, занимающей при данной температуре  $t$  единицу объема. Если  $k$  отнесено к 1 кв. см., и если мы желаем выразить  $K$  в килограммах, то  $P_0$  должно равняться давлению в килограммах на кв. см., напр., 32 граммов кислорода, занимающих 1 куб. см. Мы знаем, что 32 грамма кислорода занимают при  $0^\circ$  и давлении в 1 атм. = 1,033 кгр. на кв. см. объем в 22376 куб. см. Отсюда  $P_0 = 22376 \cdot 1,033 (1 + \alpha t)$ . Вставляя это число в (29), получаем к круглым числам

$$K = \frac{2 \cdot 10^9 (1 + \alpha t)}{k} \text{ килогр.} \dots \dots \dots (30)$$

Эта замечательная формула дает возможность вычислить силу, под влиянием которой растворенное вещество движется внутри растворителя, если известен коэффициент диффузии  $k$ ; последний должен быть отнесен к 1 кв. см. и к суткам, как единицам площади и времени. Мы упомянули, что для мочевины ( $CON_2H_4 = 60$ )  $k = 0,81$  при  $t = 7^\circ,5$ . Это дает  $K = 2500$  миллионов килогр. Такая сила нужна, чтобы в водном растворе перемещать 60 гр. мочевины со скоростью 1 см. в сек. Громадность этой силы объясняется тем, что вещество, находящееся в растворе, разделено на весьма мелкие частицы, встречающие огромное сопротивление при своем движении. Достаточно вспомнить, как медленно в воздухе падают вещества, находящиеся в состоянии мельчайшей пыли.

К явлениям диффузии относится явление Ludwig — Soret, открытое Ludwig'ом (1856) и затем вновь Soret (1879) и заключающееся в том, что в растворе, части которого находятся при различных температурах, происходит нарушение равномерности концентрации, так как растворенное вещество отчасти переходит от более теплых к более холодным частям раствора. Van't Hoff (1887) объяснил это явление тем, что осмотическое давление пропорционально абсолютной температуре; оно аналогично явлениям перегонки в парах. Явлением Ludwig — Soret занимались Arrhenius (1894), Abegg (1898), Bancroft (1904) и Wereide (1914). Из них Abegg построил прибор, удобный для наблюдения самого явления. Bancroft показал, что в смесях двух жидкостей направление диффузии зависит от концентрации; при определенной концентрации диффузия совсем не происходит, что и подтвердилось на смесях воды и ацетона. Arrhenius держал в течение 90 дней две части раствора при температурах  $t_1 = 67^\circ$  и  $t_2 = 27^\circ$ . Отношение  $e$  колебалось, но в среднем равнялось отношению абсолютных температур, т. е. концентраций  $e = \frac{67 + 273}{27 + 273} = 1,133$ . Wereide производил подобные же опыты с водными растворами глицерина, сахара, гумми-арабика, уксусной кислоты,  $NaCl$ ,  $NaOH$ ,  $CuSO_4$ , антипирина, алкоголя, ацетона, анилина и борной кислоты. Четыре последних вещества совсем не диффундируют. Для остальных веществ получались при больших концентрациях значительные отклонения от пропорциональности концентраций абсолютным температурам.

§ 7. Теплота растворения и разбавления. Растворение одного вещества в другом почти всегда сопровождается поглощением или выделением некоторого количества теплоты; выделяющуюся теплоту мы будем считать положительною. Вникая в рассматриваемое явление, мы убеждаемся, что следует отличать не менее шести различных количеств теплоты, отчасти связанных между собою соотношениями, которые вывести не трудно. Количества теплоты, с которыми здесь приходится иметь дело, суть следующие (за растворитель примем воду):

1. Теплота растворения  $Q$ , выделяющаяся, если 1 гр. вещества растворить в  $W$  гр. воды.

2. Предельная теплота растворения  $Q'$ , выделяющаяся, если 1 гр. вещества растворить в „очень большом“ количестве воды;  $Q'$  получается из  $Q$  при  $W = \infty$ .

3. Теплота насыщения или интегральная теплота растворения  $Q_0$ , выделяющаяся, если 1 гр. вещества растворить в таком количестве  $w_0$  воды, чтобы получился насыщенный раствор.

4. Теплота растворения в растворе  $dq$ , выделяющаяся, если весовое количество  $d\pi$  вещества растворить в  $w_0$  гр. воды, в которых уже растворено  $\pi$  гр. вещества. Понятно, что  $\pi < 1$ , ибо при  $\pi = 1$  имеем насыщенный раствор.

5. Теплота растворения в насыщенном растворе  $dq_1$ , выделяющаяся, если в  $w_0$  гр. воды, в которых уже растворен почти 1 гр. вещества, прибавить количество  $d\pi$  вещества, делающее раствор насыщенным.

6. Теплота разбавления  $dQ$ , выделяющаяся, если к раствору 1 гр. вещества в  $w$  гр. воды прибавить количество  $dw$  воды.

Легко видеть, каким образом эти величины связаны между собою. Прежде всего ясно, что величины  $dq$  и  $dQ$  должны быть вида

$$\left. \begin{aligned} dq &= f(\pi) d\pi \\ dQ &= F(w) dw \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (31)$$

ибо  $dq$  зависит от количества  $\pi$  вещества, уже растворенного в  $w_0$  гр. воды, а  $dQ$  зависит от количества  $w$  воды, уже имеющегося в растворе, содержащем 1 гр. вещества. Далее, ясно, что

$$dq_1 = f(1) d\pi \text{ или } \frac{dq}{d\pi} = \lim_{\pi=1} \left( \frac{dq}{d\pi} \right) \dots \dots \dots (32)$$

$$Q_0 = \int_{\pi=0}^{\pi=1} dq = \int_0^1 f(\pi) d\pi \dots \dots \dots (33)$$

Вместо того, чтобы растворить 1 гр. вещества в  $W$  гр. воды, мы можем сперва растворить один гр. вещества в  $w_0$  гр. воды, и полученный насыщенный раствор разбавить, прибавляя  $(W - w_0)$  гр. воды. Это дает

$$Q = Q_0 + \int_{w=w_0}^{w=W} dQ = Q_0 + \int_{w_0}^W F(w) dw \dots \dots \dots (34)$$

$$Q' = Q_0 + \int_{w_0}^{\infty} F(w) dw \dots \dots \dots (35)$$

(33) и (34) дают

$$Q = \int_0^1 f(\pi) d\pi + \int_{w_0}^{\infty} f(w) dw \dots \dots \dots (36)$$

Путем опыта были определяемы, главным образом, величины  $Q'$  (1 гр. в большом количестве воды) и  $\frac{dq}{d\pi} = f(\pi)$ . Большой интерес представляет величина  $\frac{dq_1}{d\pi} = f(1)$ ; мы увидим, что она может быть определена теоретически. Большое число определений величины  $Q'$  было произведено J. Thomsen'ом (при 18°).

Дальнейшие определения отчасти величины  $Q'$ , отчасти величины  $Q$  (не очень большое количество воды) производили Лугинин, Хрущев, Berthelot, Berthelot и Joungfleisch, Favre и Valson, Sabatier, Morges, Joannis, Calderon, Van't Hoff, Evan, Petersen, Rivals, Э. Штакельберг (1896, 1898) и др. Некоторые из этих определений имеют большое значение для термохимии (см. глава V), напр., относящиеся к растворению кислот, оснований, водных и безводных солей и т. д. Некоторые из приведенных нами примеров выясняют влияние кристаллизационной воды на тепловые эффекты, сопровождающие растворение. Person, Winkelmann, Staub и Scholz исследовали зависимость величины  $Q$  от  $W$ , т. е. от количества воды, в которой растворен 1 гр. вещества. Результаты не представляют каких-либо простых соотношений, и потому мы их не приводим. Staub и Scholz пользовались при своих измерениях ( $NaCl$  и  $KNO_3$ ) ледяным калориметром Bunsen'a. Обширное исследование Э. Штакельберга появилось в 1898 г.

На поглощении теплоты при растворении и плавлении основаны охлаждающие смеси. Если смешать три части снега или толченого льда с одною частью  $NaCl$  при 0°, то температура понижается до — 21°; две части  $CaCl_2$  и одна часть снега дают температуру — 42°. Это не что иное, как криогидратные температуры соответственных водных растворов. Вопросом об охлаждающих смесях занимались Ruedorff, Hanamann, Moritz (алкоголь и снег), Pfaundler (серная кислота и снег), Tollinger ( $NH_4NO_3$  и вода или снег), Hammerl ( $CaCl_2 \cdot 6H_2O$  и вода или снег), Matignon (1909, снег и  $NaCl$ , снег и  $CaCl_2$ ); весьма многостороннее исследование принадлежит Zwerger'у, в статье которого приведена и литература (до 1881 г.).

Обращаемся к теоретическим работам, относящимся к теплоте растворения, а именно, прежде всего, к работам Kirchhoff'a (1858), давшего формулы для теплоты насыщения ( $Q_0$ ) и для теплоты разбавления ( $dQ$ ), а след., и для теплоты растворения ( $Q$ ), см. (34). К выводу этих формул мы теперь и приступим.

I. Формула Kirchhoff'a для теплоты  $Q_0$  насыщения, выделяющейся при образовании насыщенного раствора 1 гр. вещества в  $w_0$  гр. воды. Пусть  $p_1$  упругость и  $\sigma_1$  удельный об'ем пара при данной температуре



$t$  над насыщенным раствором (см. § 8); с повышением температуры величина  $p_1$  меняется, при чем одновременно меняется и степень концентрации  $h$  раствора. Пусть, далее,  $p$  упругость и  $\sigma$  удельный объем пара над чистой водой при  $t^0$ ;  $s$  и  $s_1$  удельные объемы чистой воды и раствора. Для определения  $Q_0$  вообразим некоторый изоэнталпический круговой процесс, которому подвергаем  $w_0$  весовых частей воды, содержащихся в растворе. Сумма количеств теплоты, полученных этою водою, должна быть эквивалентна работе, которую она совершает. Весь процесс состоит из четырех частей:

1. Увеличивая объем над раствором до величины  $w_0\sigma_1$ , заставим всю воду перейти в пар. На основании (26,с), стр. 534, имеем:

$$\text{получ. тепл.: } AT(\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial t} w_0; \quad \text{произв. раб.: } p_1(\sigma_1 - s_1)w_0.$$

2. Отделим пар от твердого вещества и сожмем его до упругости  $p$ ; работу сжатия обозначим через  $r$ :

$$\text{получ. тепл.: } -Ar; \quad \text{произв. раб.: } -r.$$

3. Превратим пар в воду, сжимая его:

$$\text{получ. тепл.: } -AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} w_0; \quad \text{произв. раб.: } -p(\sigma - s)w_0.$$

4. Растворяем вещество в воде:

$$\text{получ. тепл.: } -Q_0; \quad \text{произв. раб.: } \text{нуль.}$$

Произведенною работою здесь пренебрегаем.

Сумма полученных теплот должна равняться сумме произведенных работ, помноженной на  $A$ . Пренебрегая везде величинами  $s$  и  $s_1$ , получаем

$$ATw_0 \left( \sigma_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right) - Ar - Q_0 = Aw_0(p_1 \sigma_1 - p\sigma) - Ar,$$

откуда

$$Q_0 = Aw_0(p\sigma - p_1 \sigma_1) + ATw_0 \left( \sigma_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right) \dots \dots \dots (37)$$

Если температура  $T$  не высокая и упругость водяного пара не велика, то можно принять, что пар следует законам Мариотта и Гей-Люссака, т.е., что  $p\sigma = p_1\sigma_1 = RT$ . Тогда первый член исчезает; вставляя во втором члене величины  $\sigma_1$  и  $\sigma$ , получаем

$$Q_0 = ART^2 w_0 \left( \frac{1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial t} - \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial t} \right),$$

или

$$Q_0 = ART^2 \frac{\partial \lg \frac{p_1}{p}}{\partial t} w_0 \dots \dots \dots (38)$$

Это и есть формула Kirchoff'a для теплоты насыщения, выделяющейся при образовании насыщенного раствора 1 гр. вещества в  $w_0$  гр. воды.

II. Формула Kirchhoff'a для теплоты  $dQ$  разбавления, выделяющейся, если прибавить  $dw$  гр. воды к раствору 1 гр. вещества в  $w$  гр. воды. Пусть  $p'$  и  $\sigma'$  упругость и удельный объем пара над раствором 1 гр. вещества в  $w$  гр. воды. Это суть функции от  $t$ , при чем с изменением  $t$  концентрация  $h$  не меняется;  $s'$  и  $s$  удельные объемы раствора и чистой воды. Совершаем опять изотермический круговой процесс, состоящий из четырех частей:

1. Увеличиваем объем пара на величину  $\sigma' dw$ , вследствие чего количество  $dw$  воды испарится:

$$\text{получ. тепл.: } AT(\sigma' - s') \left( \frac{\partial p'}{\partial t} \right) dw; \quad \text{произв. раб.: } p'(\sigma' - s')dw.$$

2. Отделим вновь образовавшийся пар и сожмем его до упругости  $p$ ; пусть  $dr$  работа сжатия:

$$\text{получ. тепл.: } -Adr; \quad \text{произв. раб.: } -dr.$$

3. Превратим пар в воду:

$$\text{получ. тепл.: } -AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dw. \quad \text{произв. раб.: } p(\sigma - s)dw;$$

4. Прильем эту воду к раствору:

$$\text{получ. тепл.: } -dQ; \quad \text{произв. раб.: } \text{нуль.}$$

Складывая и пренебрегая величинами  $s$  и  $s'$ , имеем

$$ATdw \left[ \sigma' \left( \frac{\partial p'}{\partial t} \right)_h - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right] - Adr - dQ = A(p'\sigma' - p\sigma)dw - Adr, \\ dQ = A(p\sigma - p'\sigma')dw + AT \left[ \sigma' \left( \frac{\partial p'}{\partial t} \right)_h - \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \right] dw \dots \dots (39)$$

Из этой более точной формулы получается приближенная, если опять положить  $p\sigma = p'\sigma' = RT$ ; вставляя во втором члене  $\sigma'$  и  $\sigma$ , имеем

$$dQ = ART^2 \left( \frac{\partial \lg \frac{p'}{p}}{\partial t} \right)_h dw \dots \dots \dots (40)$$

Это формула Kirchhoff'a для теплоты разбавления, выделяющейся, если прибавить  $dw$  гр. воды к раствору 1 гр. вещества в  $w$  гр. воды. Формулы (40) и (38) очень похожи друг на друга, но между ними большая разница: в (38)  $p_1$  зависит только от  $t$ , ибо  $h$ , т. е. концентрация насыщенного раствора, сама зависит от  $t$ ; когда берем производную, то мы должны помнить, что вместе с  $t$  меняется и  $h$ . В (40)  $p'$  зависит от  $t$  и  $w$  или от  $t$  и от концентрации  $h$ , независимых друг от друга, и производная по  $t$  относится к случаю  $h = \text{Const.}$ , что и выражено нами обычным способом.

Шиллер ввел в теорию Kirchhoff'a некоторые поправки.

III. Формула Kirchhoff'a для теплоты растворения  $Q$ , выделяющейся при растворении 1 гр. вещества в  $W$  гр. воды. Формулы (34),

(38) и (40) дают

$$Q = ART^2 \left[ \frac{\partial \lg \frac{p_1}{p}}{\partial t} w_0 + \int_{w_0}^w \left( \frac{\partial \lg \frac{p'}{p}}{\partial t} \right)_h dw \right] \dots \dots \dots (41)$$

Из этой общей формулы Kirchhoff'a получается предельная теплота растворения  $Q'$ , если положить  $W = \infty$ .

Наиболее тщательное сравнение результатов опытов с формулой (41) было произведено Scholz'ем; согласие оказалось, вообще, удовлетворительным.

IV. Формула Van't Hoff'a для теплоты  $dq_1$  растворения в насыщенном растворе. Рассматривая в § 5 вопрос о растворимости, т. е. о насыщенных растворах, и прилагая к ним теорию Van't Hoff'a (аналогия между растворенными веществами и газами), мы вывели формулу (23), стр. 690, которую напомним в виде

$$q = i ART^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} \dots \dots \dots (42)$$

Здесь мы  $q$  назвали отрицательной теплотой растворения (т. е.  $q$  поглощенная теплота);  $i$  коэффициент, встречающийся в основной формуле  $pv = iRT$ , и зависящий от диссоциации растворенного вещества (электролита);  $P$  осмотическое давление при насыщении. Легко сообразить, которой из величин, перечисленных на стр. 694, соответствует величина  $q$  в (42). Выводя формулу (42), мы предположили, что растворение вещества совершается под осмотическим давлением  $P$ , ибо мы исходили из формулы (21) для пара. Отсюда ясно, что  $q$  есть не что иное, как теплота растворения в насыщенном растворе, отнесенная к весовой единице растворенного вещества и взятая с обратным знаком, т. е.  $q = -dq_1 : d\pi = -f(1)$ , см. (31) и (32). Таким образом получаем

$$dq_1 = -i ART^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} d\pi \dots \dots \dots (43)$$

Для недиссоциированного вещества ( $i = 1$ ):

$$dq_1 = -ART^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} d\pi \dots \dots \dots (44)$$

Покажем, каким образом формула (44) может быть выведена из теории Planck'a, изложенной в § 4. Заметим, что формула (42) не приложима к веществам хорошо растворимым, так как при ее выводе мы пользовались формулой (20), годною только для слабых растворов. Представим себе насыщенный, но „слабый“ раствор какого-либо вещества в воде, и в той же воде нерастворенный избыток этого вещества. Система состоит из двух фаз, которые обе слабые растворы в смысле Planck'a. Если мы имеем  $n_0$  гр.-молекул воды,  $n_1$  гр.-молекул растворенного вещества и  $n'$  гр.-молекул избытка, то концентрации суть

$$h_0 = \frac{n_1}{n_0 + n_0}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad h' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Теоретически возможное изменение (при  $p = \text{Const.}$  и  $t = \text{Const.}$ ) есть переход одной молекулы из твердой фазы в жидкую. В этом случае

$$v_0 = 0, \quad v_1 = 1, \quad v_2 = -1.$$

Формула (15), стр. 687, дает

$$\lg h_1 = \lg K(p, t) \dots \dots \dots (45)$$

Эта формула показывает, что концентрация  $h_1$  есть функция температуры и давления. Формула (17), стр. 687, дает

$$\frac{\partial \lg h_1}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \dots \dots \dots (45, a)$$

где  $H$  постоянная в формуле  $pv = HT$ , отнесенная к гр.-молекуле газа, а  $q$  выраженное в механических единицах количество тепла, поглощенного системой, когда происходит рассматриваемое изменение, т.е. переход гр.-молекулы из твердой фазы в жидкую. В (45, a) мы, очевидно, можем заменить величину  $h_1$  произвольно, ей пропорционально, величиною, напр., процентною концентрацией  $h$ , или осмотическим давлением  $P$ , или весовым количеством  $\pi$  вещества, растворенного в произвольном количестве воды. Справа мы должны написать  $R$  вместо  $H$ , если  $q$  отнесено к одному грамму вещества. Если  $q$  выражено в калориях, то правую сторону следует еще разделить на  $A$ . Ясно, что в этом случае  $q$ , количество тепла, поглощенного при переходе 1 гр. вещества в уже насыщенный раствор, не что иное, как  $-dq_1 : d\pi$ . Итак, (45, a) дает

$$\frac{\partial \lg h_1}{\partial T} = \frac{\partial \lg h}{\partial T} = \frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{\partial \lg \pi}{\partial T} = -\frac{1}{ART^2} \frac{dq_1}{d\pi},$$

откуда

$$dq_1 = -ART^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} d\pi = -ART^2 \frac{\partial \lg \pi}{\partial T} d\pi \dots \dots \dots (46)$$

а это и есть формула (44). Для одного грамма получаем теплоту  $q$  растворения в насыщенном растворе

$$q = \frac{dq_1}{d\pi} = -ART^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} = -ART^2 \frac{\partial \lg \pi}{\partial T} \dots \dots \dots (47)$$

Van't Hoff воспользовался этою формулою для вычисления величин  $q$ , поступая следующим образом. Положим, что при температурах  $t_1$  и  $t_2$  растворяются  $\pi_1$  и  $\pi_2$  весовых единиц вещества в некотором количестве воды. Тогда можно (47) написать в таком виде:

$$q = -ART^2 \frac{\lg \pi_2 - \lg \pi_1}{t_2 - t_1} \dots \dots \dots (48)$$

Формула Van't Hoff'a принимает для растворов электролитов вид:

$$\frac{d \lg h}{dT} = -\frac{e}{2T^2} \dots \dots \dots (48, a)$$

так как  $H$  близко к числу 2. Однако, Van Laar (1894) дал другую фор-

муду

$$\frac{\partial \lg h}{\partial T} = -\frac{q}{2T^2} \cdot \frac{2-\alpha}{2} \dots \dots \dots (48, b)$$

в которой  $\alpha$  „степень диссоциации,“ так что  $1 + \alpha = i$ . Относительно формул (48, a) и (48, b) возник продолжительный спор.

Вальден (1907), в двух весьма интересных работах, проверил формулы Van't Hoff'a и Van Laar'a для ряда органических растворителей — метилового алкоголя, этилового алкоголя, ацетона, салицилового альдегида, ацетонитрила, пропионитрила, нитрометана и воды; растворенным веществом служили  $N(C_2H_5)_4J$ ,  $N(C_3H_7)_4J$  и  $KJ$ . Величины  $i$  или  $\alpha = i - 1$  определялись из измерений электрической проводимости (т. IV). Оказалось хорошее совпадение с формулами (48, a) и (48, b), которые практически дают одинаковые величины. Теплота растворения  $KJ$  в различных растворителях имеет различные знаки; температурный коэффициент растворимости соответственно имеет каждый раз обратный знак. И здесь также получилось хорошее совпадение с формулами Van't Hoff'a и Van Laar'a.

С повышением температуры теплота растворения, вообще, увеличивается; если она, как это бывает обыкновенно, отрицательна, то она приближается к нулю.

При выводе формулы (45) мы предположили, что растворенное тело, находящееся в избытке, составляет твердую фазу. Очевидно, что этот же вывод приложим и к случаю насыщенного раствора газа, избыток которого составляет вторую, газообразную фазу. Для концентрации  $h_1$  мы имеем опять формулу

$$\lg h_1 = \lg K(p, t) \dots \dots \dots (49)$$

Формулы (13) и (14), стр. 686, дают

$$\frac{\partial \lg h_1}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \dots \dots \dots (50, a)$$

$$\frac{\partial \lg h_1}{\partial p} = -\frac{S}{HT} \dots \dots \dots (50, b)$$

Здесь  $q$  опять количество тепла, поглощенного при растворении гр.-молекулы газа в насыщенном растворе;  $S$  изменение объема, сопровождающее это растворение. Для случая растворения газа в жидкости мы можем принять —  $S$  равным объему гр.-молекулы газа. Допуская, что газ следует законам Мариотта и Гей-Люссака, мы имеем равенство  $pS = HT$ . Тогда (50, b) дает  $\partial \lg h_1 = \frac{\partial p}{p} = \partial \lg p$ , откуда  $\lg h_1 = \lg p + \text{Const.}$ , или

$$h_1 = Cp \dots \dots \dots (51)$$

Растворимость газа пропорциональна его давлению. Это закон Генри (т. I), который выведен термодинамическим путем. Величина  $C$ , могущая служить мерою растворимости газа, зависит от темпе-

ратуры. Формулы (50,а) и (51) дают

$$q = \frac{HT^2}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \dots \dots \dots (52)$$

Растворимость газов уменьшается с температурой, так что можно положить  $C = C_0 (1 - \beta t)$ ; отсюда следует, что  $q$  отрицательно, и что, следовательно, при растворении гр.-молекулы газа выделяется теплота. При растворении одного грамма газа выделяется количество теплоты, которое в калориях можно положить равным

$$q = -\frac{A'RT^2}{C} \frac{\partial C}{\partial T} = AR|T^2 \frac{\beta}{1 - \beta t} \dots \dots \dots (53)$$

Эта формула указывает на связь между теплотой, выделяющейся при растворении газа, и температурным коэффициентом растворимости того же газа; зная  $\beta$ , можно вычислить  $q$ .

Вопросом о тепловых явлениях, сопровождающих смешение жидкостей, занимались Dupré, Bussy и Buignet, Guthrie, и, в особенности, Linebarger (1896). Смешения, при которых происходят сильные химические реакции, напр., воды с  $H_2SO_4$ ,  $NHO_3$ ,  $HCl$  и т. д., мы не рассматриваем.

§ 8. Диссоциация и двойной обмен в растворах. Теория Plank'a, изложенная в § 4, дает возможность решить вопрос об условиях равновесия раствора, в котором происходит диссоциация или более сложное явление двойного обмена. Мы ограничиваемся рассмотрением некоторых случаев.

I. Одно вещество ( $AB$ ), отчасти распадающееся на составные части  $A$  и  $B$ . Этим веществом может быть и самый растворитель, в котором его же составные части остаются растворенными. Положим, что  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  гр.-молекул веществ ( $AB$ ),  $A$  и  $B$  находятся в растворе; концентрации суть  $h_1 = \frac{n_1}{n}$ ,  $h_2 = \frac{n_2}{n}$ ,  $h_3 = \frac{n_3}{n}$ ; здесь  $n = n_0 + n_1 + n_2 = n_3$ , где  $n_0$  число гр. молекул растворителя. Очевидно,  $n_2 = n_3$  и  $h_2 = h_3$ . Возможным изменением является распадение одной гр. молекулы вещества ( $AB$ ) на составные части  $A$  и  $B$ . Тогда  $\nu_0 = 0$ ,  $\nu_1 = -1$ ,  $\nu_2 = 1$ ,  $\nu_3 = 1$ . Формула (12), стр. 685, дает, так как  $h_2 = h_3$ ,

$$\frac{h_3^2}{h} = K(p, T) \dots \dots \dots (54, a)$$

Так как  $K$  не равно нулю, то и  $h_2$  не может равняться нулю, а это значит, что если диссоциация возможна, то она должна иметь место при всех температурах. В этом заключается термодинамическое подтверждение теории Arrhenius'a.

Если диссоциация весьма слаба, то можно положить  $h_1 = 1$ ; тогда (54,а) и (13), стр. 686, дают

$$2 \frac{\partial \lg h_2}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \dots \dots \dots (54, b)$$

где  $q$  теплота диссоциация одной гр. молекулы вещества.

Kohlrausch и Heydweiller (1894) воспользовались измерениями J. Thomsen'a, который нашел при  $10^{\circ},14$   $q = 14247$  и при  $24^{\circ},6$   $q = 13627$  м. калорий на гр. эквивалент, определяя, по теории Arrhenius'a, теплоту нейтрализации одновалентных сильных кислот и оснований в разведенных растворах (гл. V § 4). Значения  $q$  соответствовали эмпирическому уравнению

$$q = \frac{4045000}{T} \text{ м. калорий.}$$

Если выражать  $q$  в эргах (умножая на  $41,9 \cdot 10^6$ ) и  $H$  в *C. G. S.* единицах ( $H = 82,6 \cdot 10^6$ ), то получается:

$$\lg h_2 = -\frac{513\,000}{T^2} + \text{Const.},$$

или

$$h_2 = C e^{-\frac{51\,2300}{T^2}} = C \cdot 10^{-\frac{222\,500}{T^2}} \dots \dots \dots (54, c)$$

Чтобы определить  $h_2$ , Kohlrausch и Heydweiller измерили электрическую проводимость (т. IV) чистой воды при различных температурах. По известным величинам подвижности ионов  $H$  и  $OH$  (т. IV) определяется  $h_2 = 14,3 \cdot 10^{-10}$  при  $18^{\circ}$ . Отсюда получается  $C = 6,1 \cdot 10^{-7}$ . При  $0^{\circ}$   $h_2 = 6,3 \cdot 10^{-10}$  и при  $50^{\circ}$   $h_2 = 44,7 \cdot 10^{-10}$ ; таким образом, диссоциация возрастает с возрастанием температуры. Число  $h_2$  указывает, сколько граммов  $H$  или сколько раз 17 граммов  $HO$  содержится в 18 граммах воды. При  $18^{\circ}$  в одном литре заключаются  $m = 1000 h_2 : 18 = 0,8 \cdot 10^{-7}$  гр.-эквивалентов  $H$  или  $OH$ , т. е. раствор  $m = 0,8 \cdot 10^{-7}$  нормальный. Этот раствор приблизительно в 300 раз более разбавлен, нежели насыщенный раствор  $BaSO_4$  в воде. Однако, в кубическом миллиметре его содержатся миллиарды атомов  $H$  и гидроксильных групп  $HO$ . В нашем представлении и в микроскопе распределение  $H$  и не отличается от непрерывного пространственного распределения, так как расстояния между соседними молекулами имеют величины порядка длины световых волн. При  $18^{\circ}$  1 гр.  $H$  и 17 гр.  $OH$  содержатся в 12500 куб. метрах воды. При  $25^{\circ}$  раствор  $m = 1,07 \cdot 10^{-7}$  нормален.

II. Случай двойного обмена. Положим, что растворены два вещества ( $AB$ ) и ( $CD$ ), напр.,  $KCl$  и  $NaBr$ , или  $BaSO_4$  и  $K_2CO_3$ , при чем могут образоваться вещества ( $AD$ ) и ( $BC$ ), напр.,  $KBr$  и  $NaCl$ , или  $BaCO_3$  и  $K_2SO_4$ . Требуется найти условия равновесия, которым должны удовлетворять концентрации  $h_1, h_2, h_3$  и  $h_4$  веществ ( $AB$ ), ( $CD$ ), ( $AD$ ) и ( $BC$ ). Возможное изменение есть распадение одной гр.-молекулы веществ ( $AB$ ) и ( $CD$ ), и образование одной гр.-молекулы веществ ( $AD$ ) и ( $BC$ ). Ясно, что  $\nu_1 = -1, \nu_2 = -1, \nu_3 = +1, \nu_4 = +1$ . Формула (12), стр. 685, дает

$$\frac{h_3 h_4}{h_1 h_2} = K(p, T),$$

или, при данных  $p$  и  $T$ ,

$$\frac{h_3 h_4}{h_1 h_2} = \text{Const.} \dots \dots \dots (54, d)$$

Это знаменитая формула Guldberg'a и Waage.

§ 9. Упругость пара и точка кипения растворов. Рассматривая пары какого-либо раствора, мы должны отличать два случая: первый случай — когда можно пренебречь упругостью пара растворенного вещества, т. е. когда газообразная фаза состоит только из паров растворителя; сюда относятся вообще растворы твердых тел, мало летучих кислот (напр.,  $H_2SO_4 + nH_2O$ ) и т. д.; второй случай — когда жидкая и газообразная фазы содержат оба вещества, т. е. когда над раствором находится смесь паров растворителя и растворенного вещества; сюда относятся растворы и смеси жидкостей. Обращаемся, прежде всего, к первому случаю, когда над раствором находятся пары только одного растворителя.

Упругость  $p'$  паров раствора меньше упругости  $p$  паров чистого растворителя. В связи с вопросом о „понижении“  $p - p'$  упругости паров раствора находится вопрос о повышении  $t' - t$  температуры кипения раствора. При температуре  $t$  нормального кипения чистого растворителя упругость паров раствора меньше одной атмосферы, и потому раствор закипает при более высокой температуре  $t'$ . Этот факт был давно известен, и им занимались еще Faraday (1820), Griffiths (1824) и Legrand (1835).

Упругость паров растворов изучали впервые Gay Lussac, Prinsер и, в особенности, Babo (1847). Последний вывел из своих наблюдений, произведенных по способу Dalton'a (стр. 566), закон, который можно выразить формулою

$$\frac{p - p'}{p} = \text{Const.} \dots \dots \dots (55)$$

относящейся к какому-либо данному раствору и выражающей так называемый закон Babo: относительное понижение упругости пара данного раствора не зависит от температуры. Из (55) получается очевидно, что

$$\frac{p'}{p} = \text{Const.} \dots \dots \dots (55, a)$$

т. е. не зависит от  $t$ . Формула (40), стр. 697, дает в этом случае  $dQ = 0$ . Это показывает, что закон Babo может быть верен только для таких слабых растворов, в которых дальнейшее разбавление не вызывает никаких тепловых эффектов.

В 1858—1860 г. появились результаты исследований Wuellner'a, произведенных по способу, весьма близкому к способу Magnus'a (стр. 568) и дававшему возможность непосредственно измерить разность  $p - p'$  при различных температурах. Его прибор состоял из шести вертикальных, закрытых сверху, широких трубок, установленных двумя параллельными рядами, по три в каждом, внутри большого ящика, снабженного стеклянными стенками и наполненного водою, температуру которой можно было менять по произволу. Нижние концы трубок соединены при помощи трубочек как между собою, так и с большим грушевидным резервуаром, установленным внутри того же ящика. Трубки наполнены ртутью, над которой помещены некоторые количества испытуемых растворов, а в одной трубке чистая вода. Выкачивая воздух из резервуара, можно было за-



ставить ртуть опуститься во всех трубках, при чем над ртутью образовались пары испытуемых жидкостей. Разность высот ртути в различных трубках давала искомую разность упругостей паров.

Wueller вывел из своих наблюдений, что понижение  $p - p'$  пропорционально весовому количеству  $m$  растворенного вещества, и что для некоторых растворов относительное понижение  $(p - p') : p$  не зависит от  $t$  (закон Рауля), а для других меняется с температурой, или, что то же самое, с давлением  $p$ . Эти выводы Wueller выражает формулою

$$p - p' = m(ap + bp^2) \dots \dots \dots (56)$$

в которой  $a$  и  $b$  постоянны, зависящие от рода растворенного вещества (растворителем служила вода). Ostwald первый (1884) указал, что если сравнивать величины  $p - p'$  для растворов различных веществ, содержащих одинаковое число грамм-молекул этих веществ ( $m$  пропорционально молекулярному весу), то на основании чисел Wueller'a оказывается, что „молекулярные понижения“ приблизительно одинаковы для различных растворенных веществ. Подобный же результат вывел вслед затем (1885) Tamman из своих собственных наблюдений для растворов химически подобных солей. Дальнейшие исследования произвели Raoult, Emden, Shueller, Moser, Nicol, Dieterici, Bremer, R. Helmholtz, Walker и др. Все названные наблюдатели работали над водными растворами; результаты их наблюдений не выражаются простыми законами, и мы увидим ниже причину этой неудачи.

Raoult (1886) первый вывел из своих наблюдений определенные, и притом весьма простые законы, которые выяснились благодаря тому, что он растворителем взял, прежде всего, не воду, но другие жидкости (напр.,  $CS_2$ , эфир, бензол, хлороформ, метиловый алкоголь и др.), и растворял в них, а затем также и в воде, различные органические вещества, но не соли и не кислоты, т. е. не электролиты. Для таких растворов Raoult вывел из своих наблюдений следующие четыре закона:

1. Для данного раствора дробь  $\frac{p - p'}{p}$  не зависит от температуры.

2. Для данного растворяемого вещества дробь  $\frac{p - p'}{p}$  пропорциональна концентрации. Значение, которое принимает эта дробь, когда растворена одна гр.-молекула вещества, назовем относительным молекулярным понижением.

3. Относительное молекулярное понижение не зависит от природы растворенного вещества; это значит, что одинаковое число гр.-молекул различных веществ, растворенных в одинаковых количествах одного и того же растворителя, вызывает при данной температуре одинаковое понижение  $p - p'$  упругости пара.

4. В различных растворителях получается одинаковое молекулярное понижение, если брать одинаковое число грамм-молекул растворителя на одинаковые количества растворенных веществ. Иначе говоря, дробь  $\frac{p - p'}{p}$  зависит только от отношения числа

$n_1$  гр.-молекул растворенного вещества к числу  $n_0$  гр.-молекул растворителя. Впоследствии Raoult несколько изменил четвертый закон, формулировав его так:

4,а. Относительное понижение  $\frac{p-p'}{p}$  пропорционально отношению числа  $n_1$  гр.-молекул растворенного вещества к сумме  $n_0 + n_1$ , где  $n_0$  число гр.-молекул растворителя.

Законы Raoult'a выражаются формулою

$$\frac{p-p'}{p} = c \frac{n_1}{n_0+n_1} \dots \dots \dots (57)$$

где постоянная  $c$  не зависит ни от температуры, ни от рода растворителя, ни от рода растворенного вещества.

Формула (57) дает

$$\frac{p-p'}{p'} = c \frac{n_1}{n_0} \dots \dots \dots (57, a)$$

Для слабых растворов можно остаться при первоначальной формулировке четвертого закона, т. е. можно написать

$$\frac{p-p'}{p} = c \frac{n_1}{n_0} \dots \dots \dots (57, b)$$

Что касается численного значения коэффициента в формуле (57), то оказалось, что  $c$  мало отличается от единицы, так что можно положить

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n_1}{n_0+n_1} \dots \dots \dots (58)$$

Это знаменитая формула Raoult'a, которую для слабых растворов можно написать в виде

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{n_1}{n_0} \dots \dots \dots (58, a)$$

Заметим, что (58) дает

$$\frac{p'}{p} = \frac{n_0}{n_0+n_1} \dots \dots \dots (58, b)$$

Формула (58) может быть выведена теоретически, как мы увидим ниже. Она дает возможность определить молекулярный вес  $m$  растворенного вещества, если известен молекулярный вес  $M$  растворителя. Положим, что  $g$  граммов вещества растворены в  $G$  граммах растворителя. Тогда (58) дает

$$\frac{p-p'}{p} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M} + \frac{g}{m}} = \frac{gM}{Gm + gM'}$$

откуда

$$m = \frac{Mg}{G} \cdot \frac{p'}{p-p'} \dots \dots \dots (59)$$

Beckmann, а также Will и Bredig выработали практические способы измерения  $p - p'$  для растворов испытуемого вещества в эфире и

алкоголе. Следует, однако, заметить, что определение  $m$  путем измерения упругости пара раствора представляет большие затруднения. Гораздо удобнее, как мы увидим ниже, пользоваться динамическим способом, т. е. измерять температуру кипения раствора.

Законы Raoult'a, а след. и формулы (58), не приложимы к растворам электролитов в воде, так как в подобных растворах часть растворенного вещества диссоциирована, как уже было многократно нами указано. Вместо (58) имеем теперь

$$\frac{p-p'}{p} = i \frac{n_1}{n_0 + n_1} \dots \dots \dots (59, a)$$

где  $i$ , вообще, колеблется между 1 и 2 и зависит как от рода растворенного вещества, так и от концентрации раствора. Tammann (1887) показал, каким образом может быть определена степень диссоциации по наблюдаемым упругостям пара растворов.

Весьма любопытно, что растворы металлов в ртути, т. е. амальгамы, также следуют законам Raoult'a, как показал Ramsay (1889). Если при помощи формулы (59) вычислить молекулярные веса  $m$  растворенных металлов, то они, вообще, оказываются близкими к атомным весам  $\mu$  этих металлов. Это указывает на то, что молекулы металлов, растворенных в ртути, содержат вообще не более одного атома. Странное исключение представляют *Ba* и *Ca*, для которых вычисленные  $m$  около 0,5  $\mu$ , и *K*, для которого  $m$  около 0,75  $\mu$ .

Мы уже упомянули, что понижение  $p - p'$  упругости пара раствора находится в тесной связи с повышением  $t' - t$  точки кипения раствора. Это повышение измеряли Griffiths (1824), Legrand (1835), Kremers (1856), Gerlach (1887) и др. Приводим некоторые из чисел Gerlach'a для температуры кипения  $t'$  водного раствора, содержащего  $s$  весовых частей растворенного вещества на 100 частей воды.

	$s$	$t'$		$s$	$t'$		$s$	$t'$
$NH_4Cl$	87,1	114,8 <sup>0</sup>	$KCl$	57,4	108,5	$NaCl$	40,7	108,8
$NH_4NO_3$	17000	230	$KHO$	623,6	340	$NaHO_3$	22200	310
$CaCl_2$	305	178	$KNO_3$	338,5	115	$NaNO$	222	120
$K_2CO_3$	202,5	133,5	$CaSO_4 \cdot 5H_2O$	240	104,2	Щавелев. кисл.	50000	125
$KClO_3$	69,2	104,4	$LiCl$	151	168	Винная кисл.	40000	169.

Температура паров, выделяющихся из этих растворов при температурах  $t'$ , также равна  $t'$ , как показал Magnus непосредственным опытом. Весьма распространенное мнение, что температура паров равна  $t$  (100° при 760 мм.), неверно.

Связь между  $p - p'$  и  $t' - t$  легко определить. Раствор кипит при температуре  $t'$ , при чем он находится под некоторым давлением  $H$  (обыкновенно атмосферным), которое и есть упругость  $p' = H$  паров раствора при температуре  $t'$ . Из таблиц мы узнаем, что чистый растворитель кипит при температуре  $t'$ , когда он находится под некоторым давлением  $p > p'$ . Под давлением  $H = p'$  он кипит при некоторой температуре  $t$ , которая и есть точка кипения растворителя. Отсюда ясно, что  $t$  и  $t'$  ( $t' > t$ )

суть точки кипения растворителя под давлениями  $p'$  и  $p$  ( $p > p'$ ). Зная  $p$  и  $t$  и наблюдая  $t'$ , мы из таблиц узнаем  $p'$ , и, таким образом, находим величину  $p - p'$ , которая может служить для определения молекулярного веса  $m$  растворенного вещества, см. (59) стр. 705. Такого рода измерения составляют предмет тонометрии.

Для случая слабых растворов можно вывести особую формулу для повышения температуры кипения  $\Delta t = t' - t$ . Мы видели, что  $t'$  и  $t$  суть точки кипения растворителя при давлениях  $p$  и  $p'$ . Без большой погрешности мы можем положить

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p - p'}{t' - t} = \frac{p - p'}{\Delta t}.$$

Для слабых растворов имеем, см. (58, a),

$$p - p' = p \frac{\frac{g}{m}}{G} = p \frac{Mg}{Gm},$$

где  $m$  и  $M$  молекулярные веса растворенного вещества и растворителя,  $g$  и  $G$  число граммов того и другого в растворе. Последние два уравнения дают

$$\Delta t = \frac{p - p'}{\frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{Mgp}{mG \frac{\partial p}{\partial t}} \dots \dots \dots (60)$$

Но мы имеем, см. (26, c) стр. 534, уравнение  $e = AT(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t}$ , где  $e$  скрытая теплота испарения,  $\sigma$  и  $s$  удельные объемы пара и жидкости. Пренебрегая величиною  $s$  и допуская равенство  $p\sigma = RT$ , мы получаем  $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{e}{AT\sigma} = \frac{pe}{ART^2}$ . Вставляя эту величину в (60), получаем

$$\Delta t = \frac{MARgT^2}{mGe} = \frac{ART^2}{e} \cdot \frac{n_1}{n_0} \dots \dots \dots (60, a)$$

Величина  $MAR = 2$  (точнее 1,985), ибо  $R = 29,27 : \delta$ ,  $A = \frac{1}{425}$ ,  $M = 26,89 \delta$ , где  $\delta$  удельный вес пара относительно воздуха. Итак,

$$\Delta t = \frac{2gT^2}{mGe} \dots \dots \dots (61)$$

Обозначим через  $E$  повышение точки кипения в случае, когда 1 гр.-молекула вещества ( $g = m$ ) растворена в 100 гр. растворителя ( $G = 100$ ); (61) дает

$$E = \frac{0,02T^2}{e} \dots \dots \dots (62)$$

Если  $g$  гр. вещества растворены в 100 гр. растворителя и повышение точки кипения равно  $\Delta t$ , то (61) дает молекулярный вес  $m$  вещества равным

$$m = E \frac{g}{\Delta t} \dots \dots \dots (63)$$

Величина  $E$  может быть определена или на основании (63) измерением повышения точки кипения  $\Delta t$ , если  $m$  считается известным, или же прямо по формуле (62), если  $\rho$  известно и выражено в малых калориях на 1 гр. растворителя. Приводим некоторые числа, полученные по формуле (63), т. е. эбуллиоскопическим методом, преимущественно Вальденом (1906):

Растворитель	$E$	Растворитель	$E$
Бензол . . . . .	24,3	Этиловый эфир . . . . .	21,1
Хлороформ . . . . .	36,6	Анилин . . . . .	32,2
Бромистый этил . . . . .	25,3	Нитроэтан . . . . .	26,0
Бромистый этилен . . . . .	63,2	Метиловый алкоголь . . . . .	8,4
Этиловый алкоголь . . . . .	11,5	Пиридин . . . . .	27,1
Четыреххлористый сероугле-		Хлористый метилен . . . . .	26,0
род . . . . .	48	Муравьиная кислота . . . . .	23,1
Нитрометан . . . . .	19,5	Фенол . . . . .	30,4
Иодистый метил . . . . .	41,9	Ацетон . . . . .	16,7
Сероуглерод . . . . .	23,7	Двуокись серы . . . . .	15
Уксусная кислота . . . . .	31,4	Вода . . . . .	5,2

Beckmann (1907) нашел для уксусной кислоты  $E = 29,9$ , для муравьиной кислоты  $E = 24,0$ . Вальден показал, что, по теоретической формуле (62), значения  $E$  получаются всегда несколько большими, в среднем на 8%. Опыты Beckmann'a дали для жидкого хлора  $E = 16,5$  и для брома  $E = 52$ . Из опытов Hunter'a Tsakolotos (1907) вычислил, что для жидкого кислорода  $E = 2,9$ . Если  $E$  известно, то формула (63) может служить для определения  $m$ .

Beckmann (1890) нашел этим способом для раствора  $J$  в эфире  $m = 251$ , что соответствует молекуле  $J_2$ ; далее, для раствора  $P$  в сероуглероде  $m = 124 = P_4$ ; наконец, для раствора  $S$  в сероуглероде  $m$  колеблется в зависимости от концентрации между числами 245 и 318 ( $S_8 = 256$ ).

Для растворов электролитов в воде следует в (61) прибавить множитель  $i$  с правой стороны; определением этого множителя путем сравнения наблюдаемого  $\Delta t$  с вычисленным по формуле (61) занимался, напр., Д. Турбаба.

Beckmann и Liesche (1914) дали ряд эмпирических формул для вычисления величины  $E$ .

Удобные приборы, служащие для определения температуры кипения  $t'$ , были построены Raoult'ом и Beckmann'ом (1891); мы не останавливаемся на их описании.

Обращаемся к теоретическому разбору вопроса об упругости пара растворов, а именно к выводам Planck'a и Van't Hoff'a. Покажем сперва, каким образом формула (58,а) стр. 705, данная Raoult'ом для слабых растворов, может быть выведена из общей теории Planck'a, изложенной в § 4.

Положим, что раствор содержит  $n_0$  гр.-молекул растворителя и  $n_1$  гр.-молекул растворенного вещества; в газообразной фазе  $n_2$  гр.-молекул

пара. Концентрации суть  $h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}$ ,  $h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}$ ,  $h_2 = 1$ . Возможное изменение есть переход молекулы растворителя из раствора в пар. В этом случае  $\nu_0 = -1$ ,  $\nu_1 = 0$ ,  $\nu_2 = +1$ . Формула (10) стр. 685 дает (пишем  $\varphi'$  вместо  $\varphi$ )

$$-\lg h_0 = -\frac{1}{H}(\varphi_0' - \varphi_2') \dots \dots \dots (64)$$

где  $H$  постоянная формулы  $p\nu = HT$ , отнесенной к гр.-молекуле газа;  $\varphi_0'$  и  $\varphi_2'$  две функции от  $p$  и  $T$ , относящиеся к гр.-молекуле жидкого ( $\varphi_0'$ ) и парообразного ( $\varphi_2'$ ) растворителя. Общий вид этих функций показан в (8,а) стр. 685. Преобразуем (64);  $-\lg h_0 = \lg \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = \frac{n_1}{n_0}$  при малом значении последней дроби. Функции  $\varphi_0'$  и  $\varphi_2'$  относятся к давлению  $p'$ , под которым находятся пар и раствор. Для чистого растворителя давление пара равно  $p$ ; пусть значение функций для него и для его пара  $\varphi_0$  и  $\varphi_2$ . Формула (64) показывает, что  $\varphi_0 = \varphi_2$ . При небольшом  $p - p'$  можно положить

$$\varphi_0' = \varphi_0 + \frac{\partial \varphi_0}{\partial p}(p' - p) \text{ и } \varphi_2' = \varphi_2 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}(p' - p).$$

Отсюда

$$\varphi_0' - \varphi_2' = (p' - p) \left( \frac{\partial \varphi_0}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} \right).$$

Пусть  $\sigma$  и  $s$  удельные объемы пара и жидкости; (8,а) стр. 685 дает

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = -\frac{s}{T}, \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} = -\frac{\sigma}{T}, \text{ так что}$$

$$\varphi_0' - \varphi_2' = (p' - p) \frac{\sigma - s}{T}.$$

Уравнение (64) принимает вид

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sigma - s}{HT} (p - p').$$

Пренебрегая величиною  $s$  и допуская равенство  $p\sigma = HT$ , получаем

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0} \dots \dots \dots (65)$$

Это и есть формула Raoult'a для случая слабых растворов; она, таким образом, выведена из общих начал термодинамики.

Другой вывод более общей формулы (58) дал Van't Hoff. Этот вывод указывает на связь между осмотическим давлением  $P$  и понижением  $p - p'$  упругости пара. Приводим вывод в той интересной форме, которую ему придал Arrhenius. Положим, что раствор находится в сосуде  $L$  (рис. 201), отделенный полупроницаемою перегородкою от чистого растворителя  $F'$ ; остальное понятно из рисунка. Раствор поднимается по трубке на некоторую высоту  $ba = h$ ; согласно учению об осмотическом давлении, мы имеем равенство

$$P = Dh \dots \dots \dots (66)$$

где  $D$  плотность раствора, которую можно принять равной плотности растворителя. Упругость пара в  $b$  равна  $p$ , в  $a$  над раствором она равна  $p'$ . Очевидно, что и вне трубки на высоте уровня  $a$  упругость пара должна равняться  $p'$ . Плотность  $\delta$  и упругость  $\pi$  паров, находящихся над  $F$ , меняются в зависимости от высоты  $x$  над уровнем  $b$ ; при  $x = 0$  и  $x = h$  имеем  $\pi = p$  и  $\pi = p'$ . Если  $x$  увеличивается на  $dx$ , то упругость  $\pi$  уменьшается

на величину, равную давлению слоя пара, толщина которого  $dx$ . Итак,  $d\pi = -\delta dx$ ; если  $M$  молекулярный вес растворителя (и пара), то  $\delta = M : v$ , где  $v$  объем гр.-молекулы пара. Полагая  $\pi v = HT$ , получаем  $\frac{d\pi}{\pi} = -\frac{M}{HT} dx$ ; интегрируя от  $x = 0$  до  $x = h$ , т. е. от  $\pi = p$  до  $\pi = p'$ , получаем

$$\lg \frac{p}{p'} = \frac{Mh}{HT}.$$

При малой разности  $p - p'$  можно написать  $\lg \frac{p}{p'} = \lg \left( 1 + \frac{p - p'}{p'} \right) = \frac{p - p'}{p'}$ , так что мы имеем

$$\lg \frac{p}{p'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{Mh}{HT} \dots \dots \dots (66, a)$$

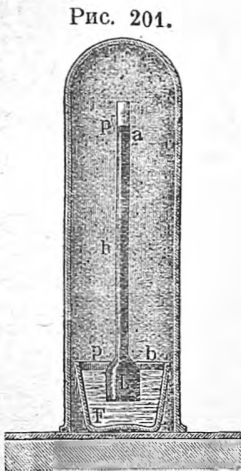


Рис. 201.

Положим, как прежде, что раствор содержит  $n_0$  гр.-молекул растворителя и  $n_1$  гр.-молекул растворенного вещества. Объем  $v$  раствора равен  $v = \frac{n_0 M}{D}$ ; он занят  $n_1$  гр.-молекулами растворенного вещества, след., одна гр.-молекула занимает объем  $w = \frac{n_0 M}{n_1 D}$ . По учению Van't Hoff'a об аналогии свойств газов и растворенных веществ, имеем  $wP = HT$ , или

$$\frac{n_0 M}{n_1 D} P = HT \dots \dots \dots (66, b)$$

Вставляя (66) в (66,b), и сравнивая полученное равенство с (66,a), получаем  $\frac{p - p'}{p'} = \frac{n_1}{n_0}$ , откуда

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \dots \dots \dots (66, c)$$

Это и есть формула Raoult'a для раствора произвольной концентрации. Выведенные формулы дают возможность найти связь между осмотическим давлением  $P$  и упругостями  $p$  и  $p'$  паров растворителя и раствора.

В (66,b) заменим  $\frac{n_1}{n_0}$  дробью  $\frac{p - p'}{p'}$ , или, точнее, величиной  $\lg \frac{p}{p'}$ .

Тогда получаем

$$P = \frac{HTD}{M} \lg \frac{p}{p'}.$$

Но  $H : M$  равно значению постоянной  $R$  в формуле  $p v = RT$ , отнесенной к 1 гр. пара растворителя; далее, введем объем  $s$  одного грамма жидкого

растворителя, равный  $1 : D$ . Тогда получаем:

$$P = \frac{RT}{s} \lg \frac{p}{p'} = \frac{RT}{s} \cdot \frac{p - p'}{p'} \dots \dots \dots (67)$$

Последнее выражение относится к слабым растворам; в знаменателе последней дроби можно поставить  $p$  вместо  $p'$ . Для вычисления удобнее снова ввести молекулярный вес  $M$  и плотность  $D = 1 : s$  растворителя. Когда за единицы объема и давления приняты куб. метр и давление в 1 кгр. на кв. м., то  $R = 29,27 : \delta$ , где  $\delta$  плотность газа относительно воздуха (т. 1); далее,  $M = 28,89 \delta$ ; след.  $R = 29,27 \times 28,89 : M = 849 : M$ . Если мы желаем вычислить осмотическое давление  $P$  в килогр. на кв. метр, то следовало при нашем выводе везде брать килогр.-молекулы вместо гр.-молекулы, и тогда  $D = \frac{1}{s}$  есть число килограммов, которые весит 1 куб. метр растворителя; очевидно,  $D = 1000 D_0$ , где  $D_0$  плотность растворителя относительно воды. Вставляя  $R$  и  $s$ , имеем

$$P = \frac{849 T \cdot 1000 D_0}{M} \cdot \frac{p - p'}{p} \text{ килогр. на кв. м.} = \frac{849 T \cdot 1000 D_0}{10333 M} \frac{p - p'}{p} \text{ атм.,}$$

или, окончательно,

$$P = 82,2 \frac{T D_0}{M} \frac{p - p'}{p} \text{ атмосфер.} \dots \dots \dots (67, a)$$

Здесь  $P$  осмотическое давление,  $D_0$  плотность растворителя относительно воды,  $M$  молекулярный вес растворителя,  $p$  и  $p'$  упругости паров растворителя и раствора при температуре  $T$ . Таким образом, измерение  $P$  заменяется измерением  $p$  и  $p'$ , или на практике, как мы видели, измерением точек кипения  $t$  и  $t'$ .

Выразим осмотическое давление  $P$  через повышение  $\Delta t$  точки кипения раствора. Формулы (66, a) и (66, b) дают  $P = \frac{D_0}{AT} \Delta t$ , или, если ввести  $s = 1 : D$ ,

$$P = \frac{e}{ATs} \Delta t \dots \dots \dots (67, b)$$

Полагая опять  $1 : s = D = 1000 D_0$  и  $A = \frac{1}{426}$ , получаем  $P$  в килогр. на кв. метр; разделяя правую сторону на 10333, получаем

$$P = \frac{41,1 D_0 e}{T} \Delta t \text{ атмосфер.} \dots \dots \dots (67, c)$$

Здесь  $P$  осмотическое давление,  $D_0$  плотность растворителя относительно воды,  $e$  скрытая теплота испарения 1 гр. растворителя, выраженная в малых калориях,  $T$  температура кипения растворителя,  $\Delta t$  повышение температуры кипения раствора.

Для водных растворов имеем  $D_0 = 1$ ,  $M = 18$ ,  $e = 536$  и в (67, c)  $T = 373$ ; отсюда



$$P = 4,57 T \frac{p - p'}{p} \text{ атмосфер.} \dots \dots \dots (67, d)$$

$$P = 59,24 t \text{ атмосфер.} \dots \dots \dots (67, e)$$

Нoуес и Аbbот ввели некоторые поправки в формулу (67,d).

Мы рассматривали до сих пор тот случай, когда пар раствора состоит только из вещества растворителя. Обращаемся к случаю, когда растворенное вещество также испаряется, иначе говоря, обращаемся к вопросу об испарении разного рода смесей жидкостей. Мы знаем (т. I), что при смешении двух жидкостей следует отличать три случая:

1. Жидкости взаимно вовсе не растворяются, или, точнее, растворяются в весьма малых количествах (вода и различные масла).

2. Каждая из жидкостей растворяется в другой и притом в определенном количестве (вода и эфир). После взбалтывания смеси, получаются

Рис. 208.

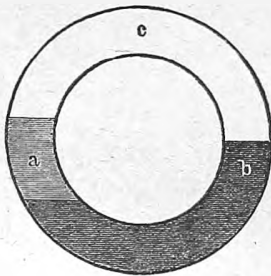
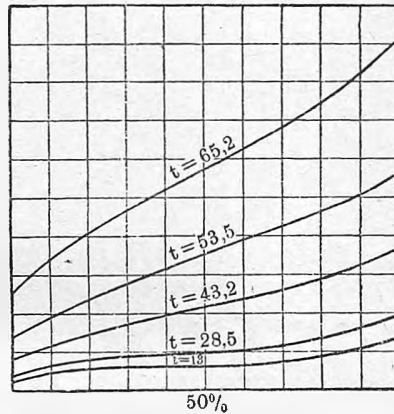


Рис. 203.



два слоя, представляющие, каждый, насыщенный раствор одной из жидкостей в другой.

3. Жидкости смешиваются во всех пропорциях (вода и алкоголь, хлороформ и сероуглерод).

Заметим, что один из первых, занимавшихся вопросом о смесях жидкостей, был Адашев (в Москве, 1857), а затем особенно много занимался этим вопросом Алексеев.

Вопросом об упругости паров смесей жидкостей занимались до Коновалова (1884), которому принадлежит важнейшая из относящихся сюда работ, главным образом, Magnus, Regnault, Wuellner; после Коновалова — Planck, Winkelmann, Nernst, Bluemcke, Gerber и др.

Regnault нашел, что для смесей первого рода упругость пара равна сумме упругостей паров двух не смешивающихся жидкостей; он исследовал смеси  $H_2O$  с  $CS_2$ ,  $H_2O$  с  $CCl_4$  и  $H_2O$  с бензолом. Из смесей второго рода Regnault исследовал только смесь воды с эфиром; оказалось, что упругость  $p$  пара смеси мало отличается от упругости паров эфира. Для смесей

третьего рода он нашел, что  $p$  находится между упругостями  $p_1$  и  $p_2$  паров составных частей. Более сложные отношения нашел Wuellner, показавший, что  $p$  весьма часто больше  $p_1$  и больше  $p_2$ : а Roscoe открыл, что для смеси воды с муравьиной кислотой  $p$ , наоборот, меньше чем  $p_1$  и чем  $p_2$ .

Коновалов (1881) исследовал смеси гомологических кислот с водою и гомологических алкоголей с водою. Для смесей второго рода (растворов) Коновалов находит, что упругость паров двух насыщенных растворов одинаковая, хотя состав этих растворов совершенно различный, напр., вода с 10% эфира и эфир с 3% воды. Что упругости паров обоих растворов должны быть равны, можно показать следующим образом. Вообразим трубку в форме кольца (рис. 202), содержащую два насыщенных раствора

Рис. 204.

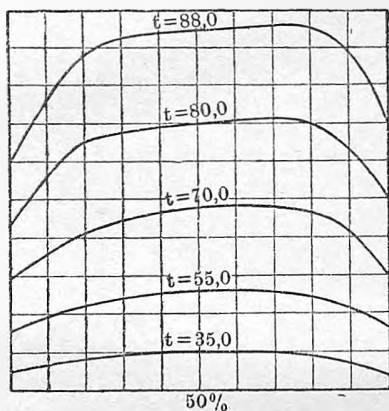
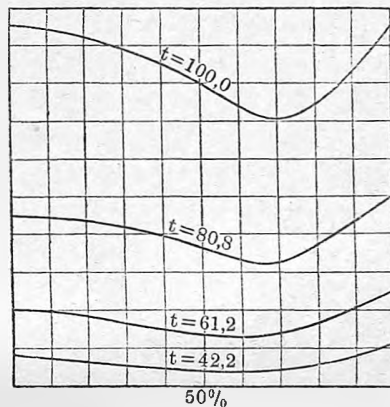


Рис. 205.



в *a* и *b*. Упругость паров в *c*, очевидно, должна быть одинакова над *a* и над *b*, в противном случае мы имели бы непрерывную перегонку и могли бы построить *perpetuum mobile*.

Результаты некоторых исследований Коновалова над смесями третьего рода изображены на рис. 203, 204, и 205. Они относятся к смесям трех поименованных ниже веществ с водою. Ординаты обозначают упругости  $p$  пара смеси при температуре, обозначенной у каждой из кривых; абсциссы обозначают процентное содержание в смеси вещества, смешанного с водою, так что ордината левого конца кривой обозначает упругость  $p_1$  паров чистой воды, а правого конца — упругость  $p_2$  паров чистого вещества, примешанного к воде. Коновалов отличает три типа кривых.

*A.* Упругость  $p$  постоянно находится между  $p_1$  и  $p_2$ . Сюда относятся смеси метилового алкоголя (рис. 203), этилового алкоголя, уксусной кислоты и пропионовой кислоты с водою.

*B.* Упругость  $p$  больше  $p_1$  и больше  $p_2$ . Сюда относятся смеси пропилового алкоголя (рис. 204), изобутилового алкоголя и масляной кислоты с водою. Для некоторой определенной смеси  $p$  максимальное.

*C.* Упругость  $p$  меньше  $p_1$  и меньше  $p_2$ . Единственный пример представляет смесь муравьиной кислоты с водой (рис. 205). Для некоторой определенной смеси  $p$  минимальное.

Далее, Коновалов нашел, что максимум или минимум  $p$  соответствует такой смеси, для которой состав пара одинаков с составом самой смеси; такая смесь перегоняется без изменения состава, т. е. кипит при постоянной температуре.

Нам остается вывести интересную формулу Планк'а, относящуюся к слабым растворам одной жидкости  $B$  в другой  $A$ . Положим, что в растворе находятся  $n_0$  гр.-молекул жидкости  $A$  и  $n_1$  гр.-молекул жидкости  $B$ , и что в паре соответственные числа  $n_0'$  и  $n_1'$ ; полагаем, что  $n_1$  и  $n_1'$  малы сравнительно с  $n_0$  и  $n_0'$ . Концентрации суть

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad h_0' = \frac{n_0'}{n_0' + n_1'}, \quad h_1' = \frac{n_1'}{n_0' + n_1'}.$$

Возможные изменения суть:

1) Переход гр.-молекулы вещества  $A$  из раствора, в пар. В этом случае

$$\nu_0 = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_0' = +1, \quad \nu_1' = 0.$$

Формула (11) стр. 685 дает

$$\lg \frac{h_0'}{h_0} = \lg K(p, T) \dots \dots \dots (68)$$

2) Переход гр.-молекулы вещества  $B$  из раствора в пар. В этом случае

$$\nu_0 = 0, \quad \nu_1 = -1, \quad \nu_0' = 0, \quad \nu_1' = +1;$$

это дает

$$\lg \frac{h_1'}{h_1} = \lg K_1(p, T) \dots \dots \dots (68, a)$$

Обращаемся к формуле (68). Имеем

$$\lg \frac{h_0'}{h_0} = \lg \left( 1 + \frac{n_1}{n_0} \right) - \lg \left( 1 + \frac{n_1'}{n_0'} \right) = \frac{n_1}{n_0} - \frac{n_1'}{n_0'};$$

эта разность мало отличается от  $h_1 - h_1'$ , так что можно написать

$$h_1 - h_1' = \lg K(p, T) \dots \dots \dots (68, b)$$

Пусть  $p_0$  давление пара над чистою жидкостью  $A$ ; имеем

$$h_1 - h_1' = \lg K(p, T) = \lg K(p_0, T) + (p - p_0) \frac{\partial \lg K(p_0, T)}{\partial p}.$$

Для чистого растворителя  $B$ , очевидно,  $h_1 = h_1' = 0$  и  $p = p_0$ ; след.  $\lg K(p_0, T) = 0$ . Таким образом, получаем

$$h_1 - h_1' = (p - p_0) \frac{\partial \lg K(p_0, T)}{\partial p}.$$

Формула (18) стр. 687 дает

$$h_1 - h_1' = -(p - p_0) \frac{S}{HT} \dots \dots \dots (68, c)$$

где  $S$  изменение объема, сопровождающее тот переход, к которому относится разбираемая формула (68). Очевидно,  $S$  можно принять равным объему гр.-молекулы пара жидкости  $A$ . Мы можем принять равенство  $p_0 S = HT$ , и тогда (68,с) дает

$$h_1 - h_1' = \frac{p_0 - p}{p_0} \dots \dots \dots (69)$$

Здесь  $h_1$  и  $h_1'$  концентрации растворенного вещества  $B$  в слабом растворе и в паре;  $p_0$  упругость пара жидкости  $A$  и  $p$  упругость пара раствора. Замечательная формула (69) показывает, что разности  $h_1 - h_1'$  и  $p_0 - p$  всегда одного знака, что нетрудно формулировать словами. Winkelmann (1890) исследовал состав паров смеси пропилового алкоголя с водою и нашел удовлетворительное согласие с формулою (69) Planck'a. Nernst (1891) вывел несколько иную формулу для величины  $h_1'$ ; Gerber (1892) исследовал состав паров целого ряда смесей и сравнил результаты с формулами Planck'a и Nernst'a, которые для слабых растворов не существенно отличаются друг от друга.

§ 10. **Затвердевание растворов.** Растворенные вещества понижают точку затвердевания растворителя. Основной закон, которому следует это явление, был открыт еще Blagden'ом (1788), показавшим, что понижение  $\Delta t_1$  точки затвердевания пропорционально количеству  $m$  растворенного вещества; если два вещества растворены, то понижение  $\Delta t_1$  равно сумме понижений, вызванных каждым из этих двух веществ в отдельности. Впрочем, в некоторых случаях Blagden наблюдал отклонения от закона пропорциональности. Работа Blagden'a была забыта и только в 1871 г. Corpet обратил на нее внимание ученых, после того, как Ruedorff (1861), не знавший о работе Blagden'a, вновь открыл закон Blagden'a о пропорциональности понижения  $\Delta t_1$  температуры количеству  $m$  вещества. Ruedorff нашел далее, что при растворении некоторых безводных солей в воде получается только в том случае пропорциональность между  $\Delta t_1$  и  $m$ , если допустить, что в растворе образуются определенные гидраты (напр.,  $CaCl \cdot 6H_2O$ ), и если вычислять  $m$  как число весовых единиц водной соли, растворенных в 100 весовых единицах воды, т. е. если принимать во внимание, что при дальнейшем прибавлении безводной соли уменьшается количество воды, играющей роль свободного растворителя. Corpet (1871) подтвердил главнейшие выводы Ruedorff'a; он первый ввел понятие о „молекулярном понижении,“ сравнивая понижения, вызванные различными веществами, взятыми не в одинаковых весовых количествах, но в количествах, пропорциональных молекулярным весам этих веществ. Он нашел, что молекулярное понижение, напр., от 1 гр.-молекулы на 100 частей воды, приблизительно одинаково для химически подобных солей.

Raoult (1882—1884) пошел дальше своих предшественников, точнее выяснив законы рассматриваемого явления, подобно тому, как он первый выяснил законы, касающиеся понижения давления пара, вызванного растворенными веществами. Он и здесь исследовал прежде всего не водные растворы, а из водных — растворы неэлектролитов. Прежде всего он

подтвердил, что молекулярное понижение не зависит от рода растворенного вещества, но различно для различных растворителей. Приводим числа, которые он дал для понижений  $\sigma$ , вызванных 1 гр.-молекулой вещества в 100 гр. растворителя; для воды получаются два числа; около  $18^{\circ},5$  для растворов алкоголя, глицерина, сахара, фенола, эфира, анилина, кислот муравьиной, щавелевой и винной и т. д.; около  $37^{\circ}$  для электролитов, каковы  $NaCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $KCl$ ,  $NHO_3$ ,  $KCN$ ,  $KNO$ , кислоты фосфорная и мышьяковая и т. д.

Растворитель	$\sigma$	Растворитель	$\sigma$
Вода . . . . .	$37^{\circ}$ и $18^{\circ},5$	Бензол . . . . .	$49^{\circ}$
Муравьиная кисл. . . . .	$28^{\circ}$	Нитробензол . . . . .	$70^{\circ},5$
Уксусная кисл. . . . .	$39^{\circ}$	Бромистый этилен . . . . .	$117^{\circ}$

Понятно, что эти числа для практики имеют лишь значение множителей в формуле

$$\Delta t_1 = n\sigma \dots \dots \dots (70)$$

где  $n$  число гр.-молекул, растворенных в 100 гр. растворителя;  $n = 1$  практически невозможно, по крайней мере в большинстве случаев. Сначала Raoult полагал, что для понижения точки замерзания существует подобная же зависимость от растворителя, как для понижения упругости пара, т. е., что величина  $\sigma$  обратно пропорциональна молекулярным весам растворителей, и что, след., понижение  $\Delta t_1$ , вызванное, напр., одной гр.-молекулой растворенного вещества в 100 гр.-молекулах растворителя, есть величина, не зависящая ни от растворителя, ни от растворенного вещества, и равная приблизительно  $0^{\circ},62$ . Однако, от этого вывода Raoult впоследствии отказался, и мы увидим, что такой вывод несогласен с результатами приложения начал термодинамики к вопросу о затвердевании растворов.

Закон постоянства молекулярного понижения для данного растворителя в некоторых случаях не оправдывается. Так, напр., для раствора уксусной кислоты в бензоле получается понижение, в два раза меньшее, чем следует по упомянутому закону; иначе говоря, понижение соответствует не молекулярному весу  $60 (C_2H_4O_2)$ , но 120. Такое отступление указывает на полимеризацию, на удвоение частиц уксусной кислоты, растворенной в бензоле. Отступление в противоположную сторону представляют растворы электролитов в воде, подвергающихся, как мы уже много раз указывали, диссоциации. К ним мы возвратимся ниже.

Приборы для определения точки затвердевания растворов построили Raoult, Ponsot, Hollemann, Auwers, Euckmann, Fabinyi, Клобуков, Вексманн и др. Ограничиваемся описанием прибора Вексманн'а, изображенного на рис. 206. Испытуемое вещество вливается в сосуд  $AA$  через боковую трубку  $A'$ . Сосуд  $A$  содержит платиновую мешалку  $r$  и весьма чувствительный термометр  $D$  Вексманн'а, системы Walferdin'a; устройство верхней части  $e$  этого термометра было показано на рис. 17, стр. 44. Сосуд  $A$  находится внутри более широкого сосуда,  $B$ ,

содержащего воздух; наконец, сосуд *B* помещается внутри стакана *C*, наполняемого охлаждающею смесью, для перемешивания которой служит большая кольцевидная мешалка. Вопрос о способе точнейшего наблюдения момента, когда жидкость во внутреннем сосуде затвердевает, вызвал в последнее время оживленный спор, в котором приняли участие Raoult, Ponsot и др.

Интересным вопросом о затвердевании водных растворов серной кислоты занимались Pfaundler и Schnegg (1875), Pictet (1894) и Hillmayer (1898).

Обращаемся к теоретическому разбору вопроса о связи между составом раствора и понижением  $\Delta t_1$  точки затвердевания, а также между  $\Delta t_1$  и осмотическим давлением *P*. Основная из относящихся сюда формул была выведена Van't Hoff'ом, как результат разбора некоторого кругового процесса. Мы предпочитаем вывести формулу Van't Hoff'a из общей теории Planck'a, изложенной в § 4.

Представим себе систему, состоящую из раствора  $n_1$  гр.-молекул некоторого вещества в  $n_0$  гр.-молекулах растворителя, и из твердого растворителя; температура *T* системы есть температура затвердевания раствора. Концентрации суть

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad h_2 = 1.$$

Возможное при данных *p* и *T* изменение есть переход молекулы твердого растворителя в раствор. В этом случае

$$\nu_0 = 1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1.$$

Уравнения (10) и (11) стр. 685 дают

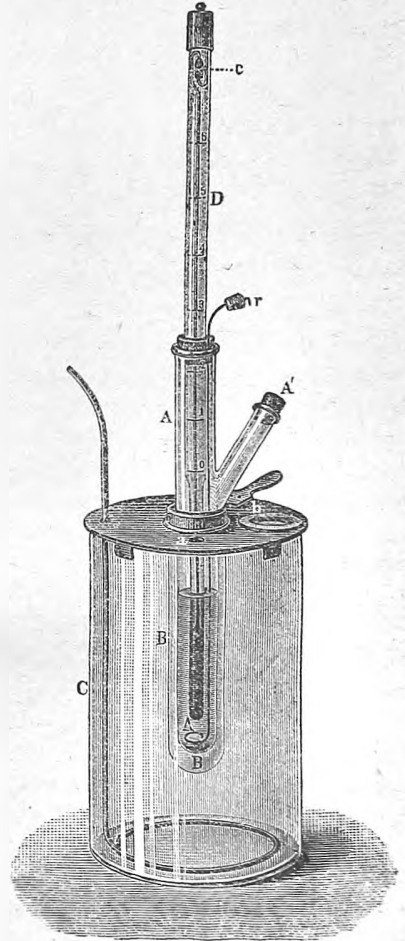
$$\lg h_0 = \frac{1}{H} (\varphi_0 - \varphi_2) = \lg K(p, T). \quad (71)$$

Но  $\lg h_0 = -\lg \left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = -\frac{n_1}{n_0}$ , так что

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{1}{H} (\varphi_2 - \varphi_0) \dots \dots \dots (71, a)$$

$\varphi_2$  и  $\varphi_0$  суть функции давления и температуры, относящиеся к твердому и к жидкому растворителю, когда присутствует растворенное вещество и когда, вследствие этого, система находится при температуре *T*. Если  $n_1 = 0$ , то растворенное вещество отсутствует, температура равна температуре  $T_0$  затвердевания чистого растворителя, и вместо  $\varphi_2 - \varphi_0$  имеем

Рис. 206.



величину, которую обозначим через  $(\varphi_2 - \varphi_0)_0$ . При малом  $T - T_0 = \Delta t_1$  мы имеем

$$\varphi_2 - \varphi_0 = (\varphi_2 - \varphi_0)_0 + (T - T_0) \frac{\partial (\varphi_2 - \varphi_0)}{\partial t} \dots \dots (71, b)$$

Но (71, a) показывает, что  $(\varphi_2 - \varphi_0)_0 = 0$ ; далее, формула (71) и формула (17) стр. 687 дают

$$\frac{\partial (\varphi_2 - \varphi_0)_0}{\partial t} = -H \frac{\partial \lg K(p, T_0)}{\partial t} = -\frac{Hq}{HT_0^2} = -\frac{q}{T_0^2},$$

где  $q$  количество теплоты, притекающей к системе при рассматриваемом изменении, и выраженной в механических единицах. Пусть  $e_1$  скрытая теплота плавления 1 грамма растворителя, выраженная в малых калориях. Тогда  $q = \frac{M e_1}{A}$ , где  $M$  молекулярный вес растворителя и  $A$  термический коэффициент работы. Формулы (71, b) и (71, a) дают теперь

$$\varphi_2 - \varphi_0 = (T_0 - T) \frac{M e_1}{A T_0^2},$$

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{M e_1}{A H T_0^2} \Delta t,$$

ибо  $T_0 - T = \Delta t_1$ ; отсюда

$$\Delta t_1 = \frac{A H T_0^2}{M e_1} \cdot \frac{n_1}{n_0} \dots \dots \dots (72)$$

Если вставить  $n_0 = \frac{G}{M}$  и  $n_1 = \frac{g}{m}$ , где  $g$  и  $G$  число граммов растворенного вещества и растворителя,  $m$  молекулярный вес растворенного вещества, то получается

$$\Delta t_1 = \frac{A H T_0^2 g}{m G e_1} = \frac{2 g T_0^2}{m G e_1} \dots \dots \dots (72, a)$$

ибо  $AH = 2$  (стр. 707). Пусть  $E_1$  понижение точки затвердевания, когда 1 гр. молекула вещества ( $g = m$ ) растворена в 100 гр. растворителя ( $G = 100$ ); тогда

$$E_1 = \frac{0,02 T_0^2}{e_1} \dots \dots \dots (73)$$

$$\Delta t_1 = \frac{g}{m} E_1 \dots \dots \dots (74)$$

$$m = E_1 \frac{g}{\Delta t_1} \dots \dots \dots (75)$$

Последняя формула может служить для определения молекулярного веса  $m$  растворенного вещества ( $g$  граммов в 100 гр. растворителя) путем наблюдения понижения  $\Delta t_1$  точки затвердевания раствора. Формулы (73) и (75) и суть формулы, данные Van't Hoff'ом; они вполне аналогичны (62) и (63) стр. 707. Величины  $E_1$  вычисляются раз навсегда; приводим некоторые примеры:

Растворитель	$E_1$	Растворитель	$E_1$
Бензол . . . . .	53	Нафталин . . . . .	69,4
Вода . . . . .	18,6	Фенол . . . . .	76
Муравьиная кислота . . . . .	28,4	Нитробензол . . . . .	69,5
Уксусная кислота . . . . .	38,8	Бромистый этилен . . . . .	119

Формула (72) дает

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{M e_1 \Delta t_1}{\Delta H T_0^3} = \frac{M e_1 \Delta t_1}{2 T_0^3} = \frac{M}{100 E_1} \Delta t_1 \quad (76)$$

Для водных растворов ( $M = 18$ ,  $E_1 = 18,9$ ) имеем

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\Delta t_1}{105} \quad (77)$$

Обратимся к связи между понижением  $\Delta t_1$  точки замерзания и осмотическим давлением. Мы имели, см. (66,b) стр. 710,

$$P = \frac{HTD}{M} \frac{n_1}{n_0} \quad (78)$$

Так как давление  $P$  относится к слабому раствору, точка затвердевания  $T$  которого немного отличается от  $T_0$ , то мы в (72) можем вставить  $T$  вместо  $T_0$ . Формулы (72) и (78) дают, если ввести удельный объем  $s$  растворителя ( $s = 1 : D$ ),

$$P = \frac{e_1}{ATs} \Delta t_1 \quad (79)$$

Полагая  $1 : s = D = 1000 D_0$  и  $A = \frac{1}{426}$ , получаем  $P$  в килогр.-метрах; разделяя правую сторону еще на 10333, имеем

$$P = \frac{41,1 D_0 e_1}{T} \Delta t_1 \text{ атмосфер.} \quad (80)$$

Здесь  $P$  осмотическое давление,  $D_0$  плотность растворителя относительно воды,  $e_1$  скрытая теплота плавления 1 гр. растворителя, выраженная в малых калориях,  $T$  температура затвердевания растворителя,  $\Delta t_1$  понижение температуры затвердевания раствора.

Для водных растворов  $D_0 = 1$ ,  $e_1 = 79$ ,  $T = 273$ , это дает

$$P = 12,07 \Delta t_1 \text{ атмосфер.} \quad (81)$$

Формулы (79), (80) и (81) совершенно аналогичны формулам (67,b), (67,c) и (67,e) на стр. 711 и 712, которые относились к повышению  $\Delta t$  точки кипения. Формула (67) на стр. 711 и (79) дают

$$\Delta t_1 = \frac{2 T^3}{M e_1} \cdot \frac{p - p'}{p} \quad (82)$$

Этот формулой выражается связь между уменьшением  $p - p'$  упругости паров и понижением  $\Delta t'$  температуры  $T$  за-



вердевания жидкости, молекулярный вес и скрытая теплота плавления которой  $M$  и  $q_1$ , когда в ней растворяется какое-либо вещество; понятно, что  $p$  и  $p'$  также относятся к температуре  $T$ .

Для водных растворов ( $T = 273$ ,  $M = 18$ ,  $q_1 = 79$ ) имеем

$$\Delta t_1 = 105 \frac{p' - p}{p} \dots \dots \dots (83)$$

Тот же результат получим, комбинируя (81) с (67,d), в котором следует принять  $T = 273$ . С этим также вполне согласна комбинация формул (65) стр. 709 и (77).

Опытную проверку формул Van't Hoff'a занимался, кроме самого Van't Hoff'a, в особенности Eukmann; далее измеряли величину  $\Delta t_1$ , кроме Raoult'a, еще Beckmann, Ramsay, Ponsot, Abegg, Jones, Loomis, Meier Wildermann и др. Не приводим результатов измерений, произведенных названными учеными. Оказалось весьма удовлетворительное согласие между этими результатами и формулою Van't Hoff'a. Исключение представляют, как и следовало ожидать, водные растворы электролитов. Для них понижение  $\Delta t_1$  в  $i$  раз больше того, которое определяется формулою Van't Hoff'a. Arrhenius показал, каким образом  $i$  может быть определено на основании измерения электропроводности растворов (см. т. IV). Величины  $i$ , определенные этим путем и из наблюдений над понижением точки замерзания (отношение наблюдаемого  $\Delta t_1$  к вычисленному), оказались весьма согласными между собою. Еще лучшее согласие дали позднейшие измерения Meier Wildermann'a.

Tammann (1889) и Heusock и Neville (1889—1890) определяли понижение точки затвердевания растворов металлов в  $Hg(E_1 = 388)$ ,  $Na(E_1 = 360)$  и  $Sn(E_1 = 408)$ . В  $Hg$  и  $Sn$  металлы, повидимому, находятся в виде одноатомных молекул; в  $Na$  же молекулы растворенных металлов содержат сложные молекулы, вероятно четырех-атомные (наблюдаемые  $E_1$  около 100 и меньше).

Выведенные нами формулы не приложимы к крепким растворам, аналогично тому, как законы Бойля и Гей-Люссака не приложимы к газам, не очень далеким от ожидения. Bredig и Noyes расширили теорию растворов, допустив, что осмотическое давление, объем и температура раствора связаны уравнением, тождественным с уравнением Van-der-Waals'a.

## ЛИТЕРАТУРА.

### К § 1.

- Gibbs. Trans of the Connect. Acad. 3 p. 152, 1876; Thermodynamische Studien, перев. Ostwald'a. Leipzig 1892.  
 Roozeboom. Recueil Trav. Pays Bas. 5 p. 335, 1886; 6 p. 266, 304, 1887; Ztschr. f. phys. Chem. 2. 1888; 8 p. 521, 1891.  
 Planck. Wied. Ann. 13 p. 535, 1881; 19 p. 358, 1883; 30 p. 562; 31 p. 189; 32 p. 462, 1887; 34 p. 139, 1888.  
 Riecke. Ztschr. f. phys. Chem. 6 p. 268, 411, 1890; 7 p. 97, 115, 1891.  
 Nernst. Ztschr. f. phys. Chem. 8 p. 110, 1891.

*Van't Hoff.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 481, 1887; Vorlesungen über theoret. und physikal. Chem. Braunschweig 1898.

*Посальский.* Равновесие соприкасающихся масс. Одесса 1895.

К § 2 и § 3.

*Guthrie.* Phil. Mag. (4) 49 p. 1, 206, 266, 1875; (5) 1 p. 49, 354, 446; 2 p. 211, 1876.

*Богородский.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 27, Отд. Хим. p. 516, 1895.

*Ponsot.* Bull. de la Soc. Chim. (3) 13, 1895; Journ. de phys. (3) 4 p. 337, 1896; Ann. chim. et phys. (7) 10 p. 79, 1897; Thèse de doctorat. Paris 1897.

*Meyerhoffer.* Die Phasenregel. Leipzig 1893.

*Bancroft.* The Phase Rule. New-York 1897.

*Горбов.* Энцикл. Словарь Брокгауз-Эфрона 24 p. 852. С. П. 1898.

К § 4 и § 5.

*Planck.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 577, 1887; W. A. 34 p. 139, 1888; Thermodynamik. Leipzig 1897, p. 210; Acht Vorles. üb. theoret. Physik. Leipzig 1910, p. 22—39.

*Helmholtz.* Ges. Abhandl. 2 p. 987.

*Duhem.* Le potentiel thermodynamique, p. 32.

*Умов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 21 p. 103, 1889.

*Шиллер.* Wied. Ann. (4) 5 p. 326, 1901.

*Clausius.* Pogg. Ann. 101 p. 338, 1857.

*Arrhenius.* Ztsch. f. phys. Chem. 1 p. 631, 1887; 3 p. 115, 1889.

*Planck.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 577, 1887.

*Van't Hoff.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 481, 1887.

*Pfeffer.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

*Carnelley и A. Thomson.* Journ. Chem. Soc. 1888, p. 782.

*Вальден.* Ztschr. f. phys. Chem. 55 p. 683, 1906; 61 p. 633, 1908.

К § 6.

*Duhem.* Journ. de phys. (2) 6 p. 397, 1887.

*Грузинцев.* Сообщ. Харьк. Мат. Общ. 4, 1884.

*Roynning.* Phil. Mag. (5) 42 p. 289, 1896.

*Nernst.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 613, 1888.

*Scheffer.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 390, 1888.

*Ludwig.* Wien. Ber. 20 p. 539, 1856.

*Soret.* Arch d. sc. phys. et natur (3) 2 p. 48, 1879; Ann. de chim. et phys. (5) 22 p. 293, 1881.

*Van't Hoff.* Phys. Chem. 1 p. 487, 1887.

*Abegg.* Phys. Chem. 26 p. 161, 1898.

*Bancroft.* Boltzmann-Festschr. p. 553, 1904.

*Wereide.* Wied. Ann. (9) 2 p. 55, 67, 1914.

К § 7.

*J. Thomson.* Thermochemische Untersuchungen 3. Leipzig 1883.

*Лугинич.* C. R. 86 p. 1393, 1878.

*Хруцов.* C. R. 89, 1879.

*Berthelot.* C. R. 73 p. 672, 1871; 77 p. 26, 1873; 80 p. 512, 1875; 85 p. 9, 1877; 87 p. 574, 1878; 88 p. 716, 1879; 91 p. 1025, 1880; 93 p. 214, 1881; Ann. chim. et phys. (5) 10 p. 389, 1877; Méc. chim. 1 p. 545, 1879.

*Berthelot и Joungfleisch.* C. R. 78 p. 711, 1874.

*Favre и Valson.* C. R. 74 p. 1156, 1872.

*Sabatier.* C. R. 89 p. 43, 1879; 91 p. 42, 1880.

*Morges.* C. R. 86 p. 1445, 1878.

*Joannis.* C. R. 92 p. 1338, 1881.

*Calderon.* C. R. 85 p. 149, 1877.

*Van't Hoff.* K. Sv. Vet. Akad. Handl. 21 Nr. 17 p. 13.

*Evan.* Ztschr. f. phys. Chem. 14 p. 418, 1894.

- Petersen.* Ztschr. f. phys. Chem. 11 p. 174, 1892.  
*Rivals.* Ztsch. f. phys. Chem. 24 p. 608, 1897.  
*Штакельберг.* Ztschr. f. phys. Chem. 20 p. 159, 1896; 26 p. 533, 1898.  
*Person.* Ann. chim. et phys. (3) 33 p. 449, 1851.  
*Winkelmann.* Pogg. Ann. 149 p. 1, 1873.  
*Staub.* Diss. Zürich 1890.  
*Scholz.* Wied. Ann. 45 p. 193, 1892.  
*Ruedorf.* Pogg. Ann. 122 p. 337, 1864; 136 p. 276, 1869; Ann. chim. et phys. (4) 3 p. 496, 1864.  
*Hanamann.* Dingl. Journ. 173 p. 314, 1864.  
*Moritz.* Chem. Zeitung 6 II p. 1374, 1882; Chem. Zentralbl. (3) 14 p. 95, 1883.  
*Pfaundler.* Wien. Ber. 71 II p. 509, 1875.  
*Tollinger.* Wien. Ber. 72 II p. 535, 1875.  
*Hammerl.* Wien. Ber. 78 II p. 59, 1878.  
*Matignon.* C. R. 148 p. 550, 1909.  
*Zwenger.* Ueber Kaltmischungen. München 1881.  
*Kirchhoff.* Pogg. Ann. 103 p. 177, 1858; 104 p. 612, 1858; Ges. Abhandl. p. 454.  
*Шиллер.* Ж. П. Ф.-Х. О. 30 p. 160, 1898; 31 p. 93, 1899.  
*Вальден.* Ztschr. f. phys. Chem. 58 p. 479, 1907; 59 p. 192, 1907  
*Dupré.* Proc. R. Soc. 20 p. 336, 1872.  
*Bussy et Buignet.* Ann. chim. et phys. (4) 4 p. 5, 1865.  
*Guthrie.* Phil. Mag. (4) 18 p. 495, 1884.  
*Linebarger.* Phys. Rev. 3 p. 418, 1896.

## К § 8 и § 9.

- Guldberg и Waage.* Journ. f. prakt. Chem. (2) 19 p. 69, 1879; Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867.  
*Faraday.* Ann. chim. et phys. 20 p. 324, 1822.  
*Griffiths.* Pogg. Ann. 2 p. 227, 1824; Journ. of Science 78 p. 90.  
*Legrand.* Ann. chim. et phys. (2) 53 p. 423, 1833; 59 p. 423, 1835; Journ. f. prakt. Chem. 6 p. 56, 1835; Pogg. Ann. 37 p. 379, 1836.  
*Babo.* Ueber die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen. Freiburg 1847.  
*Wuellner.* Pogg. Ann. 103 p. 529, 1858; 105 p. 85, 1858; 110 p. 564, 1860.  
*Tammann.* Wied. Ann. 24 p. 523, 1885; 36 p. 692, 1889.  
*Ostwald.* Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1 p. 709. Leipzig 1891.  
*Pauchon.* C. R. 89 p. 752, 1879.  
*Emden.* Wied. Ann. 31 p. 145, 1887.  
*Schueller.* Progr. d. Kaiser Karl-Gymnas. zu Aachen, 1890, 1891.  
*Moser.* Wied. Ann. 14 p. 72, 1881.  
*Nicol.* Phil. Mag. (5) 22 p. 502, 1886.  
*Dieterici.* Wied. Ann. 42 p. 513, 1891; 50 p. 47, 1892.  
*Bremer.* Rec. Trav. Pays Bas 6 p. 122, 1887.  
*R. Helmholtz.* Wied. Ann. 27 p. 568, 1886.  
*Walker.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 602, 1888.  
*Raoult.* C. R. 103 p. 1125, 1886; 104 p. 976, 1430, 1887; 107 p. 442, 1888; Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 353, 1888; Ann. chim. et phys. (6) 15 p. 375, 1888.  
*Beckman.* Ztschr. f. phys. Chem. 4 p. 532, 1889; 5 p. 76, 1890; 8 p. 223, 1891.  
*Beckmann и Lische.* Phys. Chem. 86 p. 337, 1914.  
*Will und Bredig.* Chem. Ber. 22 p. 1084, 1889.  
*Tammann.* Mém. de l'Acad. de St. Petersb. 35 N<sup>o</sup> 9 1887.  
*Ramsay.* Journ. Chem. Soc. 1889, p. 521.  
*Kremers.* Pogg. Ann. 97 p. 19, 1856.  
*Magnus.* Pogg. Ann. 112 p. 404, 1861.  
*Gerlach.* Ztschr. f. analyt. Chem. 26 p. 413, 1887.  
*Турбаба.* Отчет о засед. Об. Физ.-Хим. Наук при Харьк. Унив. 1895, Nr. 6.  
*Van't Hoff.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 481, 1887.

- Arrhenius.* Ztschr. f. phys. Chem. 3 p. 115, 1889.  
*Noyes и Abbot.* Ztschr. f. phys. Chem. 23 p. 56, 1897.  
*Адашев.* Recherches sur la dissol. mut. des liquides. Moscou 1857.  
*Magnus.* Pogg. Ann. 38 p. 488, 1836.  
*Regnault.* Rel. des Exper. 2 p. 715; Pogg. Ann. 93 p. 537, 1854.  
*Wuellerstorfer.* Pogg. Ann. 129 p. 353, 1866.  
*Конювалов.* Ж. Р. Ф.-Х. О. 16, Отд. Хим. p. 10, 1884; W. A. 14 p. 48, 219, 1881.  
*Planck.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 405, 1888; W. A. 32 p. 489, 1887.  
*Winkelmann.* Wied. Ann. 39 p. 1, 1890.  
*Nernst.* Ztschr. f. phys. Chem. 8 p. 1, 1891.  
*Blumenthke.* Ztschr. f. phys. Chem. 6 p. 153, 1890.  
*Gerber.* Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitsgemischen. Diss. Wolfenbüttel 1892.

## К § 10.

- Blagden.* Phil. Trans. 78 p. 143, 277, 311, 1788.  
*Coppet.* Ann. chim. et phys. (4) 23 p. 366, 1871; 25 p. 502, 1872; 26 p. 98, 1872.  
*Ruedorf.* Pogg. Ann. 114 p. 63, 1861; 116 p. 55, 1862; 145 p. 599, 1871; Ann. chim. et phys. (4) 17 p. 480, 1869.  
*Raoult.* C. R. 94 p. 1517, 1882; 95 p. 108, 1030, 1882; 101 p. 1056, 1885; Ann. chim. et phys. (5) 28 p. 137, 1883; (6) 2 p. 66, 1884; 4 p. 104, 1885; 8 p. 289, 1886; 9 p. 93, 1886; Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 488, 1888; 9 p. 343, 1892; 20 p. 601, 1896.  
*Ponsot.* См. к § 2.  
*Holleman.* Chem. Ber. 21 p. 860, 1888.  
*Auvers.* Chem. Ber. 21 p. 536, 701, 1888.  
*Eykmann.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 964, 1888; 3 p. 203, 1889; 4 p. 517, 1889.  
*Fabinyi.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 964, 1888; 3 p. 38, 1889.  
*Клобуков.* Ztschr. f. phys. Chem. 4 p. 10, 1889.  
*Beckmann.* Ztschr. f. phys. Chem. 2 p. 639, 1888.  
*Pfaundler и Schnegg.* Wien. Ber. 71, 1875.  
*Pictet.* C. R. 119 p. 642, 1894.  
*Hillmayer.* Wien. Ber. 106 p. 5, 1897.  
*Van't Hoff.* Ztschr. f. phys. Chem. 1 p. 481, 1887.  
*Ramsay.* Ztschr. f. phys. Chem. 5 p. 222, 1890.  
*Abbeg.* Ztschr. f. phys. Chem. 15 p. 209, 1894; 20 p. 207, 1896; W. A. 64 p. 486, 1898.  
*Loomis.* Wied. Ann. 51 p. 500, 1894; 57 p. 495, 1896; 60 p. 523, 1897; Phys. Rev. 3 p. 270, 1896; 4 p. 274, 1897.  
*Wildermann.* Ztschr. f. phys. Chem. 15 p. 337, 1894; 19 p. 63, 1896; Phil. Mag. (5) 44 p. 459, 1897.  
*Heycock и Neville.* Journ. Chem. Soc. 1889. p. 666; 1890. p. 376.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

- Абсолютная влажность 608, — температура кипения 638, — шкала температур 7, 419.  
Абсолютное равновесие системы 675.  
Адиабата 395.  
Адиабатический процесс 395.  
Адиабатическое изменение состоян. тел 457, — — жидкости и пара 541.  
Акустический термометр 56.  
Атомная теплоемкость 142.  
Болометр плоский 63.  
Броуновское движение 418.  
Весовой dilatометр 102, — термометр 45.  
Влажность 608.  
Водяной эквивалент 142.  
Вредное пространство термометра 19.  
Второе начало термодинамики 416.  
Газовая постоянная 187.  
Газовый термометр 17.  
Гигрометр 608.  
Гигрометр 609, — Daniell'я 610, — Regnault 611, — Allaurd'a 612, — Crova 612, — Saussure'a 613.  
Гигроскоп 609.  
Главные коэффициенты расширения 89.  
Градус 7.  
Графические изображения 394.  
Давление внутреннее (термометра) 26, — лучистой энергии 462, — критическое 637, — приведенное 657.  
Двойной обмен в растворах 701.  
Джюль 144.  
Дивариантная система 676.  
Дилатограф 502.  
Дилатометр 102.  
Дилатометр Ostwald'a 102, — весовой 102.  
Диспергация 517.  
Диссоциация 559, — водных растворов электролитов 688.  
Дифференциальный дензиметр 648.  
Диффузия газов 447, — слабых растворов 691.  
Единица количества теплоты механическая (теорет.) 2, 144, — практическая (калория) 12, 144.  
Закон Авенариуса (электродв. сила) 47, — Бойль-Мариотта 440, — Гей-Люссака 440, — Dalton'a (упругость насыщ. паров) 576, 604, — Dulong'a и Petit (охлаждение) 285, — (теплоемкость) 183, 200, — Duhring'a (упругость насыщ. паров) 576, — затвердевания растворов 715, Hess'a (термохимический) 270, — Joule'a 441, — Joule'a и Корр'a (молек. теплоемкость) 186, — Neumann'a (теплоемкость химич. соединений) 185, — Ньютона (охлаждение) 282, — параболы 596, — преломления изотерм 298, — Страуса (критическая температура) 655, — термонейтр. соляных растворов 277.  
Законы соответственных состояний 659, — Raoult'a 704.  
Затвердевание растворов 715.  
Затраченная теплота 403.  
Идеальные газы 440.  
Изентропический процесс 395, 429.  
Измерение температуры калориметра 159 — низких температур 66.  
Изобара 395.  
Изопикна 395.  
Изопиеста 641.  
Изотерма 298, — физическая 628, — теоретическая 628.  
Изотермическая поверхность 292.  
Изотермический процесс 394.  
Изотермическое изменение состояния смеси жидкости и пара 540.  
Изохора 624.  
Изэнергета 395.  
Испарение 504, — твердых тел 553.  
Истинная теплоемкость 397.  
Источник теплоты 14, 262.  
Калибрование термометров 30, — способы Gay-Lussac'a 32, — Hallstroem'a 35.  
Калориметрическая бомба 275.  
Калориметрия 141.  
Калориметр 141, — адиабатический 160, — Bunsen'a (паровой) 165, — Германа и Bunsen'a 151, — Гезехуса (воздушный) 158, — дифференциальный 167, — Луги-

- нина 157, — Regnault 156, — Thom-  
 zen'a 274, — Favre'a и Silbermann'a  
 (ртутный) 154. 274.  
 Калория 144.  
 Каноническое уравнение состояния 636.  
 Кванта 191.  
 Кватернарная система 683.  
 Коэффициент температурный 10, — ли-  
 нейного расширения 11, 74, — кубиче-  
 ского расширения 11, 90, — внутрен-  
 него давления 37, — внешнего давле-  
 ния 37 — температурный давления 11,  
 — термический давления воды 112, —  
 теплопроводности 283, 295, 297, — эко-  
 номический кругового процесса 404, —  
 цикла Карно 405, — диффузии 692.  
 Компаратор 22, 40.  
 Конвекция 281.  
 Концентрация 683.  
 Кривая плавления 493.  
 Критическая температура 637.  
 Критический объем 637.  
 Критическое давление 637, — состояние  
 637, — состояние смесей 654.  
 Криогидратная температура 672 — точка  
 681.  
 Криогидраты 477, 671.  
 Круговой процесс 403, — — Карно 404.  
 Линия выделения соли (насыщения рас-  
 твора солью) 672.  
 Мегаэрг 144.  
 Мельдометр 54.  
 Металлический термометр Breguet 50.  
 Методы определения коэф. расширения  
 твердых тел 76, — кристаллов 91, —  
 жидкостей 94, — газов 125, — механ.  
 эквив. теплоты 363, — теплопровод-  
 ности твердых тел 316, — жидкостей  
 333, — газов 338, — упругости насы-  
 щенных паров 564,  
 Механическая теория тепла 359.  
 Механический эквивалент теплоты 145,  
 363.  
 Молекулярная теплоемкость 142.  
 Молекулярное сцепление 512.  
 Моновариантная система 675.  
 Мраморный пирометр 53.  
 Нагреватель 396.  
 Насыщенные пары 563.  
 Начала термодинамики 359.  
 Независимые вещества 674.  
 Необратимый процесс 383.  
 Несвободная энергия 435.  
 Новариантная система 675.  
 Ожигение 504.  
 Опалесценция 413, 655.  
 Оптическая пирометрия 57.  
 Ортометрическая кривая 659, — точка 626.  
 Осмотическое давление 688, 691.  
 Остаточные лучи 190.  
 Относительная влажность 608.  
 Отставание показаний термометра 35.  
 Охладитель 396.  
 Охлаждающие смеси 695.  
 Охлаждение 280, — твердых тел в жид-  
 костях 289.  
 Падение температуры 294.  
 Параметр 383.  
 Парциальный процесс 387.  
 Первое начало термодинамики 401.  
 Первое основное уравнение термодина-  
 мики 402.  
 Перегретый пар 564.  
 Переменное состояние 436.  
 Перемещение основных точек термометра  
 36.  
 Перенесенная теплота 403.  
 Переохлаждение 470, 478.  
 Perpetuum mobile первого рода 360. —  
 второго рода 416,  
 Пирометр 50, — абсорбционный 60, —  
 ртутный 50, — газовый 51, — плати-  
 новый 54, — термоэлектрический 64  
 — мраморный 53, — калориметри-  
 ческий 53, — акустический 56, — ин-  
 терференц. (фото-) 61.  
 Плавление 469.  
 Плотность насыщенных паров 564, — не-  
 насыщенных 620.  
 Поверхностное натяжение 455.  
 Поглощение лучистой энергии 264.  
 Полезно-затраченная теплота 403.  
 Политропа 395.  
 Поправки термометра 16, 17, 25, 26, 30.  
 Поправки ртутного термометра 39.  
 Постоянная газовая 187, — Авогадро 188,  
 — Больцманна 188,  
 Постулат Clausius'a 408, — W. Thomson'a  
 416.  
 Потенциал системы самой на себя 266.  
 Правило Trouton'a 530.  
 Правило фаз 671, 673.  
 Превращения 404, — положительные (ес-  
 теств.) 408, — отрицательные (неес-  
 теств.) 409.  
 Преломление изотерм 298.  
 Приведенная температура 657.  
 Приведенное давление 657.  
 Приведенное уравнение состояния 658.  
 Приведенный объем 657.  
 Принятие основных точек термометра  
 26.

- Проводники тепла 292.  
 Процесс элементарный 383. — обратимый 383, — необратимый 383, — парциальный 387,  
 Процесс круговой 392, — изотермический 394, — адиабатический (изентропический) 395.  
 Психрометр 609, 613, — August'a 614, — пращевый 615.  
 Равновесие системы 437, — физическое 384.  
 Радиометр 264.  
 Рассеяние теплоты 417, — энергии 417.  
 Растворимость 687.  
 Растяжение твердых тел 459.  
 Реальные газы 448.  
 Рекалесценция 282.  
 Реперы 6.  
 Роленд (Rowland) 160.  
 Ртутные термометры 27.  
 Сало 479.  
 Свободная энергия 433.  
 Сгущение газов 542.  
 Система тел 674, — дивариантная 676, — моновариантная 675, — кватернанная 683.  
 Скорость охлаждения 284.  
 Скрытая теплота 267, — изменения давления 400, — расширения 400, — плавления 495, — плавления льда 498, — аллотропического превращения 499, — испарения 516, — кипения 508.  
 Собственные колебания вещества 192.  
 Соответственные состояния 657.  
 Способы измерения температуры 47, — определения влажности 608, — плотности и уд. объема насыщ. паров 589, — скрытой теплоты испарения 517, — плавления 495, — критической температуры 647, — давления 650, — объема 650.  
 Способы опред. теплоемкости твердых и жидких тел 160.  
 Сплав Roberts-Austen'a 477, — Rose 478, 482. — D'Arcet 478, — Wood'a 478, — Lippowitza 478.  
 Сравнение термометров 39.  
 Средний тепловой коэффициент 9, 74.  
 Средняя атомная теплоемкость 143.  
 Статистический метод 391.  
 Стационарное состояние 293.  
 Степени свободы 196.  
 Сфероидальное состояние 515.  
 Температура 5, — пустоты 8, — наибольшей плотности воды 105, — лучистой энергии 8, — приведенная 9, 657, — черная 58, — критическая 637, — криогидратная 672, — вольтовой дуги 64, — относительная 221.  
 Температурная шкала 7.  
 Температурное состояние тела 293.  
 Температурный коэффициент 10, — давления 11, — скачок на границе тел 351.  
 Теорема Карно 407, 409.  
 Теория слабых растворов 683, — агломерации 219.  
 Тепловая энергия 2.  
 Тепловое движение частиц 3.  
 Тепловой поток 297.  
 Теплоемкость 399, — средняя 13, 142, — тела 13, — вещества 141, — атомная 142, — молекулярная 142, — внутренняя 239, — истинная 397, — воды 145, — твердых и жидких веществ 230, — сплавов 234, — растворов 236, — газов 222, — при постоянном давлении 238, — при постоянном объеме 238, — насыщенных паров 598, — ненасыщенных паров 620,  
 Теплопроводность 291, — внутренняя 282, 295, — внешняя 297, — математическая теория 292, — твердых тел 309, — анизотропных 328, — жидкостей 333, — газов 338.  
 Теплопровод 361.  
 Теплота растворения 688, 694, — разбавления 694, — горения 274.  
 Термическое последствие 26.  
 Термограф 50.  
 Термодинамика 359.  
 Термодинамическая поверхность 629.  
 Термодинамический потенциал 433.  
 Термометрическая шкала 7.  
 Термометрия 15.  
 Термометр 8, — нормальный 17, — газовый 17, 454, — Regnault 18, — Charpui's'a 20, — дифференциальный 24, — с жидкостями 24, 43, — ртутный 27, — с укороченной шкалой 42, — Walferdin'a (метастатический) 43, — максимум и минимум 44, — медицинский 45, — весовой 45, — металлический Breguet'a 50, — акустический 56, — для гипсометрических целей 42, — калориметрических 42, — измерения высоких температур 43,  
 Терморегулятор 68.  
 Термоскоп 24, 49, 68.  
 Термостат 41.  
 Термохимические явления 263.  
 Термохимия 268.

Терм 160.  
 Тонометрия 707.  
 Точка затвердевания растворов 715, —  
 кипения 508, — плавления 471, — —  
 сплавов 476.  
 Тройная точка 677.  
 Удельный объем насыщенных паров 588.  
 Упругость насыщенных паров 566, — не-  
 насыщенных 618, — пара растворов  
 703, — пара смесей жидкостей 712.  
 Упругие свойства кристаллов 217.  
 Уравнение состояния 201.  
 Фаза 469, 674.  
 Функция состояния 9.  
 Ценность энергии 417.  
 Цикл Карно 404.  
 Частота колебаний 227.  
 Четырехкратная точка 679.  
 Чувствительность термометра 17.  
 Шкала температурная 7, — абсолютная 7,  
 — Томсоновская 7, — Цельсия 7.  
 Эбуллиоскопический метод 708.

Эвтектическая смесь 673, — — сплав 476.  
 Эквивалент превращения 411.  
 Экзотермическая реакция 270.  
 Экономический коэффициент кругового  
 процесса 404.  
 Эндотермическая реакция 270.  
 Энергетика 359.  
 Энергия 360, — кинетическая 1, 263, —  
 лучистая 1, 263, — поверхностная 455.  
 Энергия потенциальная 1, 265, — тепло-  
 вая 2, — упруго-измененного тела 1,  
 — электрического тока 265, — заряда  
 267. — интрамолекулярная 194, — мо-  
 лекулярная 267, — интраатомная 268,  
 — свободная 433, — несвободная 435,  
 — смеси жидкости и пара 539, — ну-  
 левая 144, — химическая 427.  
 Энтропия 422, 427.  
 — газов 446, — смеси жидкости и  
 пара 539.  
 Эрг 144.

## УКАЗАТЕЛЬ РУССКИХ АВТОРОВ.

**Абельс.** Теплопроводность снега 326.  
**Авенариус.** Закон 47, расширение жид-  
 костей 119, критическое состояние 641,  
 654.  
**Адашев.** Смеси жидкостей 712.  
**Алексеев.** Смеси жидкостей 712.  
**Андреев.** Расширение оживяенных га-  
 зов 115.  
**Бахметьев и Важаров.** Плавление спла-  
 вов и амальгам 478.  
**Бачинский.** Ортометрическая точка 626.  
**Бекетов.** Теплоемкость сплавов 234.  
**Бирон.** Теплоемкость 160, калориметрия  
 170.  
**Биске.** Температура солнца 64.  
**Богасевский.** Упругость насыщенных па-  
 ров 583, критическая температура 647,  
 соответственные состояния 664, фор-  
 мула Van-der-Waals'a 625.  
**Богородский.** Криогидраты 673.  
**Богоявленский.** Скрытая теплота плавле-  
 ния льда 498.  
**Булатов.** Критическая температура 654.  
**Важаров и Бахметьев.** См. Бахметьев и  
 Важаров.  
**Вальден.** Кипение 512, растворимость  
 689, теплота растворения 700, точка ки-  
 пения растворов 708.

**Василевский.** Определение частоты коле-  
 баний 229.  
**Васильева.** Теплопроводность газовых  
 смесей 350.  
**Воейков.** Теплопроводность снега 326.  
**Вроблевский.** Сгущение газов 547.  
**Вроблевский и Ольшевский.** Сгущение  
 газов 547.  
**Гезехус.** Воздушный калориметр 158,  
 160, сравнение теплопроводностей (при-  
 бор) 311, сфероидальное состояние 515,  
 516, психрометр 615.  
**Георгиевский.** Теплопроводность 324.  
**Герман.** Ледяной калориметр 151, 152.  
**Голицын.** Термостат 69, свободная энер-  
 гия 433, упругость насыщенных паров  
 585, плотность и уд. объем насыщ. паров  
 596, закон Dalton'a 606, критическая  
 температура 648.  
**Гольдгаммер.** Термодинамическая по-  
 верхность 630, теплоемкость вращаю-  
 щихся молекул 226, число возможных  
 колебаний 210, критическое состояние  
 646, атомная теплоемкость 217, теория  
 Ehrenfest'a 225.  
**Горбов.** Правило фаз 674.  
**Грузицев.** Осмотическое давление 692.  
**Динник.** Предел упругости металлов 462.



- Дьячевский.** Критическое состояние 654.  
**Емельянова и Сердобинская.** Теплоемкость платины и золота 165.  
**Жуков и Курбатов.** Точка плавления 472.  
**Жук.** Критическое состояние 654, расширение жидкостей 119.  
**Зайончевский.** Упругость насыщенных паров 773, 578, критическая температура 643, соответственные состояния 663.  
**Зайончевский и Надеждин.** Упругость насыщенных паров 573.  
**Зворыкин.** Теория психрометра 614.  
**Зилон.** Соответственные состояния 659.  
**Калнин и Центнершвер.** Критическое состояние 657.  
**Каннегиссер.** Критическое состояние 654.  
**Кистяковский.** Упругость насыщенных паров 587.  
**Клобуков.** Затвердевание растворов 716.  
**Коловрат-Червинский.** Термостат 69, температурный скачок на границе жидкостей 352.  
**Коновалов.** Калориметрия 170, формула van-der-Waals'a 629, опалесценция 655, правило фаз 674, смеси жидкостей 712, 713, формула Менделеева расширения жидкостей 118.  
**Котович.** Теплоемкость газовых смесей 253.  
**Котурницкий.** Механический эквивалент теплоты 372.  
**Краевич.** Упругость насыщенных паров 582.  
**Красильчик.** Термостат 69.  
**Курбатов.** Расширение ртути 232, скрытая теплота испарения 526, 530, правило Trouton'a 530, соответственные состояния 660.  
**Курбатов и Жуков.** См. Жуков и Курбатов.  
**Курнаков.** Плавление сплавов 477.  
**Курнаков и Пушин.** Сплавы 477.  
**Курчинский.** Термостат 69.  
**Лазарев.** Температурный скачок на границе тел 354.  
**Ландезен.** Расширение воды 109, 112, растворов 111.  
**Лебедев И.** Водородный термометр 20.  
**Лебедев П.** Плотность каучука 86.  
**Ленц.** Температура наибольшей плотности воды 106, расширение растворов 110.  
**Ленц и Реэцов.** Расширение морской воды 111.  
**Леонтьев.** Температурный скачок на границе тел 354.  
**Лермантов.** Калибрование термометров 34.  
**Лугинин.** Толуоловый термометр 44, медной калориметр 151, 153, калориметр 157, 158, 166, калориметрическая бомба 276, растворение жидкостей 114, теплоемкость 153, скрытая теплота испарения 523, 526, 530, теплота растворения 695, теплота горения 269, 275.  
**Лугинин и Щукарев.** Калориметрия 141, теплота образования сплавов 278.  
**Майзель.** Теплопроводность 326.  
**Маренин.** Теплоемкость сплавов 159.  
**Марковников.** Точка плавления 472.  
**Менделеев.** Расширение воздуха 131, жидкостей (формула) 118, воды 109, ртути 99, этилового эфира 115, критическое состояние 638, 642.  
**Михельсон.** Оптическая пирометрия 60.  
**Надеждин.** Формула Van-der-Waals'a 629, дифференциальный дензиметр 648, скрытая теплота испарения 531.  
**Надеждин и Зайончевский.** См. Зайончевский и Надеждин.  
**Нарбут.** Калориметрия 162, 163, теплоемкость дигалоидбензолов 231, теплоемкость свинца 233.  
**Огнянников.** Термостат 69.  
**Ольшевский.** Инверсионная температура 453.  
**Ольшевский и Вроблевский.** См. Вроблевский и Ольшевский.  
**Павлевский.** Точка кипения 509, критическое состояние 654, 655.  
**Пакаллет и Центнершвер.** Критическое состояние 656.  
**Пакович и Свентославский.** Адиабатический калориметр 161.  
**Пасальский.** Диссоциация 559, равновесие соприкасающихся систем 670.  
**Пашский.** Теория теплопроводности 332.  
**Петрушевский.** Сравнение теплопроводностей 311, 337.  
**Пильчиков.** Свободная энергия 433.  
**Плотников.** Сгибание угольных стержней 476.  
**Попов.** Опыт Trevelian'a 310.  
**Пушин.** Сплавы 492, влияние давления на точку плавления 492.  
**Пушин и Курнаков.** См. Курнаков и Пушин.  
**Резцов и Ленц.** См. Ленц и Резцов.  
**Рихман.** Способ смешения 155.  
**Роговский.** Температурный скачок на границе тел 352.

- Родзевич.** Скрытая теплота испарения 532.
- Ротиняц и Суходский.** Упругость паров ртути 575, критическая температура ртути 654.
- Сапожников.** Сплавы органических веществ 478.
- Свентославский и Пакович.** См. Пакович и Свентославский.
- Селиванов.** Расширение платины 54, измерение высоких температур 54.
- Сердобинская и Емельянова.** См. Емельянова и Сердобинская.
- Солохина.** Точка плавления 472.
- Сонин.** Формула Van-der-Waals'a 623, соответственные состояния 663.
- Сперанский.** Испарение твердых тел 554.
- Срезневский.** Скорость испарения 506.
- Станкевич.** Теплопроводность органических жидкостей 336.
- Столетов.** Уравнение состояния 632, критическое состояние 651, 654, соответственные состояния 659.
- Страус.** Критическое состояние 655.
- Терешин.** Способ охлаждения 165, охлаждение тел 288.
- Тимирязев.** Температурный скачок на границе тел 354.
- Турбаба.** Растворы 708.
- Умов.** Свободная энергия 433, слабые растворы 687.
- Федоров.** Расширение кристаллов 94.
- Хвольсон.** Сравнение теплопроводностей (прибор) 311, зависимость теплопроводности от температуры 323.
- Хрущов.** Теплота растворения 695.
- Центнершвер.** Критическое состояние 654, 657, испарение твердых тел 554.
- Центнершвер и Калвин.** См. Калвин и Центнершвер.
- Центнершвер и Пакалнет.** См. Пакалнет и Центнершвер.
- Цингер и Щегляев.** Теплоемкость эбонита, пробки и пальмового дерева 234.
- Шидловский.** Охлаждение 288.
- Шиллер.** Температура 5, свободная энергия 433, расширение газов 452, реальные газы 452, упругость насыщенных паров 587, уравнение состояния 634, слабые растворы 687, теплота растворения и разбавления 697, закон Dalton'a 607.
- Штакельберг.** Теплота растворения 695.
- Щегляев и Цингер.** См. Цингер и Щегляев.
- Щукарев.** Паровой калориметр 165, 166.
- Щукарев и Лугинин.** См. Лугинин и Щукарев.

## УКАЗАТЕЛЬ ИНОСТРАННЫХ АВТОРОВ.

- Abbe.** Коэффициент расширения (прибор) 82.
- Abbe и Benoit.** Коэффициент расширения 81.
- Abbe.** Явление Ludwig-Soret 693.
- Achard.** Точка кипения 510.
- Adam.** Поправка на выступающий столбик 39.
- Adams и Johnston.** Влияние давления на точку плавления 492.
- Adwentowsky.** Коэффициент расширения NO 131.
- Aime.** Диссоциация газов 559.
- Aitken.** Пересыщенные пары 647.
- Allen.** Испарение камфоры 554, частота колебаний 223.
- Alluard.** Гигрометр 612.
- Alt.** Скрытая теплота испарения охлажденных газов 529.
- Alterthum.** Относительная температура тела 221, определение частоты колебаний 229.
- Altschul.** Критическое давление 650.
- Amagat.** Расширение воды 106, 112, 113, жидкостей 116, газов 133, 135, внутреннее давление 426, влияние давления на точку плавления 489, 493, упругость насыщенных паров 566, плотность 595, ненасыщенные пары 620, формула Van-der-Waals'a 625, уравнение состояния 633, соответственные состояния 663.
- Ames.** Теплоемкость воды 146, 148, скрытая теплота испарения воды 524.
- Ames, Griffiths и Warburg.** Mex. эквивалент теплоты 148.
- Andreae.** Термостат 69.
- Andrews.** Расширение газов 134, 135, 136, измерение теплоты горения 275, теплопроводность газов 341, калориметрия 169, 625, формула Van-der-Waals'a 169, 625, уравнение состояния 634, критическое состояние 639, критическая температура 639, 647.

- Angell.** Теплопроводность твердых тел 323.
- Angstroem.** Методы определения теплопроводности 319, температурный скачок на границе тел 352, теплопроводность ртути 333.
- Antoine.** Упругость насыщенных паров 583, уравнение состояния 634.
- Apjohn.** Теория психрометра 614.
- Appolt.** Термоскоп 54, измерение высоких температур 54.
- Arago и Dulong.** Упругость насыщенных паров 567.
- Arctowski.** Испарение камфоры 554.
- Arons.** Изменение объема при плавлении 481.
- Arrhenius.** Космогенетическая теория 418, происхождение солнечной теплоты 531, затвердевание растворов 720, явление Ludwig-Soret 693.
- Assmann и Mueller.** Теплоемкость газов 181.
- Aubel-Gautier и Wright.** Плавление сплавов 477.
- August.** Психрометр 614.
- Austin и Holborn.** Зависимость теплоемкости газов от температуры 173, 247.
- Ayres.** Коэффициент расширения 83.
- Babo.** Растворы (закон) 703.
- Babstock и Keyes.** Теплоемкость жидкого  $\text{NH}_3$  242.
- Backer.** Теплота образования сплавов 278.
- Baeyer.** Точка плавления 472.
- Badier.** Теплопроводность 331.
- Bakker.** Соответственные состояния 665, критическое состояние 642, скрытая теплота испарения 532, теплоемкость жидкостей 236.
- Baly и Chorley.** Измерение высоких температур 44.
- Baly и Ramsay.** Расширение разреженных газов 136.
- Baly и Donnan.** Расширение ожиженных газов 115.
- Baneroft.** Явление Ludwig-Soret 693.
- Bannawitz.** Теплопроводность неона 347, 350.
- Barker.** Испарение твердых тел 554.
- Barnes.** Теплоемкость воды 149, теплоемкость ртути 232, плотность льда 481.
- Barnes и Callendar.** Теплоемкость воды 147, 148, 149, калориметрия 168.
- Barnes и Cooke.** Теплоемкость воды 160.
- Barschall.** Теплоемкость при низких температурах 240.
- Bartoli и Stracciati.** Теплоемкость воды 146, 148, 149, теплоемкость свинца 233, упругость насыщенных паров 579.
- Barus.** Термоэлектр. пирометрия 64, упругость насыщенных паров 573, 582.
- Batdorf.** Сферондальное состояние 516.
- Batelli.** Изменение объема при плавлении 482, влияние давления на точку плавления 491, 497, теплоемкость жидкостей 236, упругость насыщенных паров 572, 579, плотность и удельный объем насыщенных паров 595, ненасыщенные пары 621, уравнение состояния 634, калориметрия 167.
- Batelli и Martinetti.** Сплавы органических веществ 478.
- Batelli и Palazzo.** Сплавы органических веществ 478.
- Baudain.** Термометр 44.
- Baudain и Holborn.** Термометр 44.
- Bauer.** Плотность и удельный вес насыщенных паров 595.
- Baule.** Температурный скачок на границе тел 354.
- Baumann и Holborn.** Критическая температура воды 473, насыщенные пары 573.
- Beck и Weiss.** Теплоемкость ферромагнитных тел 234.
- Beckmann.** Термометр 43, теплоемкость  $\text{CO}_2$  252, растворы 708, затвердевание растворов 708.
- Beckmann и Lische.** Точка кипения растворов 708.
- Becquerell.** Фотометрическая пирометрия 57, термоэлектрическая пирометрия 64.
- Bède.** Теплоемкость металлов 231.
- Behn.** Теплоемкость воды 149, расширение ожиженных газов 115, теплоемкость при низких температурах 239, аллотропические превращения 501, скрытая теплота плавления 498, испарения 528, зависимость теплоемкости от температуры 200.
- Bein.** Коэффициент расширения 84.
- Bellati и Komanesi.** Аллотропические превращения 500.
- Bellati и Finazzi.** Выделение теплоты при смешивании порошков с жидкостями 268.
- Bender.** Критическая температура ртути 654.
- Benedicks.** Теория аггломерации 219, определение частоты колебаний 229.
- Benoit.** Расширение кристаллов 93.
- Benoit и Abbe.** См. Abbe и Benoit.
- Benton.** Растяжение твердых тел 460.

- Berard и Delaroche.** Теплоемкость газов при постоянном давлении (метод) 170.
- Berget.** Теплопроводность (метод) 317, ртути 318, 333.
- Bernini.** Скрытая теплота плавления 498.
- Berry.** Теплопроводность газов 349, испарение сплавов 514.
- Berthelot.** Термохимические исследования 277, соответственные состояния 666, калориметрия 274, калориметрическая бомба 275, скрытая теплота испарения 519, 530.
- Berthelot D.** Оптическая пирометрия 57, термометрия 48, уравнение состояния 634, расширение жидкостей 118.
- Berthelot и Vieille.** Теплоемкость газов 248.
- Bertrand.** Упругость насыщенных паров 579, 582, уравнение состояния 634.
- Bertrand и Gouilly.** Уравнение состояния 634.
- Bezold.** Пирометрия 57.
- Bingham.** Скрытая теплота испарения 531, соответственные состояния 661.
- Biot.** Упругость паров (формулы) 578.
- Bjerken.** Расширение каучука 86.
- Bjerum.** Теплоемкость газов 178, 222, кинетическая энергия вращающихся молекул 225, число вращения молекулы 225, теплоемкость газов 249.
- Black.** Скрытая теплота испарения воды 518.
- Black и Thomsen.** Теплоемкость жидкостей 170.
- Blagden.** Затвердевание растворов 715.
- Blom.** Определение частоты для соединений 229.
- Blondlot.** Упругость насыщенных паров 587.
- Blondlot и Warburg.** Упругость насыщенных паров 587.
- Bluemke.** Сгущение газов 546, уравнение состояния 632.
- Bock.** Упругость насыщенных паров 586.
- Bodenstein.** Термостат 68.
- Boernstein и Landolt.** Теплота горения 269.
- Boettcher.** Принижение нуля 37.
- Boettcher и Wiebe.** Сравнение термометров 41.
- Bolton.** Точка плавления 475.
- Boltzmann.** Теплоемкость газов 195, постоянная 183, статистический метод 390, теория теплоемкости твердых тел 199, теплопроводность газов 340, 349, 2-ое начало термодинамики 417, давление лучистой энергии 464.
- Boltzmann и Maxwell.** Равнораспределение энергии 197.
- Borda.** Коэффициент расширения (метод) 79.
- Borne и Kármán.** Атомная теплоемкость 215.
- Bose.** Теплоемкость жидкостей 167.
- Bosscha.** Расширение ртути 99.
- Bottomley.** Влияние давления на точку плавления 490, теплопроводность газов 339.
- Bousfield.** Теплоемкость воды 147, калориметрия 167.
- Bousfield и Cotty.** Теплоемкость воды 149.
- Boussinesque.** Охлаждение твердых тел в жидкостях 289, в потоке воздуха 289.
- Boutigny.** Сфероидальное состояние 516.
- Boyle и Mariotte.** Закон 440.
- Bradley и Hale.** Расширение воздуха 451.
- Braun.** Сравнение пирометров 55, закон Dalton'a 606.
- Bredig.** Теория растворов 705.
- Breguet.** Металлический термометр 50.
- Bridgman.** Теплоемкость ртути 239, воды 239, расширение воды 112, скрытая теплота плавления 499, влияние давления на точку плавления 492, аллотропические превращения 502.
- Brill.** Упругость насыщенных паров 583.
- Brillouin.** Теплоемкость 219, парадокс Wien'a 418.
- Brix.** Скрытая теплота испарения 519.
- Broch.** Расширение ртути 99, упругость насыщенных паров (формула) 583.
- Brønsted.** Калориметрия 163.
- Brown.** Движение взвешенных в жидкости частиц 418, термометр 159, пирометр 56.
- Brown и Smith.** Скрытая теплота испарения (способ) 520.
- Brunner.** Плотность льда 480, гигрометр 610.
- Buchner.** Критическое состояние 656.
- Buff.** Сфероидальное состояние 515.
- Bulle.** Жидкий водород 551.
- Bunsen.** Ледяной калориметр 151, паровой 165, плотность льда 480, влияние давления на температуру плавления 491, скрытая теплота плавления льда 498.
- Burgess.** Кривая охлаждения 282, сравнение шкал термометров 23, термоэлектр. пирометр 66.
- Burgess и Foote.** Оптический пирометр 64.

- Burgess и Waidner.** Пирометрия 56, температура вольтовой дуги 64, точка плавления 475.
- Burgess и Wartenberg.** Точка плавления 475, испарение сплавов 514.
- Bussy.** Сгущение газов 543.
- Buzzola и Lusanna.** Температура наибольшей плотности 106.
- Cagniard de Latour.** Измерение высоких температур 56, критическое состояние 637, критическая температура 638.
- Cailletet.** Сгущение газов 544.
- Cailletet и Colardeau.** Упругость насыщенных паров воды 572, критическое состояние 649, 651, 655.
- Cailletet и Mathias.** Плотность и удельный объем насыщенных паров 594, критическое состояние 646.
- Callendar.** Измерение высоких температур 55, расширение ртути 100, теплоемкость насыщенных паров 599.
- Callendar и Barnes.** См. Barnes и Callendar.
- Callendar и Griffiths.** Измерение высоких температур 55.
- Calvert и Smith.** Диссоциация 559.
- Cantone и Contino.** Расширение каучука 86.
- Cantor.** Теория пирометра 610.
- Cardani и Tomasini.** Теплоемкость воды 150.
- Carlton-Sutton.** Скрытая теплота испарения 524.
- Carnazzi.** Расширение ртути 117.
- Carnelley.** Испарение льда 555.
- Carnelley и A. Thomson.** Растворы (правило) 688.
- Carnot S.** Первое начало термодинамики 363, круговой процесс 404, теорема 407, 409, второе начало термодинамики 360.
- Saubet.** Критическое состояние 654.
- Cazia.** Теплоемкость насыщенных паров 601.
- Cellier.** Теплопроводность 323.
- Chantard.** Измерение высоких температур 56.
- Chappuis.** Термометры (прибор) 29, толуоловый термометр 44, газовый 21, сравнение шкал 23, 41, 42, плотность воды 108, расширение газов 130, 132, 136, скрытая теплота испарения 528, газовый пирометр 52, расширение кварца 88, ртути 100.
- Chappuis и Harker.** Измерение высоких температур 56.
- Charman.** Теплопроводность газов 340.
- Chatelier.** Растворимость 689.
- Chatlock и Milner.** Метод жидкой пленки 336.
- Chéneveau и Féry.** Точка плавления 474.
- Chorley и Baly.** См. Baly и Chorley.
- Christiansen.** Теплопроводность 324, метод жидкой пленки 335, теплопроводность газов 342, 344.
- Churchill, Richards, Wells и Wrede.** Реперы 6.
- Clapeyron.** Графические изображения 393.
- Claude.** Сгущение газов 550.
- Clausius.** Истинная теплоемкость 397, уравнение состояния 125, 630, постулат 408, второе начало термодинамики 408, теплопроводность газов 340, 349, механический эквивалент теплоты 377, первое начало термодинамики (формула) 402, энтропия 430, влияние давления на точку плавления 488, скрытая теплота испарения 522, упругость насыщенных паров 578, 584, удельный объем насыщенных паров 588, плотность насыщенных водяных паров 588, теплоемкость газов 194, формула Van-der-Waals'a 628.
- Clausius и Maxwell.** Формула 628.
- Clay.** Измерение низких температур 68.
- Clement и Day.** Точка плавления 474, газовый пирометр 52.
- Clement и Desormes.** Теплоемкость газов 178, 180.
- Clouet и Monge.** Сгущение газов 542.
- Colardeau и Cailletet.** См. Cailletet и Colardeau.
- Colding.** Основы термодинамики 362.
- Coleman.** Термоскоп 49.
- Compan.** Теплопроводность газов 350.
- Compton.** Теория аггломерации 219.
- Conrau и Neugebauer.** Теплопроводность газов 340.
- Contino и Cantone.** См. Cantone и Contino.
- Cooke и Barnes.** См. Barnes и Cooke.
- Coppet.** Расширение воды 104, 106, затвердевание растворов 715.
- Corbino.** Теплоемкость платины 233, второе начало термодинамики 418.
- Cotty.** Теплоемкость воды 147.
- Craft.** Кипение (правило) 511.
- Crafts.** Измерение высоких температур 53, постоянные точки термометра 43.
- Cremien.** Ледяной калориметр 153.
- Crighton и Southern.** Скрытая теплота испарения воды (закон) 519.
- Crommelin.** Жидкие газы 551, 552.

- Crommelin** и **Kammerlingh-Onnes**. Жидкий водород 551, 552.
- Crookes**. Радиометр 264, охлаждение 287, теплопроводность газов 339.
- Crova**. Фотометрическая пирометрия 57, гигрометр 612.
- Curie** и **Laborde**. Интраатомная энергия радия 268.
- Dalton**. Расширение газов 126, скорость испарения 506, упругость насыщенных паров 566 (прибор), 576 (закон), 604.
- Damien**. Влияние давления на точку плавления 492.
- Daniell**. Гигрометр 610.
- D'Arcet**. Сила 478.
- D'Arsonval**. Механический эквивалент теплоты 374.
- Davidts**. Расширение растворов 110.
- Davies**. Расширение жидкостей (формула) 119.
- Davis**. Критическая плотность воды 654.
- Daу**. Природа теплоты 362.
- Day** и **Clement**. См. **Clement** и **Day**.
- Day** и **Holborn**. Газовый пирометр 52, коэффициент расширения 85, точка плавления 474.
- Day** и **Sosman**. Газовый пирометр 52.
- Debray**. Диссоциация 559.
- Debye**. Число возможных колебаний 209, атомная теплоемкость 212, 216, определение частоты колебаний 228.
- De Haas** и **Kammerlingh-Onnes**. Газовый термометр 454.
- De Heen**. Теплоемкость жидкостей 236, метод жидкой пленки 335, скрытая теплота испарения 531, 538.
- De la Provostaye** и **Desains**. Охлаждение тел 286, скрытая теплота плавления льда 498.
- Delarochе** и **Berard**. См. **Berard** и **Delarochе**.
- De Luc**. Коэффициент расширения 79, точка кипения 510.
- De Luca**. Сферoidalное состояние 515.
- Dembowska**. Расширение алмаза 88, расширение закисы меди 88.
- Depretz**. Температура наибольшей плотности воды 104, 105, расширение переохлажденной воды 109.
- Desormes** и **Clement**. См. **Clement** и **Desormes**.
- Despretz**. Теплопроводность 313, метод жидкого столба 333, температурный скачок на границе тел 352. Переохлажденная вода 479, точка плавления 473.
- Desains** и **De la Provostaye**. См. **De la Provostaye** и **Desains**.
- De Thierry**. Точка плавления 472.
- Deville** и **Troost**. Измерение высоких температур 52, 53.
- Dewar**. Расширение тел при низких температурах 86, калориметр 161, теплоемкость при низких температурах 239, водорода 234, теплоемкость охлажденных газов 241, влияние давления на точку плавления 485, сгущение газов 547, 549. скрытая теплота испарения 529.
- Dewar** и **Gladstone**. Оптическая пирометрия 57.
- Dewar** и **Moissan**. Сгущение газов 549.
- Dickinson**. Калориметрическая бомба 277.
- Dickinson, George** и **Mueller**. Калориметрия 168, теплоемкость растворов 237.
- Dickinson** и **Osborn**. Теплоемкость льда 233.
- Dickinson, Osborne** и **Harper**. Скрытая теплота плавления льда 498.
- Dickinson** и **Waidner**. Сравнение термометров 42.
- Dickinson** и **Mueller**. Термометрия 48.
- Dickson**. Измерение высоких температур 56.
- Diesselhorst** и **Jaeger**. Теплопроводность 320, 323.
- Diesselhorst, Scheel** и **Tiesen**. Расширение воды 108.
- Dieterici**. Теплоемкость воды 147, 149, ледяной калориметр 162, скрытая теплота испарения 517, 523, 532, внутренняя теплоемкость 239, насыщенные пары 589, ненасыщенные пары 621, уравнение состояния 634, критическое состояние 646.
- Dines**. Гигрометр 610.
- Dippel**. Теплоемкость сплавов 234.
- Dittenberger**. Теплопроводность аргона 346, молекулярная теплоемкость газов 249.
- Doebereiner**. Сферoidalное состояние 515.
- Doelander**. Коэффициент расширения 85, растворы твердых тел 461.
- Donaldson**. Расширение ртути 101.
- Domke, Harting** и **Plato**. Расширение воды 108.
- Donle**. Радиометр 265.
- Donnan**. Опалесценция 655.
- Donnan** и **Baly**. См. **Baly** и **Donnan**.
- Donny**. Точка кипения 510.

- Dorsey.** Коэффициент расширения металлов 85.
- Drecks.** Коэффициент сжатия 458.
- Drion.** Расширение жидкого  $\text{SO}_2$  115, критическое состояние 638, 643.
- Duehring.** Упругость насыщенных паров (закон) 576.
- Dufour.** Пирометр 51, переохлаждение 479, кипение 510, 511.
- Duhamel.** Теплопроводность анизотропных тел 328.
- Duhem.** Термодинамический потенциал 433, упругость насыщенных газов 587, теплоемкость насыщенных паров 599.
- Dulong.** Теплоемкость газов 182.
- Dulong и Arago.** См. Arago и Dulong.
- Dulong и Pefit.** Расширение ртути 95, 96, 99, коэффициент расширения 79, 80, теплоемкость и атомный вес (закон) 183, 200, охлаждение (закон) 284, расширение газов 126.
- Dumas.** Теплопроводность 319, теплоемкость 142.
- Dupré.** Упругость насыщенных паров 579, уравнение состояния 634.
- Eckerlein.** Теплопроводность газов 350.
- Eckholm.** Упругость водяных паров 583.
- Edler.** Охлаждение (формула) 288.
- Edlund.** Механический эквивалент теплоты 374.
- Egerton.** Насыщенные пары 574, 575.
- Eggert.** Молекулярная теплоемкость газов 249.
- Ehrenfest.** Кинетическая энергия вращения молекул 225, теплоемкость вращающихся молекул 225.
- Eichhorn.** Теплопроводность газов 345.
- Einstein.** Определение частоты колебаний 228, теория теплопроводности 331, атомная теплоемкость 202, 205, связь между собственными и упругими колебаниями вещества 208, 209.
- Einstein и Stern.** Теплоемкость вращающихся молекул 224, теплоемкость газов 225.
- Eller.** Сфероидальное состояние 515.
- Ermann.** Плавление 480, 481.
- Escher.** Теплоемкость водорода 247, теплоемкость газов 251.
- Estreicher.** Скрытая теплота испарения 529.
- Estreicher и Stanievsky.** Теплоемкость при низких температурах 240, ожигание газов 241, скрытая теплота плавления 498.
- Etard.** Растворимость 690.
- Eucken.** Калориметр 166, 168, скрытая теплота испарения 529, теплоемкость газов 176, 241, 250, атомная теплоемкость 216, теплопроводность твердых тел 329, 330, теплоемкость жидкостей 222, теплопроводность газов 347, теплоемкость при низких температурах 240, скрытая теплота плавления 498.
- Eucken, Fogel и Moser.** Теплопроводность газов 348.
- Eucken и Schwes.** Молекулярная теплоемкость 245.
- Eumorphopoulos и Ramsay.** Мельдометр 54.
- Everett.** Упругость насыщенных паров 577.
- Everts.** Теплоемкость натрия 247, воздуха 252.
- Exner.** Плотность воды 104.
- Fahrenheit.** Переохлаждение 479.
- Fairbairn и Tate.** Плотность и удельный объем насыщенных газов (способ) 588, 589.
- Falck.** Упругость насыщенных паров 583.
- Faraday.** Сфероидальное состояние 516, сгущение газов 543.
- Favre.** Механический эквивалент теплоты 369.
- Favre и Silbermann.** Калориметр 274, теплота горения 275.
- Feliciani.** Теплопроводность газов 351.
- Fenner и Richtmeyer.** Скрытая теплота испарения 529.
- Ferche.** Испарение твердых тел 558.
- Ferguson и Nesta Thomas.** Испарение 506.
- Ferrel.** Охлаждение 286, 288.
- Féry.** Абсорбционный пирометр 60, оптическая пирометрия 59, измерение высоких температур 63.
- Féry и Cheneveau.** См. Cheneveau и Féry.
- Fick.** Диффузия растворов 692.
- Fievez.** Оптическая пирометрия 57.
- Finazzi и Bellati.** См. Bellati и Finazzi.
- Fischer.** Скрытая теплота плавления 497.
- Fischer и Tiede.** Испарение сплавов 514.
- Fitzgerald.** Формула Clausius'a 632.
- Fizeau.** Расширение алмаза 88, закиси меди 88, кристаллов 92, 93, AgJ 88, металлов 84, коэффициент расширения (способ) 81.
- Flaugergues.** Расширение воздуха 126.
- Focke.** Теплопроводность стекол 316, 324.
- Fogel, Moser и Eucken.** См. Eucken, Fogel и Moser.
- Foot и Burgess.** См. Burgess и Foot.

- Forbes.** Теплопроводность (метод) 316, дерева 331.
- Forerand.** Скрытая плавления 498, испарения 532.
- Forsythe.** Тепло плавления 475.
- Fourcroy и Vauquelin.** Сгущение газов 543.
- Fourier.** Математическая теория теплопроводности 293, задачи на тепловое состояние тел 301.
- Frankenheim.** Критическое состояние 642.
- Franz и Wiedemann.** Теплопроводность 314.
- Fresnel.** Давление света 264.
- Friedlaender.** Опалесценция 655.
- Friedrich и Guye.** Формула Van-der-Waals'a 625.
- Friedrich и Mallet.** Расширение жидкостей (формула) 119.
- Fürstenau.** Теплоемкость газов 253.
- Fuess.** Коэффициент расширения 78.
- Gaede.** Калориметрия 169.
- Gannon и Schuster.** Механический эквивалент теплоты 147, калориметрия 167.
- Gaudin.** Точка плавления 473.
- Gauthier, Aubel и Wright.** См. Aubel и пр.
- Gay Lussac.** Калибрование термометров 32, расширение газов 125, закон 440, переохлаждение 479, кипение 510, закон Dalton'a 605.
- Gebhardt.** Упругость насыщенных паров 554, 575.
- Gehrke.** Температурный скачок на границе тел 353.
- Geissler и Pluecker.** Расширение льда 86, плавление 480.
- George, Mueller и Dickson.** См. Dickson и пр.
- Gerber.** Упругость пара растворов 715.
- Gerlach.** Точка кипения растворов 706.
- Gernez.** Кипение 510.
- Gibbs.** Термодинамический потенциал 433, условие равновесия слабых растворов 686, энтропия смеси газов 447, термодинамическая поверхность 629, правило фаз 670, 673.
- Giebe.** Теплопроводность В 323.
- Gladstone и Dewar.** См. Dewar и Gladstone.
- Glage.** Теплопроводность 319, 323.
- Glatzel.** Коэффициент расширения 78, расширение металлов 84.
- Goldschmidt.** Теплопроводность жидкостей 337.
- Goodwinn и Maley.** Точка плавления 475.
- Gouy.** Brown'овское движение 418, упругость насыщенных паров 587.
- Graetz.** Теплопроводность жидкостей 337, теплопроводность газов 344, 345.
- Gray и Ramsey.** Сгущение газов 553.
- Greenwood.** Точка кипения 513, 514.
- Griffiths.** Измерение высоких температур 55, теплоемкость воды 146, 148, 149, меди 232, калориметрия 167, теплоемкость меди 232, калориметрия 167, теплоемкость металлов 232, натрия 233, скрытая теплота испарения 524.
- Griffiths и Joly.** Теплоемкость воды 149.
- Grimaldi.** Критическое состояние 649, расширение жидкостей 119.
- Grotian и Wuellner.** Плотность и удельный объем насыщенных паров 595.
- Grove.** Теплопроводность газов 341, кипение 510.
- Groves и Turner.** Испарение сплавов 514.
- Gruetzmacher.** Сравнение термометров 41.
- Grüneisen.** Расширение металлов 85, теплоемкость (формула) 230, металлов 238, теплопроводность твердых тел 322, частота колебаний 229, адиабатическое сжатие 458.
- Gueldberg.** Уравнение состояния 634.
- Guglielmo.** Расширение жидкостей 108.
- Guglielmo и Mussina.** Закон Dalton'a 606.
- Guillaume.** Поправки термометра 25, изготовление термометров 35, принижение нуля 37, сравнение термометров 25, 41, расширение сплавов 87.
- Guldberg и Waage.** Двойной обмен в растворах 702.
- Günther.** Теплопроводность газов 347, молекулярная теплоемкость 246.
- Guthrie.** Метод жидкой пленки 334, эвтектические сплавы 477.
- Guthrie и Worthing.** Упругость водяных паров 583.
- Guye.** Критическое состояние 645, соответственные состояния 660.
- Guye и Friederich.** См. Friederich и Guye.
- Guye и Mallet.** Соответственные состояния 660, 666.
- Guyton de Morveau.** Ожижение 543.
- Gwyer и Travers.** Сравнение пирометров 56.
- Haber.** Термохимические исследования 279, теплоемкость 207.
- Hackspill.** Упругость насыщенных паров 554.
- Haga.** Расширение твердых тел 461.
- Hagen.** Упругость насыщенных паров ртути 574.
- Hagen и Rubens.** Испускание платины 59.
- Hahn.** Теплопроводность воздуха 350.



- Hallock.** Сплав 478.
- Hallstroem.** Коэффициент расширения 84, плотность воды 103.
- Hannay.** Критическое состояние 654.
- Hannay и Hogarth.** Критическая температура 656.
- Hansemann и Kirchhoff.** Теплопроводность твердых тел 321, 322.
- Happel.** Соответственные состояния 660.
- Harker.** Измерение высоких температур 56.
- Harper.** Теплоемкость меди 232.
- Harper, Osborn и Dickinson.** См. Dickinson, Harper и Osborn.
- Harting, Plato и Domke.** См. Domke, Harting и Plato.
- Hartmann.** Охлаждение 288, пирометр 60, теплоемкость газов 181.
- Hartung.** Калориметрия 170.
- Hecht.** Теплопроводность 319.
- Heidweiler.** Влияние давления на точку плавления 492.
- Heidweiler и Kohlrausch.** Диссоциация воды 702.
- Heilborn.** Расширение жидкостей (формула) 119, критическая температура 645.
- Helmholtz.** Принцип сохранения энергии 363, второе начало термодинамики 419, свободная энергия 433, несвободная 435.
- Helmholtz R.** Упругость насыщенных паров 586, пересыщенное состояние 647.
- Henning.** Термостат 69, упругость насыщенных паров 573, сравнение термометров 68.
- Henning и Holborn.** Испускание металлов 59, расширение кварца 88, точка плавления ртути 479, теплоемкость газов 173, упругость насыщенных паров 573.
- Henrici.** Расширение воды 107.
- Henry.** Закон Dalton'a 605, растворимость (закон) 689, 700.
- Herker.** Скрытая теплота испарения воды 523.
- Herrmann.** Упругость насыщенных паров 581.
- Herschell.** Ледяной калориметр 162.
- Hertz.** Упругость насыщенных паров ртути 574, упругость ненасыщенных паров (формула) 579, 581.
- Hertzprung.** Температура солища 61.
- Herwig.** Скрытая теплота испарения воды 523, плотность и удельный объем насыщенных паров 595.
- Hess.** Закон (термохим.) 270, закон термoneйтральности соляных растворов 277, демонстрация изотерм 331, скрытая теплота плавления 498.
- Heuse и Scheel.** Теплоемкость газов 174, 247, 250, 253, испарение твердых тел 558, расширение кварца 88, насыщенные пары 573.
- Heycock и Neville.** Точка плавления сплавов 477, затвердевание растворов 720.
- Heydweiler.** Калориметр 167.
- Herz.** Формула Менделеева (расш. жидк.) 118.
- Hirn.** Расширение жидкостей 114, 115, воды 110, калориметрия 169, механический эквивалент теплоты 368, 369, 371, 373, 376, закон Joule'a 186, теплоемкость насыщенных паров 601, 603, уравнение состояния 633.
- Hirn и Schmidt.** Уравнение состояния 633.
- Hirsch.** Формула Van-der-Waals'a 629.
- Hoefker.** Теплопроводность паров органических соединений 345.
- Hoffmann.** Термометр Schott'a 37, расширение воздуха 131.
- Hoffmann и Rothe.** Пентановый термометр 68.
- Hogarth и Hannay.** См. Hannay и Hogarth.
- Holborn и Austin.** См. Austin и Holborn.
- Holborn и Baudain.** См. Baudain и Holborn.
- Holborn и Baumann.** См. Baumann и Holborn.
- Holborn и Day.** См. Day и Holborn.
- Holborn и Henning.** См. Henning и Holborn.
- Holborn и Kurlbaum.** Пирометр 61.
- Holborn и Valentiner.** Пирометрия 52.
- Holborn и Wien.** Измерение низких температур 67, пирометр 52, 55, 65, 66.
- Holman.** Потеря тепла калориметром 160, термоэлемент, пирометр 66.
- Holst и Kamerlingh-Onnes.** Теплоемкость при низких температурах 245.
- Holtzmann.** Поправка на выступающий столбик 39.
- Hore и Rumford.** Температура наибольшей плотности воды (способ) 103.
- Horton.** Скорость испарения 615.
- Horstmann.** Диссоциация 559.
- Houllevigne.** Скрытая теплота испарения 533.
- Ingenhous.** Теплопроводность 310.
- Ingersoll и Mendenhall.** Точка плавления 474, 475.
- Irvine.** Скрытая теплота испарения 518.

- Jackson и Richards.** Теплоемкость при низких температурах 240.
- Jacobs.** Теплоемкость газовых смесей 253.
- Jaeger.** Расширение жидкостей (формула) 119, теплопроводность 329, 338, уравнение состояния 634.
- Jaeger и Diesselhorst.** См. Diesselhorst и Jaeger.
- Jaeger и Steinwehr.** Теплоемкость воды 147, 148, 149, калориметрическая бомба 159, термометр 48.
- Jakob.** Удельный объем водяного пара 589.
- Jakob и Knoblauch.** Теплоемкость газов 174.
- Jamin.** Колориметр 155, влажность 608.
- Jamin и Richard.** Теплоемкость газов 181.
- Janke.** Теплоемкость воды 147, 167.
- Jansson.** Теплопроводность снега 320.
- Jaquero и Perot.** Расширение газов 136.
- Jaquero и Travers.** Измерение высоких температур 52, низких 67, расширение водорода 131.
- Jarolinek.** Упругость насыщенных паров (формула) 583.
- Johnston.** Влияние давления на точку плавления 493.
- Johnston и Adams.** См. Adams и Johnston.
- Joly.** Мельдометр 54, пирометр 64, теплоемкость газов 131.
- Joly и White.** Сравнение термометров 44.
- Joly.** Паровой калориметр 165, теплоемкость газов 175.
- Joly и Griffiths.** См. Griffith и Joly.
- Joule.** Расширение каучука 86, механический эквивалент теплоты 363, 365, 372, 373, 374, закон 441, 443, адиабатическое сжатие 459.
- Joule и Корр.** Закон 186.
- Joule и Rankine.** Уравнение состояния 633.
- Joule и Thomson.** Расширение газа в пустоту 449.
- Juhlin.** Испарение твердых тел 557.
- Juliusberger.** Упругость насыщенных паров 582.
- Jungk.** Выделение теплоты при смешивании порошков с жидкостями 268.
- Jürner.** Соответственные состояния 660, теплоемкость 220, насыщенные пары 597.
- Kahlbaum.** Кипение 509, дистилляция металлов 513, упругость насыщенных паров 566.
- Kahlenberg.** Скрытая теплота испарения 519.
- Kaiser.** Расширение газов 132.
- Kamerlingh-Onnes.** Измерение низких температур 67, 68, расширение водорода 131, сгущение газов 546, 549, 551, теплопроводность 327, опалесценция 419, уравнение состояния 633, плавление 483, соответственные состояния 665.
- Kamerlingh-Onnes и Crommelin.** См. Crommelin и Kamerlingh-Onnes.
- Kamerlingh-Onnes и De Haas.** См. De Haas и Kamerlingh-Onnes.
- Kamerlingh-Onnes и Keesom.** Опалесценция 656, теплоемкость газов 214, ожижение газов 241, молекулярная теплоемкость 245.
- Kamerlingh-Onnes и Weber.** Точка кипения гелия 551.
- Karr.** Газовый термометр 17, теплоемкость газовых смесей 253.
- Karmann и Borne.** См. Borne и Karmann.
- Keesom.** Скрытая теплота испарения 529, теплоемкость газов 227.
- Keesom и Kamerlingh-Onnes.** См. Kamerlingh-Onnes и Keesom.
- Kesler.** Упругость насыщенных паров 583.
- Kester.** Расширение  $\text{CO}_2$  450.
- Keyes и Babstock.** См. Babstock и Keyes.
- King.** Теплопроводность 321.
- Kirchhoff.** Закон 58, формула 427, испарение твердых тел 556, теплота растворения 695.
- Kirchhoff и Hansemann.** См. Hansemann и Kirchhoff.
- Klebe, Linde и Knoblauch.** Уравнение состояния 633.
- Kleemann.** Поверхностное натяжение 456.
- Knoblauch.** Упругость насыщенных паров 604.
- Knoblauch и Jakob.** См. Jakob и Knoblauch.
- Knoblauch и Klebe.** См. Klebe и Knoblauch.
- Knoblauch и Mollier.** Теплоемкость газов 174.
- Knudsen.** Теплопроводность газов 347, температурный скачок на границе тел 354, насыщенные пары 564, упругость насыщенных паров ртути 575.
- Koch.** Теплоемкость газов 253.
- Koenigsberger.** Упругость насыщенных паров 587, теплоемкость 227, критическая температура 654.
- Koenigsberger и Weiss.** Теплопроводность 326.

- Kohlrausch.** Изготовление термометров 44, расширение эбонита 87, теплоемкость газов 180, теплопроводность 315, 320, жидкостей 336.
- Kohlrausch и Heidweiler.** См. Heidweiler и Kohlrausch.
- Kolaček.** Испарение твердых тел 557.
- Kopp.** Расширение воды 107, температура наибольшей плотности воды 105, коэффициент расширения 80, атомная теплоемкость 186, плавление 480, 481, температура кипения 514.
- Kopp и Matthiesen.** Коэффициент расширения 80.
- Koref.** Калориметр 161, определение частоты колебаний для соединений 229.
- Koref, Lindemann и Nernst.** Теплоемкость при низких температурах 229.
- Krebs.** Кипение 510.
- Kreitling.** Расширение воды 107, температура наибольшей плотности воды 105.
- Kroner.** Упругость насыщенных паров 555.
- Kuonen и Robson.** Испарение твердых тел 559.
- Kühn и Siebert.** Измерение низких температур 68.
- Küster.** Испарение твердых тел 554.
- Kundt.** Расширение каучука 86, точка плавления 475.
- Kundt и Warburg.** Теплоемкость газов 182, 339, 343.
- Kurlbaum.** Оптическая пирометрия 62.
- Kurlbaum и Holborn.** См. Holborn и Kurlbaum.
- Laby.** Упругость насыщенных паров ртути 575.
- Laborde.** Теплоемкость сплавов 234.
- Lamé.** Теплопроводность анизотропных тел 328.
- Lampa.** Влияние давления на точку плавления 490.
- Lamy.** Мраморный пирометр 53.
- Landolt.** Закон Dalton'a 576.
- Landolt и Boernstein.** См. Boernstein и Landolt.
- Langberg.** Сравнение теплопроводностей 314.
- Langen.** Теплоемкость газов 177.
- Langmuir.** Точка плавления 475, упругость насыщенных паров 555.
- Laplace и Lavoisier.** Коэффициент расширения твердых тел (способ) 151, скрытая теплота плавления льда 498, измерение теплоты горения 274.
- La Rosa.** Плавление 476.
- Laue.** Второе начало термодинамики 418.
- Laval.** Испарение 506.
- Lavoisier и Laplace.** См. Laplace и Lavoisier.
- Le Chatelier.** Пирометрия 54, 57, 64, коэффициент расширения 84, расширение сплавов 87, диссоциация 559, растворимость 689.
- Le Chatelier и Mallard.** Теплоемкость газов 177, 248.
- Lecher.** Теплоемкость железа 233, калориметрия 169, теплоемкость Ni 234.
- Lechner и Seitz.** Расширение жидкостей 118.
- Ledoux.** Уравнение состояния 634.
- Leduc.** Расширение газов 132, 137, теплоемкость газов 182, 254, скрытая теплота плавления льда 498, плотность льда 481, уравнение состояния 635, теплоемкость насыщенных паров 601, 604.
- Lees.** Охлаждение 289, теплопроводность 324, 326, 327, кристаллов 329, дерева 331, жидкостей 334.
- Lehmann и Wallerant.** Аллотропические превращения 500.
- Leidenfrost.** Сфероидальное состояние 515.
- Leman и Werner.** Коэффициент расширения (прибор) 79.
- Lemaray.** Коэффициент расширения 84.
- Lemke.** Сравнение термометров 41.
- Le Roy.** Точка росы 610.
- Leslie.** Психрометр 614.
- Levy.** Расширение ртути 99.
- Levy и Nernst.** Упругость насыщенных паров 583.
- Lewis.** Скрытая теплота испарения 532.
- Liebig.** Теплоемкость воды 146.
- Linde.** Сжатие газов 549.
- Lindemann.** Определение частоты колебаний 228, закон Grüneisen'a 246.
- Lindemann, Koref и Nernst.** См. Koref, Lindemann и Nernst.
- Lindemann и Magnus.** Теплоемкость 243.
- Lindemann и Nernst.** Калориметр 161, атомная теплоемкость 206, 243, 245.
- Lindemann и Schwers.** Калориметрия 169.
- Lineberger.** Скрытая теплота испарения 530.
- Lippowitz.** Сплавы 478.
- Livingstone и Morgan.** Критическое состояние 643.
- Lodge.** Теплопроводность (методы) 324.
- Lombard и Smith.** Диссоциация 559.
- Lorenz.** Охлаждение (формула) 288, охлаждение в потоке воздуха 288, теплопроводность твердых тел 322, 323.

- Lorenz H. A.** Кинетическая энергия вращения молекул 225, теплоемкость ферро-магнитных тел 235, уравнение состояния 633.
- Lownds.** Теплопроводность кристаллов 329.
- Löwy.** Теплопроводность 326.
- Luckay.** Влияние давления на точку плавления 475, 492.
- Ludin.** Теплоемкость воды 146, 148, 149.
- Ludwig.** Явление Ludwig-Soret 693.
- Lumner.** Оптическая пирометрия 61, плавление 476, температура вольтовой дуги 50.
- Lummer и Pringsheim.** Оптическая пирометрия 61, 63, теплоемкость газов 181, формула Stefan'a 288, охлаждение 288.
- Lundquist.** Теплопроводность жидкостей 333.
- Lusanna.** Плотность воды 107, плотность растворов 107, теплоемкость 174, 238, 239, 248. Влияние давления на точку плавления 492, аллотропические превращения 500, 501.
- Lusanna и Buzzola.** См. Buzzola и Lusanna.
- Luther.** Формула Менделеева (расшир. жидк.) 118.
- Mac Ferlane.** Охлаждение 289, 290.
- Mach.** Температура 5.
- Mache и Tagger.** Теплопроводность жидкостей 337.
- Mack.** Влияние давления на точку плавления 491.
- Madelung.** Связь между собственными и упругими колебаниями вещества 208, определение частоты колебаний 228.
- Magie.** Теплоемкость растворов 237.
- Magnanini.** Теплопроводность диссоциированных газов 351.
- Magnus.** Расширение газов 126, водяной калориметр 160, атомная теплоемкость 232, калориметрия 162, 163, теплопроводность газов 342, упругость насыщенных паров 567, 568, 578, теплоемкость солей и окислов 232, закон Dalton'a 605, теплоемкость платины 233.
- Magnus и Lindemann.** См. Lindemann и Magnus.
- Mahlke.** Ртутный пирометр 51.
- Mallard и Le Chatelier.** См. Le Chatelier и Mallard.
- Malley и Goodwinn.** См. Goodwinn и Malley.
- Mallet и Friederich.** См. Friederich и Mallet.
- Mallory и Waidner.** Теплоемкость воды 146.
- Manaira.** Формула Clausius'a 632.
- Maneuvrier.** Теплоемкость паров 182.
- Marcellin.** Испарение 505.
- Marcet.** Точка кипения 510, 511.
- Marchis.** Термометр 44.
- Marchwald.** Кипение 511.
- Marek.** Расширение воды 107, сравнение термометров 41.
- Marignack.** Калориметрия 169.
- Mark и Richards.** Расширение паров 130.
- Martinetti.** Теплоемкость воды 160.
- Martinetti и Battelli.** См. Battelli и Martinetti.
- Martini.** Выделение тепла при смешивании порошков с жидкостями 268.
- Mason.** Психрометр 614.
- Massieu.** Термодинамический потенциал 433.
- Mathews.** Скрытая теплота испарения 524.
- Mathews и Richards.** Скрытая теплота испарения 524.
- Mathias.** Теплоемкость растворов 236, скрытая теплота испарения 528, закон параболы 596, теплоемкость насыщенных паров 599, 603, критическое состояние 642, 650, соответственные состояния 663.
- Matthiesen.** Расширение льда (форм.) 109, расширение сплавов 87, металлов 84, насыщенные пары 574, коэффициент расширения 80.
- Matthiesen и Kopp.** См. Kopp и Matthiesen.
- Maxwell.** Теплопроводность газов 340, 349, упругость насыщенных паров 584, теория психрометра 614, формула Vander-Waals'a 628.
- Maxwell и Boltzmann.** См. Boltzmann и Maxwell.
- Maxwell и Clausius.** См. Clausius и Maxwell.
- Mayer R.** Первое начало термодинамики 360, механический эквивалент теплоты 363, 364.
- Mayer T.** Метод охлаждения 164.
- Mayer V.** Пирометрия 53.
- Mc. Intosh.** Теплоемкость охлажденных газов 241.
- Mc. Kely, Osborne и Pearce.** Расширение смеси воды с этиловым спиртом 117.
- Mehlis.** Теплопроводность Ag. 347.
- Meilink.** Измерение низких температур 67.
- Meissner.** Поправки укороченного термометра 43, теплопроводность 327.
- Meltner.** Теплопроводность 327.

- Melander.** Расширение газов 132.  
**Mendenhall.** Теплопроводность 321.  
**Mendenhall и Ingersoll.** См. Ingersoll и Mendenhall.  
**Menzie и Smith.** Насыщенные пары 573.  
**Merz и Weith.** Сплав 477.  
**Meslin.** Термометр 48.  
**Meyer A. M.** Измерение высоких температур 56.  
**Meyer K.** (урожд. Веггум). Соответственные состояния 666.  
**Meyer O. E.** Теплопроводность газов 340.  
**Meyer S.** Скрытая теплота испарения 517.  
**Meyer I.** Расширение перегретых паров 117.  
**Meyer и Pirani.** Точка плавления 475.  
**Miculescu.** Механический эквивалент теплоты 370.  
**Millitzer.** Расширение ртути 96.  
**Millican.** Число Авогадро 188, постоянная Планка 189, формула Stefan'a (лучеиспускание) 288.  
**Millner.** Скрытая теплота испарения 5.  
**Millner и Chatlock.** См. Chatlock и Millner.  
**Mills.** Скрытая теплота испарения 531.  
**Mitschel.** Теплопроводность 317.  
**Mitscherlich.** Расширение кристаллов 88, 91.  
**Mohr.** Основы термодинамики 362.  
**Moissan.** Плавление металлов 473, плавление С 476, дистилляция металлов 513.  
**Mollier и Knoblauch.** См. Knoblauch и Mollier.  
**Morge и Clouet.** См. Clouet и Morge.  
**Monnier.** Гигрометр 613.  
**Monti.** Переохлаждение 479.  
**Moody.** Теплоемкость газов 181.  
**Moorby и Reynolds.** Теплоемкость воды 149.  
**Morgan и Livingstone.** См. Livingstone и Morgan.  
**Moritz.** Упругость насыщенных паров 578.  
**Moritz, Pohrt и Schumacher.** Расширение льда 86.  
**Morley.** Упругость насыщенных паров ртути 574.  
**Morley и Rogers.** Расширение металлов 84.  
**Mortzun.** Соответственные состояния 661.  
**Moser, Eucken и Fogel.** См. Eucken, Fogel и Moser.  
**Moss.** Упругость насыщенных паров 577, испарение твердых тел 553.  
**Moulin.** Уравнение состояния 633.  
**Mousson.** Влияние давления на точку плавления 489, поправка на выступающий наружу столбик 39.  
**Mueller и Dickinson.** См. Dickinson и Mueller.  
**Mueller, Dickinson и George.** См. George Mueller и Dickinson.  
**Müller.** Расширение кварца 93.  
**Müller E.** Теплопроводность газов 345, 346, 349.  
**Munke.** Точка кипения 510.  
**Murray.** Теплопроводность 324.  
**Musculeanu и Wehnelt.** Скрытая теплота испарения 533.  
**Musina и Guglielmo.** См. Guglielmo и Musina.  
**Natanson E.** Расширение CO<sub>2</sub> 450.  
**Natterer.** Сжатие газов 543.  
**Negreano.** Теплоемкость жидкостей 167.  
**Nernst.** Оптическая пиromетрия 62, теплопроводность диссоциированных газов 351, гипотеза 465, скрытая теплота испарения 531, испарение твердых тел 558, упругость насыщенных паров 582, теплоемкость при низких температурах 240, теплоемкость насыщенных паров 604, свинца 233, соответственные состояния 660, 661, упругость пара растворов 715, диффузия 692, калориметр 161, 163, 166, 168, теплоемкость газов 173, 249, 250, атомная теплоемкость 213, 220, 243, теория Debye'a 214, молекулярный вес кристаллизированных веществ 221.  
**Nernst, Lindemann и Koref.** См. Koref, Lindemann и Nernst.  
**Nernst и Levy.** См. Levy и Nernst.  
**Nernst и Lindemann.** См. Lindemann и Nernst.  
**Nernst и Pollitzer.** Теплоемкость 243.  
**Nernst и Schwerns.** Молекулярная теплоемкость 245.  
**Nernst и Wartenberg.** Точка плавления 474.  
**Nettleton.** Теплопроводность ртути 337.  
**Neugebauer и Conrau.** См. Conrau и Neugebauer.  
**Neumann F.** Теплоемкость и молекулярный вес (закон) 185, теплопроводность 318.  
**Newille и Neuscock.** См. Neuscock и Newille.  
**Newton.** Лучеиспускание (закон) 282.  
**Nichols.** Плавление льда 481.  
**Niederschulte.** Испарение твердых тел 554.  
**Niehls.** Ртутный пиromетр 51.  
**Nippold.** Гигрометр 613.  
**Niven.** Теплопроводность 324.

- Nusselt.** Теплопроводность 325, 326, 342.  
**Noyes.** Теория растворов 720.  
**Oberbeck.** Охлаждение в потоке воздуха 288.  
**Oehmke.** Теплоемкость газов 175.  
**Offer.** Криогидраты 673.  
**Okada.** Теплопроводность снега 326.  
**Olszewski.** Измерение вязких температур 67, сгущение газов 547, 548.  
**Osborn, Mc. Kelvey и Pearce.** См. Mc. Kelvey, Pearce и Osborn.  
**Osborn и Dickinson.** См. Dickinson и Osborn.  
**Osborn, Dickinson и Harper.** См. Dickinson Harper и Osborn.  
**Ostwald.** Дилатометр 102, единица количества теплоты 269, тепловой эффект химических реакций 270, кипение 511, критическое состояние 643.  
**Oswald.** Расширение жидкостей (формула) 149.  
**Paalhorn.** Теплопроводность 324.  
**Paalzow.** Метод жидкого столба 333.  
**Paillet и Van-Aubel.** Теплопроводность 323.  
**Palazzo и Batelli.** См. Batelli и Palazzo.  
**Palmer.** Термометр 48.  
**Panayeff.** Коэффициент расширения металлов 84.  
**Raquei.** Теплоемкость воздуха 181.  
**Parks.** Выделение теплоты при смешивании порошков с жидкостями 268.  
**Partington.** Теплоемкость хлора 247, 252.  
**Pearce, Mc. Kelvey и Osborn.** См. Mc. Kelvey, Osborn и Pearce.  
**Peczalski.** Зависимость теплоемкость газов от давления 248, уравнение состояния 635.  
**Pellat.** Измерение низких температур 68.  
**Perrot.** Удельный объем и плотность насыщенных паров 592, механический эквивалент теплоты 365, 593, теплопроводность 329.  
**Person.** Ртутный пирометр 51, скрытая теплота плавления (формула) 497.  
**Petit и Dulong.** См. Dulong и Petit.  
**Petterson.** Плавление 481, скрытая теплота плавления 497.  
**Pfaff.** Расширение кристаллов 91.  
**Pfaundler.** Дифференциальный калориметр 167, второе начало термодинамики 360, упругость насыщенных паров ртути 566, 574, криогидраты 673.  
**Pfleiderer.** Теплопроводность серебряного порошка 326.  
**Pickering.** Скрытая теплота плавления 497.  
**Pietet.** Расширение жидкого ацетилена 115, правило Trouton'a 530, сгущение газов 543, 545, критическое состояние 654, коэффициент расширения металлов 84.  
**Pier.** Теплоемкость газов 249.  
**Pierre.** Сравнение термометров 41, расширение переохлажденной воды 109.  
**Pionchon.** Измерение высоких температур 54, теплоемкость металлов 232, теплоемкость кварца 233.  
**Pirani.** Калориметрия 169.  
**Pirani и Meyer.** См. Meyer и Pirani.  
**Planck.** Температура лучистой энергии  $\theta$ , постоянная  $h$  189, теплопроводность газов 342, лучистая энергия 202, эквивалент превращения 415, расширение гипотезы Nernst'a 467, парадокс Wien'a 418, теплоемкость насыщенных паров 603, уравнение состояния 631, 636, упругость насыщенных паров 584, теория слабых растворов 683, условие равновесия слабых растворов 686, теплота растворения 698, „химическая разность“ газов 448, упругость пара растворов 708, 714, осмотическое давления 691, формула Maxwell-Clausius'a 629, поглощение лучистой энергии газом 226.  
**Plato, Domke и Harting.** См. Domke, Harting и Plato.  
**Pluecker и Geissler.** См. Geissler и Pluecker.  
**Pochhammer.** Уравнение состояния 635.  
**Pohrt, Moritz и Schumacher.** См. Moritz, Pohrt и Schumacher.  
**Poisson.** Математическая теория теплопроводности 293, задачи на тепловое состояние тел 301, температурный скачок на границе тел 351.  
**Pollitzer.** Теплоемкость ртути 232, молекулярная теплоемкость 245.  
**Pollitzer и Nernst.** См. Nernst и Pollitzer.  
**Pollock.** Теплопроводность газов 349.  
**Ponsot.** Криогидраты 673.  
**Porter.** Упругость насыщенных паров 577.  
**Pouillet.** Газовый пирометр 51, выделение теплоты при смешивании порошков с жидкостями 267, измерение высоких температур 54, 57, электрический пирометр 64, охлаждение 286.  
**Preston.** Критическое состояние 647.  
**Pringsheim и Lummer.** См. Lummer и Pringsheim.  
**Prinsep.** Измерение высоких температур 54.

- Prouy.** Упругость насыщенных паров (формула) 583.
- Pulfrich.** Коэффициент расширения 82.
- Quinke.** Акустический термометр 56.
- Quintus Icilius.** Механический эквивалент теплоты 374.
- Ramsay.** Скрытая теплота испарения 524. закон Raoult'a 706.
- Ramsay и Baly.** См. Baly и Ramsay.
- Ramsay и Eumorphopoulos.** См. Eumorphopoulos и Ramsay.
- Ramsay и Gray.** См. Gray и Ramsay.
- Ramsay и miss Marshall.** Скрытая теплота испарения 524.
- Ramsay и Schields.** Формула 643.
- Ramsay и Young.** Кипение 511, испарение твердых тел 554, упругость насыщенных паров 566, 571, 574, 577, 579, формула 538, плотность и удельный объем насыщенных паров 596, оргометрическая кривая 659, закон Raoult'a 706, ненасыщенные пары 622.
- Ramsden.** Коэффициент расширения (метод) 78.
- Randall.** Расширение кварца 88, 93.
- Rankine.** Расширение жидкостей 119, формула 581, 584.
- Rankine и Joule.** См. Joule и Rankine.
- Raoult.** Упругость пара растворов (закон) 704, затвердевание растворов 715.
- Ratjen и Schulze.** Теплоемкость  $N_2$  252.
- Rayleigh.** Радиометр 265.
- Recknagel.** Сравнение термометров 41, расширение ртути 99, расширение воздуха 131, уравнение состояния 634.
- Reech.** Теплоемкость газов (формула) 183.
- Regnault.** Газовый термометр 18, сравнение шкал термометров 23, воздушный пирометр 51, пиометрия 53, расширение ртути 96, 98, 99, расширение газов 127, 131, 133 и 135, теплоемкость воды 145, 146, калориметр 145, 156, 157, 164, теплоемкость сплавов 234, теплоемкость газов 170, 171, 173, 246, 247, скрытая теплота плавления льда 498, испарения 520, 523, 525, 527, испарение твердых тел 556, насыщенные пары 566, упругость насыщенных паров 567, 574, 577, закон Dalton'a 576, 606, теплоемкость насыщенных паров 598, 599, 600, пирометр 611, смеси жидкостей 712.
- Regnault и Rosetti.** Термоэлектр. пирометр 64.
- Reicher.** Аллотропические превращения 500.
- Reimerdes.** Расширение кварца 93.
- Reinganum.** Уравнение состояния 633. теплоемкость и электроны 227.
- Reis.** Теплоемкость 237.
- Reye.** Уравнение состояния 634.
- Reynolds и Moorby.** См. Moorby и Reynolds.
- Richard.** Гигрограф 613.
- Richard и Jamin.** См. Jamin и Richard.
- Richards.** Калориметрия 160.
- Richards, Churchill, Weils и Wrede.** См. Churchill и пр.
- Richards и Jackson.** См. Jackson и Richards.
- Richards и Marks.** См. Marks и Richards.
- Richards и Mathew.** См. Mathew и Richards.
- Richards и Rowe.** Калориметр 161, 170.
- Richardson.** Упругость насыщенных паров 577, измерение температур 57.
- Richartz.** Теплоемкость газов 175, 176, сплавов 234, газовых смесей 253, закон Dulong'a и Petit 200, теплоемкость и электроны 227.
- Richter.** Ледяной калориметр 152, 154. теплоемкость сплавов 234.
- Rietzsch.** Теплопроводность 323.
- Ritter.** Скрытая теплота испарения 517, уравнение состояния 634.
- Roberts-Austen.** Сплав 477.
- Robson и Kuenen.** См. Kuenen и Robson.
- Roche.** Упругость насыщенных паров (формула) 577.
- Rodwell.** Расширение  $AgJ$  88.
- Roebuck.** Механический эквивалент теплоты 373.
- Roentgen.** Теплоемкость газов 181.
- Rogers и Morley.** См. Morley и Rogers.
- Rolla.** Испарение твердых тел 554.
- Roloff.** Криогидраты 673.
- Roozeboom.** Правило фаз 673, 680, 682.
- Roscoe.** Упругость пара растворов 713.
- Rose.** Сплав 478, 482.
- Rose Innes и Young.** Уравнение состояния 634.
- Rosetti.** Расширение воды 107, 109, температуры наибольшей плотности воды 105, охлаждение (формула) 288.
- Rosetti и Regnault.** См. Regnault и Rosetti.
- Roth.** Плотность льда 481.
- Rothe.** Измерение низких температур 68.
- Rothe и Hoffmann.** См. Hoffmann и Rothe.
- Rothmund.** Опалесценция 655.
- Rowe и Richards.** См. Richards и Rowe.
- Rowland.** Механический эквивалент теплоты 146, 365, 369, теплоемкость воды 146, 148, 149.
- Roy.** Коэффициент расширения 78.
- Rubens.** Остаточные лучи 228.

- Rubens и Hagen.** См. Hagen и Rubens.
- Rudberg.** Расширение газов 126, 128, точка кипения 510, 511.
- Ruedorff.** Соответственные состояния 661, затвердевание растворов 715.
- Ruff, Seiferheld и Suda.** Точка плавления 475.
- Rumford.** Метод жидкого столба 333, природа теллорода 361.
- Rumford и Hore.** См. Hore и Rumford.
- Russel.** Определение частоты колебаний 229, молекулярная теплоемкость 244, охлаждение твердых тел в жидкостях 289.
- Russner.** Расширение каучука 86, гуттаперчи 87.
- Rutherford.** Максимальный и минимальный термометр 44.
- Sainte Claire Deville.** Точка плавления 473.
- Sainte Claire Deville и Troost.** Измерение высоких температур 52.
- Salvioni.** Гигрометр 615.
- Sanctorius.** Гигрометр 613.
- Sarrau.** Уравнение состояния 125, 632, 634.
- Saussure.** Гигрометр 613.
- Schaffgotsch.** Сплавы 478.
- Schaufelberger.** Теплопроводность твердых тел 322.
- Scheffer.** Диффузия растворов 692.
- Scheerer.** Скрытая теплота испарения 529.
- Scheel.** Коэффициент расширения 83, 85, расширение кварца 88, 93, плотность воды 107, 108, температура наибольшей плотности воды 105, испарение твердых тел 557.
- Scheel и Heuse.** См. Heuse и Scheel.
- Scheel, Seel и Thiesen.** Сравнение термометров 41, расширение ртути 99.
- Scheiner и Wilsing.** Температура звезд 64.
- Schields и Ramsay.** См. Ramsay и Schields.
- Schierloh.** Теплоемкость эфира 239.
- Schiff.** Теплоемкость жидкостей 237, скрытая теплота испарения 530.
- Schimpf.** Теплоемкость меди 232, свинца 233.
- Schleiermacher.** Теплопроводность газов 344.
- Schlesinger.** Теплоемкость растворов 237.
- Schmidt.** Закон Dalton'a 576, уравнение состояния 655.
- Schmidt и Hirn.** См. Hirn и Schmidt.
- Schoop.** Плотность и удельный объем насыщенных паров 595.
- Schott.** Термометр 37, теплопроводность 327, расширение стекла 87.
- Schott и Winkelmann.** Расширение стекла 87.
- Schottky.** Калориметр 155.
- Schreinemakers.** Кватернарные системы 683.
- Schroeter.** Механический эквивалент теплоты 377.
- Schuelter.** Теплоемкость смесей жидкостей 236.
- Schuetz.** Плавление амальгам 478.
- Schuetz.** Теплоемкость сплавов 234.
- Schuller.** Дистилляция металлов 513.
- Schuller и Wartha.** Ледяной калориметр 151, 153.
- Schulze.** Теплопроводность сплавов 316, 321, теплоемкость смесей жидкостей 236, теплопроводность аргона 346, инверсионная температура для воздуха 453, уравнение состояния 635.
- Schulze и Ratjen.** См. Ratjen и Schulze.
- Schumacher, Moritz и Pohrt.** См. Moritz и пр.
- Schumann.** Упругость насыщенных паров 578.
- Schuster.** Температура солнца 61.
- Schuster и Gannon.** См. Gannon и Schuster.
- Schwalbe.** Выделение теплоты при смешивании порошков с жидкостями 268.
- Schwartz.** Теплопроводность газов 346.
- Schweikert.** Теплоемкость газов 182, 252.
- Schwers и Eucken.** См. Eucken и Schwers.
- Schwers и Lindemann.** См. Lindemann и Schwers.
- Schwers и Nernst.** См. Nernst и Schwers.
- Seguin.** Эквивалентность теплоты работе 362.
- Seiferheld, Suda и Ruff.** См. Ruff и пр.
- Seitz и Lechner.** См. Lechner и Seitz.
- Senarmont.** Теплопроводность кристаллов 328, опыт Trevelian'a 310.
- Siehart и Kühn.** См. Kühn и Siehart.
- Sieg.** Теплопроводность селена 326.
- Siemens.** Пирометр 55, насыщенные пары 572.
- Silbermann и Favre.** См. Favre и Silbermann.
- Slotte.** Коэффициент расширения 86, тепловое действие кручения 462.
- Smith.** Скрытая теплота плавления льда 498, испарение воды 523, 524.
- Smith и Calvert.** См. Calvert и Smith.
- Smith и Lombard.** См. Lombard и Smith.
- Smith и Mensie.** См. Mensie и Smith.



- Smoluchowski.** Температурный скачек на границе тел 353, теория опалесценции 419, 655, теплопроводность газов 339, 349.
- Soddy.** Теплопроводность газов 349.
- Soret.** Явление Ludwig-Soret 693.
- Sosman и Day.** См. Day и Sosman.
- Southern и Criphton.** См. Criphton и Southern.
- Spring.** Сплавы 478.
- Stranco.** Теплопроводность твердых тел 323.
- Stadthagen.** Расширение сплавов 87.
- Staniewski и Estreicher.** См. Estreicher и Staniewski.
- Stark.** Сферондальное состояние 516.
- Starkweather.** Скрытая теплота испарения 524.
- Stefan.** Закон лучеспускания 58, 287, 464, охлаждение тел 287, теплопроводность газов 342, испарение 506, температура солнца 62.
- Stein.** Точка плавления 474.
- Steinhaus.** Скрытая теплота испарения 532.
- Steinwehr и Jaeger.** См. Jaeger и Steinwehr.
- Stelzner.** Испарение твердых тел 554.
- Stewens.** Теплоемкость газов 252.
- Stewart.** Оптическая пирометрия 61.
- Stohmann.** Теплота образования спиртов 279.
- Stokes.** Теплопроводность анизотропных тел 328.
- Stoll.** Теплоемкость  $O_2$  247.
- Stortenbecker.** Правило фаз 682.
- Stracciati и Bartoli.** См. Bartoli и Stracciati.
- Streit.** Теплопроводность жидкостей 338.
- Suda, Ruff и Seiferheld.** См. Ruff и пр.
- Sutherland.** Уравнение состояния 634, связь между собственными и упругими колебаниями вещества 207.
- Svedberg.** Brown'овское движение 419.
- Svedelius.** Расширение железа 87.
- Svendsson.** Скрытая теплота испарения 523, 524.
- Swann.** Теплоемкость газов 174, 247.
- Tagger и Mache.** См. Mache и Tagger.
- Tait.** Теплопроводность 317, уравнение состояния 633.
- Tamman.** Твердое состояние 471, плавление сплавов 477, переохлаждение 480, влияние давления на точку плавления 490, аллотропические превращения 500, 501, скрытая теплота испарения 533, упругость насыщенных паров 566, затвердевание растворов 720, теплоемкость растворов 237.
- Tate и Fairbairn.** См. Fairbairn и Tate.
- Tetrode.** Число возможных колебаний 210.
- Thibaut.** Теплоемкость газов 174.
- Thiesen.** Отставание показаний термометра 36, расширение металлов 85. — воды 107, 108, испарение твердых тел 557, упругость насыщенных паров 583, теплоемкость воздуха 252, насыщенных паров 604, металлов 232, уравнение состояния 635.
- Thilorier.** Расширение жидкого  $CO_2$  115, критическое состояние 638.
- Thomas.** Теплоемкость газов 249.
- Thomson J.** Калориметр 274, термометрические исследования 277, теплота растворения 695.
- Thomson James.** Влияние давления на точку плавления 488.
- Thomson J. J.** Упругость насыщенных паров 586.
- Thomson W. (Lord Kelvin).** Абсолютная шкала термометра 7, 419, постулат 416, 417, второе начало термодинамики 408, влияние давления на точку плавления 488, формула 423, испарение твердых тел 556, упругость насыщенных паров 584, теплопроводность 324.
- Thorkelson.** Уравнение состояния 635.
- Tiede и Fischer.** См. Fischer и Tiede.
- Todd.** Теплопроводность газов 346.
- Toepler.** Плавление 483, дифференциальный термометр 24.
- Tolman.** Теория Debye'a 214.
- Tolver Preston.** Акустический термометр 56.
- Tomlinson.** Кипение 511.
- Tomassini и Cardani.** См. Cardani и Tomassini.
- Travers и Guyer.** См. Guyer и Travers.
- Travers и Jaquerod.** См. Jaquerod и Travers.
- Treitz.** Теплоемкость газов 252.
- Trentinaglia.** Скрытая теплота плавления 497.
- Trevelian.** Теплопроводность 309.
- Trevor.** Правило фаз 675.
- Troost и Saint Claire-Deville.** См. Saint Claire, Deville и Troost.
- Trouton.** Скрытая теплота кипения (правило) 530.
- Trowbridge.** Теплопроводность газов 349.
- Tsakolotos.** Точка кипения растворов 708.
- Tuchschmidt.** Теплопроводность кристаллов 329.
- Tumlirz.** Температура наибольшей плотности воды 106, теплоемкость водяного

- пара 247, скрытая теплота испарения 531, уравнение состояния 633.
- Tutton.** Коэффициент расширения 84.
- Tyndall.** Кипение 508.
- Tyrer.** Теплоемкость жидкостей 238.
- Ullman.** Теплопроводность 326.
- Ure.** Закон Dalton'a 576.
- Vaillant.** Испарение 506.
- Valentiner.** Обратный круговой процесс 410, теплоемкость газов 253.
- Valentiner и Wallot.** Закон Grüneisen'a 246.
- Van-Aubel и Paillot.** См. Paillot и Van-Aubel.
- Van-der-Waals.** Уравнение состояния 121, 623, 636, теплоемкость насыщенных паров 601, соответственные состояния 657, 660, температура наибольшей плотности жидкостей 106.
- Van Laar.** Уравнение состояния 633, 636, критическое состояние 645, теплота растворения 700.
- Van-Marum.** Сжатие газов 542.
- Van't-Hoff.** Теплоемкость жидкостей 236, критическое состояние 656, растворимость 689, теплота растворения 698, затвердевание растворов 717, явление Ludwig-Soret 693, упругость пара растворов 709.
- Vauquelin и Fourcroy.** См. Fourcroy и Vauquelin.
- Velten.** Теплоемкость воды 149, ледяной калориметр 151.
- Venske.** Теплопроводность стекла 324.
- Verdet.** Растворы твердых тел 461.
- Verschaffelt.** Критическое состояние 643, 646.
- Vielle и Berthelot.** См. Berthelot и Vielle.
- Villari.** Расширение дерева 94.
- Vincent.** Плотность льда 481.
- Violi.** Уравнение состояния 633.
- Violle.** Оптический пирометр 57, теплоемкость платины 233, палладия 233, охлаждение 288, механический эквивалент теплоты 374.
- Vogel.** Расширение воздуха 450.
- Voigt.** Теплопроводность 315, 324.
- Voller.** Теплоемкость газов 176.
- Wange и Guldberg.** См. Guldberg и Waage.
- Wachsmuth.** Теплопроводность жидкостей 335, 336, газов 351.
- Wahl.** Сжатие газов 552.
- Wagner.** Охлаждение 289, растворы твердых тел 461, 462.
- Waidner.** Измерение температуры мостиком Витстона 48.
- Waldner и Burgess.** См. Burgess и Waidner.
- Waiferdin.** Термометр 43.
- Walker.** Растворимость 690.
- Wallot и Valentiner.** См. Valentiner и Wallot.
- Wanner.** Пирометр 59, 60.
- Warburg.** Единица теплоты 148, ледяной калориметр 151, температура солнца 62, точка плавления 475, кипение 513, теплоемкость воды 149.
- Warburg, Ames и Griffiths.** См. Ames и пр.
- Warburg и Blondlot.** См. Blondlot и Warburg.
- Wartenberg.** Точка плавления 475, скрытая теплота испарения 533, насыщенные пары 566.
- Wartenberg и Burgess.** См. Burgess и Wartenberg.
- Wartenberg и Nernst.** См. Nernst и Wartenberg.
- Wartha и Schuller.** См. Schuller и Wartha.
- Waterman.** Воздушный калориметр 159.
- Waterston.** Расширение воды 110.
- Watson.** Расширение воды 112.
- Watt.** Скрытая теплота испарения воды (закон) 519.
- Weber.** Расширение воды 104, теплоемкость твердых тел 231, охлаждение 288, теплопроводность твердых тел 319, 320, жидкостей 335.
- Weber L.** Механический эквивалент теплоты 374.
- Weber R.** Абсорбционный гигрометр 610.
- Weber и Kamerlingh-Onnes.** См. Kamerlingh-Onnes и Weber.
- Wedgwood.** Пирометр 54.
- Wegscheider.** Испарение твердых тел 554.
- Wehnelt и Musceleanu.** См. Musceleanu и Wehnelt.
- Weidner.** Переохлаждение воды 109.
- Weith и Merz.** См. Merz и Weith.
- Wells, Churchill, Richards и Wrede.** См. Churchill и пр.
- Wereide.** Явление Ludwig-Soret 693.
- Werner и Leman.** См. Leman и Werner.
- Wertheimer.** Упругость водяных паров 583, термохимические исследования 279.
- White.** Термоэлемент 48, измерение температуры калориметра 159, водяной калориметр 160.
- Whittaker.** Поверхностная энергия 456.
- Wiebe.** Измерение высоких температур 44, приближение нуля 37.
- Wiebe и Boettcher.** См. Boettcher и Wiebe.
- Wiedemann.** Температура пустоты 8, теплоемкость газов 172, 173, 246, 249, зависимость теплоемкости от температуры

- 247, теплопроводность 315, температурный скачок на границе тел 352.
- Wiedemann** и **Franz**. См. **Franz** и **Wiedemann**.
- Wiegand**. Зависимость теплоемкость от температуры 200.
- Wien**. Лучеиспускание (закон) 58, формула 57, парадокс 418, нулевая энергия 214.
- Wilhelm**. Точка плавления Ra 473.
- Wilhelmy**. Охлаждение 288.
- Wilke**. Скрытая теплота плавления 498.
- Wilsing** и **Scheiner**. См. **Scheiner** и **Wilsing**.
- Winkelmann**. Теплопроводность жидкостей 336, газов 344, упругость пара растворов 715, скрытая теплота испарения 523.
- Wirtz**. Скрытая теплота испарения 520, паровой калориметр 165.
- Witkowski**. Измерение низких температур 67, расширение воздуха 136, теплоемкость воздуха 247, 253.
- Woermann**. Термохимические исследования 277.
- Woestyn**. Теплоемкость 186.
- Wolf**. Критическое состояние 643.
- Worthing**. Теплоемкость газов 253.
- Worthing** и **Guthrie**. См. **Guthrie** и **Worthing**.
- Wood**. Сплав 478.
- Wrede, Churchill, Richards** и **Wells**. См. **Churchill** и пр.
- Wright, Aubel** и **Gautier**. См. **Aubel** и пр.
- Wroblewsky**. Измерение низких температур 66.
- Wuellner**. Поправка на выступающий столбик 39, расширение ртути 99, жидкостей (формула) 119, скрытая теплота испарения воды 523, испарение твердых тел 557, теплоемкость насыщенных паров 599, упругость пара растворов 703, 713.
- Wuellner** и **Grottrian**. См. **Grottrian** и **Wuellner**.
- Young**. Упругость насыщенных паров 574, 577, удельный объем и плотность насыщенных паров 593, 596, соответственные состояния 664, закон параболы 596.
- Young** и **Ramsay**. См. **Ramsay** и **Young**.
- Young** и **Rose Innes**. См. **Rose Innes** и **Young**.
- Zakrzewsky**. Плотность льда 480.
- Zenghelis**. Испарение твердых тел 553.
- Ziegler**. Теплопроводность газов 347.
- Zernicke**. Опалесценция 656.
- Zeuner**. Политропы 395, скрытая теплота испарения воды 522, 526, упругость насыщенных паров 584.

16576

# ОГЛАВЛЕНИЕ III-го ТОМА.

## ОТДЕЛ ДЕВЯТЫЙ.

### УЧЕНИЕ О ТЕПЛОТЕ.

#### Глава первая. Введение.

	стр.
§ 1. Тепловая энергия . . . . .	1
§ 2. Температура . . . . .	5
§ 3. Температурные коэффициенты . . . . .	9
§ 4. Некоторые предварительные сведения . . . . .	12
Литература . . . . .	15

#### Глава вторая. Термометрия.

§ 1. Задача термометрии . . . . .	15
§ 2. Газовый термометр . . . . .	17
§ 3. Термометры с жидкостями . . . . .	24
§ 4. Термометры ртутные; их изготовление . . . . .	27
§ 5. Калибрование термометров . . . . .	30
§ 6. Влияние свойств стекла и ртути, а также внешних физических причин на показания ртутных термометров . . . . .	35
§ 7. Поправка на выступающий наружу ртутный столбик . . . . .	38
§ 8. Сравнение ртутных термометров между собою и с нормальным водородным . . . . .	39
§ 9. Термометры для специальных целей . . . . .	42
§ 10. Весовой термометр . . . . .	45
§ 11. Другие способы измерения не очень высоких температур . . . . .	47
§ 12. Пирометры. Измерение высоких температур . . . . .	50
§ 13. Оптическая пирометрия . . . . .	57
§ 14. Термоэлектрические пирометры . . . . .	64
§ 15. Измерение весьма низких температур . . . . .	66
§ 16. Термостаты . . . . .	68
Литература . . . . .	70

#### Глава третья. Зависимость размеров и давления тел от температуры.

§ 1. Температурные коэффициенты размеров твердых тел . . . . .	74
§ 2. Методы определения коэффициентов расширения твердых тел . . . . .	76
§ 3. Результаты измерения расширения твердых тел . . . . .	84
§ 4. Влияние температуры на объем анизотропных тел; расширение кристаллов . . . . .	88
§ 5. Обзор способов определения теплового расширения жидкостей. Расширение ртути . . . . .	94
§ 6. Тепловое расширение и термический коэффициент давления воды . . . . .	103
§ 7. Тепловое расширение и термический коэффициент давления других жидкостей . . . . .	114
§ 8. Тепловое расширение и термический коэффициент давления газов. Теория . . . . .	119
§ 9. Тепловое расширение и термический коэффициент давления газов. Опыты . . . . .	125
Литература . . . . .	137

## Глава четвертая. Теплоемкость.

§ 1.	Введение . . . . .	141
§ 2.	Теплоемкость воды . . . . .	145
§ 3.	Измерение теплоемкостей. Способ таяния льда . . . . .	160
§ 4.	Способ Favre'a и Silbermann'a . . . . .	154
§ 5.	Способ смешения . . . . .	155
§ 6.	Способ охлаждения . . . . .	163
§ 7.	Способ конденсации паров . . . . .	165
§ 8.	Способ электрического тока; другие способы . . . . .	166
§ 9.	Измерение величины $c_p$ для газов . . . . .	170
§ 10.	Измерение величины $c_v$ для газов . . . . .	175
§ 11.	Опытное определение величины $\gamma = c_p : c_v$ . . . . .	178
§ 12.	Законы Дюлонга и Пти. Нейманна и Коппа . . . . .	183
§ 13.	О величинах $R$ , $N$ , $k$ , $h$ , $\beta$ и $\nu$ . . . . .	187
§ 14.	Некоторые предварительные сведения . . . . .	192
§ 15.	Теория Clausius'a и Boltzmann'a. Учение о степенях свободы. Работы Richarz'a. Величина $C_p - C_v$ . . . . .	194
§ 16.	Первая работа Einstein'a (1907). Работа Haber'a . . . . .	202
§ 17.	Работы Sutherland'a, Madelung'a, Einstein'a (1911 г.), Debye'я, Born'a и Kármán'a и др. . . . .	207
§ 18.	Дальнейшие работы по теории теплоемкости. Роль электронов. Опре- деление числа $\nu$ . . . . .	219
§ 19.	Результаты измерений теплоемкости. Тела твердые и жидкие . . . . .	230
§ 20.	Результаты измерений теплоемкости. Низкие температуры. Закон Grün- eisen'a . . . . .	239
§ 21.	Результаты измерений теплоемкости. Газы . . . . .	246
§ 22.	Результаты измерения величины $\gamma = c_p : c_v$ . . . . .	251
	Литература . . . . .	254

## Глава пятая. Переход различных форм энергии в энергию тепловую. Термохимические явления.

§ 1.	Источники тепла . . . . .	262
§ 2.	Основные положения термохимии . . . . .	268
§ 3.	Термохимические методы исследования . . . . .	274
§ 4.	Некоторые результаты термохимических исследований . . . . .	277
	Литература . . . . .	279

## Глава шестая. Охлаждение тел.

§ 1.	Введение . . . . .	280
§ 2.	Закон Ньютона . . . . .	282
§ 3.	Закон Dulong'a и Petit . . . . .	284
§ 4.	Формулы Stefan'a, Lorenz'a, Rosetti, Violle'я, Терещина и др. Охлаждение твердых тел в жидкостях . . . . .	287
§ 5.	Численные величины для скорости охлаждения . . . . .	289
	Литература . . . . .	290

## Глава седьмая. Теплопроводность.

§ 1.	Введение . . . . .	291
§ 2.	Понятие о математической теории теплопроводности . . . . .	292
§ 3.	Решение некоторых простых задач, относящихся к теплопроводности . . . . .	301
§ 4.	Опытное исследование относительной теплопроводности твердых тел . . . . .	309

§ 5	Абсолютная теплопроводность твердых тел. Дурные проводники. Некоторые результаты измерений . . . . .	316
§ 6.	Теплопроводность анизотропных тел . . . . .	328
§ 7.	Теплопроводность жидкостей . . . . .	333
§ 8.	Теплопроводность газов . . . . .	338
§ 9.	Температурный скачек на границе двух тел . . . . .	351
	Литература . . . . .	354

### Глава восьмая. Основы термодинамики.

§ 1.	Введение . . . . .	359
§ 2.	Первое начало . . . . .	360
§ 3.	Механический эквивалент теплоты . . . . .	363
§ 4.	О выражениях вида $Xdx + Ydy$ , где $X$ и $Y$ функции от $x$ и $y$ . . . . .	377
§ 5.	Величины, определяющие состояние вещества . . . . .	380
§ 6.	Обратимые и необратимые процессы . . . . .	383
§ 7.	Круговые процессы. Графические изображения . . . . .	392
§ 8.	Теплота, получаемая телом . . . . .	396
§ 9.	Формулы, основанные на первом начале . . . . .	401
§ 10.	Круговой процесс Карно . . . . .	403
§ 11.	Второе начало термодинамики; основы работ Carnot и Clausius'a . . . . .	406
§ 12.	Второе начало термодинамики; работы Thomson'a, Boltzmann'a и др.; perpetuum mobile второго рода . . . . .	416
§ 13.	Абсолютная шкала температур, предложенная W. Thomson'ом (Lord Kelvin) . . . . .	419
§ 14.	Формулы, основанные на втором начале . . . . .	421
§ 15.	Энергия тела. Формула Kirchhoff'a . . . . .	425
§ 16.	Энтропия и ее свойства . . . . .	427
§ 17.	Свободная энергия и термодинамический потенциал . . . . .	433
§ 18.	Система, состояние которой определяется многими переменными; условия равновесия системы . . . . .	436
	Литература . . . . .	438

### Глава девятая. Приложения термодинамики к явлениям, нами уже рассмотренным.

§ 1.	Идеальные газы . . . . .	440
§ 2.	Реальные газы . . . . .	448
§ 3.	Газовый термометр . . . . .	454
§ 4.	Поверхностное натяжение . . . . .	455
§ 5.	Адиабатическое изменение состояния жидких и твердых тел . . . . .	457
§ 6.	Растяжение твердых тел . . . . .	459
§ 7.	Давление лучистой энергии и закон Стефана . . . . .	462
§ 8.	Теория Нернста . . . . .	465
	Литература . . . . .	467

### Глава десятая. Переход из твердого состояния в жидкое и обратно. Приложение термодинамики к общему случаю перехода вещества из одного состояния в другое.

§ 1.	Общие замечания. Фаза . . . . .	469
§ 2.	Точка плавления. Идеи Таммайна . . . . .	471
§ 3.	Точка плавления сплавов . . . . .	476

	стр.
§ 4. Переохлаждение . . . . .	478
§ 5. Изменение объема тел при плавлении . . . . .	480
§ 6. Приложение термодинамики к общему случаю перехода вещества из одного состояния в другое . . . . .	483
§ 7. Влияние давления на точку плавления . . . . .	487
§ 8. Теплоемкости $C$ и $c$ твердых и жидких тел . . . . .	494
§ 9. Скрытая теплота плавления . . . . .	495
§ 10. Скрытая теплота аллотропических или полиморфных превращений; влияние давления на температуру превращения . . . . .	499
Литература . . . . .	502

### Глава одиннадцатая. Переход из жидкого и твердого состояний в газообразное и обратно.

§ 1. Испарение и ожигение . . . . .	504
§ 2. Кипение . . . . .	508
§ 3. Сфероидальное состояние . . . . .	515
§ 4. Скрытая теплота испарения и кипения . . . . .	516
§ 5. Приложение начал термодинамики к явлениям испарения жидкостей . . . . .	534
§ 6. Сгущение газов . . . . .	542
§ 7. Испарение твердых тел . . . . .	553
§ 8. Диссоциация . . . . .	559
Литература . . . . .	560

### Глава двенадцатая. Свойства насыщенных паров. Гигрометрия.

§ 1. Введение . . . . .	563
§ 2. Методы определения упругости насыщенных паров . . . . .	564
§ 3. Измерения упругости насыщенного пара . . . . .	566
§ 4. Измерения упругости насыщенного пара, произведенные после Regnault . . . . .	570
§ 5. Формулы для упругости насыщенного пара . . . . .	575
§ 6. Зависимость упругости насыщенного пара от формы поверхности жидкости и от внешних сил, действующих на эту поверхность . . . . .	584
§ 7. Вычисление удельного объема и плотности насыщенных паров . . . . .	588
§ 8. Опытные определения плотности и удельного объема насыщенных паров . . . . .	589
§ 9. Теплоемкость $s$ насыщенных паров . . . . .	598
§ 10. Теплоемкость $s_p$ насыщенных паров . . . . .	603
§ 11. Закон Dalton'a . . . . .	604
§ 12. Гигрометрия . . . . .	608
Литература . . . . .	615

### Глава тринадцатая. Ненасыщенные пары. Критическое состояние. Учение о соответственных состояниях.

§ 1. Введение . . . . .	618
§ 2. Плотность, упругость и тепловое расширение ненасыщенных паров . . . . .	620
§ 3. Формула Van-der-Waals'a . . . . .	623
§ 4. Формула Clausius'a и другие . . . . .	630
§ 5. Критическая температура и критическое состояние . . . . .	637
§ 6. Экспериментальное исследование критического состояния вещества . . . . .	647
§ 7. Учение о соответственных состояниях . . . . .	657
Литература . . . . .	667

Глава четырнадцатая. Равновесие соприкасающихся веществ.  
Правило фаз. Растворы.

	стр.
§ 1. Введение . . . . .	669
§ 2. Криогидраты . . . . .	671
§ 3. Правило фаз . . . . .	673
§ 4. Термодинамическая теория слабых растворов по Планск'у. . . . .	683
§ 5. Растворимость . . . . .	687
§ 6. Осмотическое давление и диффузия в растворах . . . . .	691
§ 7. Теплота растворения и разбавления . . . . .	694
§ 8. Диссоциация и двойной обмен в растворах . . . . .	701
§ 9. Упругость пара и точка кипения растворов . . . . .	703
§ 10. Затвердевание растворов . . . . .	715
Литература . . . . .	720
Предметный указатель . . . . .	724
Указатель русских авторов . . . . .	727
Указатель иностранных авторов . . . . .	729



## ВАЖНЕЙШИЕ ОПЕЧАТКИ.

Стр.	Строка		напечатано	следует читать
	сверху	снизу		
21	—	1	верхней части	в верхней части
22	11	—	ртути в $n$ и до	ртути в $n$ до
39	3	—	формулу для;	формулу для $\sigma$ ;
54	—	15	сплавов иных тел,	сплавов или иных тел,
150	—	21	$c < c_p$ .	$c_v < c_p$
400	15	—	Функцию $a$	Функцию $a$
400	17	—	вообще $a > 0$	вообще $a > 0$
480	—	11	воды	льда
497	12	—	4970	4,970
547	—	7	трубка $\omega'c'$	трубка $w'c'$



