

559
Г63.

Проф. Д. А. ГОЛЬДГАММЕР

НЕВИДИМЫЙ ГЛАЗУ МИР

I

МОЛЕКУЛЫ И АТОМЫ

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

Депозитарий



53
Г63

Депозитарий

Пров. 1005

Проф. Д. А. ГОЛЬДГАММЕР

НЕВИДИМЫЙ ГЛАЗУ МИР

I

МОЛЕКУЛЫ И АТОМЫ

157с.

Погашено

7|392347

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

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

Alle Rechte, einschließlich
des Übersetzungsberechtes,
vorbehalten

Copyright 1923 by Z. J.
Grschebin Verlag, Berlin

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

Атомы вещества и энергии.

(Вступление.)

Unsere Empfindungen sind nach ihrer Qualität nur Zeichen für die äußeren Objekte und durchaus nicht Abbilder von irgendeinem Grade Ähnlichkeit...

Sie sind Zeichen, welche wir lesen gelernt haben, sie sind eine durch unsere Organisation uns mitgegebene Sprache, in der Äussendinge in uns reden; aber diese Sprache müssen wir durch Übung und Erfahrung verstehen lernen, ebenso gut wie unsere Muttersprache*).

H. Helmholtz.

Уже в той глубокой древности, когда самое наше звездное небо имело совсем другой вид, что ныне, и современное украшение неба южного полушария земли, Южный Крест, всходило над горизонтом балтийских стран, в тех центрах Старого Света, где человеческая культура достигала тогда известной степени своего развития, мыслящее человечество Ассирии, Вавилонии, Египта не удовлетворялось уже занятием вопросами насущного хлеба, обыденной жизни, а охотно обращало свои взоры в области, казавшиеся толпе совсем не интересными и бесполезными, а главное не имевшими связи с жизнью человека. Движения солнца и луны, их затмения, звездное небо, строение мира, свойства вещества — эти и им подобные вопросы всегда привлекали к себе притягательный ум человека, и желание человеческого духа дойти до «причины явлений» стало его потребностью, как ранее постройки пирамид, так и много позже пред Рождеством Христа, когда Цезарь (G. Julius

*). По своему качеству наши ощущения лишь знаки внешних объектов, а отнюдь не их отпечатки с какою-либо степенью подобия.... Это — знаки, которые мы научились читать, это — язык, данный нам нашей организацией; но этот язык мы должны путем упражнений и опыта научиться понимать, совсем так же как и наш родной язык.

Caesar, 100—44 до Р. Х.) объявлял свою готовность отдать свою победу за беглый взгляд на истоки Нила. А на что были Цезарю эти истоки Нила, бывшие неведомыми для Европы еще 19 веков после Цезаря? Чем они были ценные этому гражданину Рима, вся жизнь которого была построена на рабстве и где, по выражению Цицерона (М. Т. Cicero, 106—43, до Р. Х.), «всякий порядочный человек должен быть именем!» Но такова уже организация человеческого духа на известной ступени его развития, и нет тех цепей, которые бы могли сковать полет вольной человеческой мысли.

В этом полете первое основание, т. е. зародыш научного знания, — разрешение сомнения, по выражению Аристотеля (Aristoteles, 384—322 до Р. Х.). И первое сомнение, с которым встречается человек при сколько-нибудь сознательном взгляде на окружающий его мир, это сомнение в том, что наблюдаемое соответствует реальности.

Мы видим неподвижную землю и кружашееся вокруг нас звездное небо, мы видим солнце, ходящее кругом земли, мы видим и ощущаем твердые и жидкые тела, как сплошные массы, то горячие, то холодные на ощущение. Мы способны воспринимать ухом целый комплекс звуков, глазом — целый комплекс световых явлений — цветов и можем при этом и не подозревать, что кругом нас гудят еще мириады звуков, наши не воспринимаемых, переливаются мириады цветов, глазу нашему невидимых! Было время, когда электричество, появляющееся при трении янтаря о шерсть, было игрушкой в руке детей, как и кусок магнитного камня, притягивавшего к себе железные гвозди, а люди и не подозревали, что они жили окруженные этими электрическими и магнитными явлениями, которые только уже в наше время, подходящим образом воспринятые наукой и примененные техникой, стали играть такую важную роль в жизни культурного человека. И в то время как наш организм одарен известными органами чувств для восприятия ряда ощущений от действующей на нас внешней природы, в этом организме нет пока органов восприятия электричества и магнетизма.

Все это вместе взятое позволяет сравнить человека, наблюдающего окружающий его мир, с ребенком, впервые в жизни попавшим в театр и воспринимающим развертывающееся перед ним зрелище за явления, текущие «естественным» путем, т. с., «на самом деле». Он видит лес и поле, дворцы и хижины, море и реку, слышит гром и видит молнию, наблюдает бурю с ее воем и снежную мятыль, облака и луну, царей и птиц, и т. д., и т. д. — и, однако, он не знает, что все это в сущности ложь и обман, начиная с молодости, красоты и богатства и кончая картонным морем и лесом, а буря с ее воем и мятыль со снегом и самая луна оказываются на деле тем, что на театральном языке зовется «бутафорскими принадлежностями» . . .

И науки вообще, естествознания в частности — этого победителя мира наших дней — не существовало бы, если бы дух человека не рвался за рамки непосредственно ощущаемого и наблюдаемого, не искал бы тех машин и веревок, которые скрыты за кулисами сцены и не пытался бы убедиться непосредственно путем специального исследования, что в наблюдавшем им мире имеет реальное существование и что только обман чувств, только «кажется».

Разумеется на этом пути первым вопросом является вопрос о строении того, что мы называем веществом или материей, т. е. все то, из чего состоят наблюдавшие нами, так или иначе, тела природы, обладающие т. н. инерцией, т. е. со стороны которых мы ощущаем противодействие всякий раз, когда приводим эти тела из покоя в движение или нарушаем чем-либо прямолинейность и равномерность их движений. Это т. н. материальные тела, воспринимаемые нами как сплошные, т. е. наполняющие собою пространство сиюлья, без промежутков, или же с промежутками, носящими имя пор.

Но каково внутреннее строение этих тел? Отчего кусок льда, расплавившись в воду, а вода, превратившись при нагревании в пар, являются нам совсем непохожими друг на друга телами? Что произошло при этом со льдом и с водой? Этими и подобными им вопросами можно было бы наполнить очень много страниц, и вот подобные-то вопросы и занимали с незапамятных времен мыслящее человечество.

Первый робкий ответ на них был дан, повидимому, очень и очень давно, но первые сведения об этом ответе мы находим лишь у греческих философов Левкиппа (Leukippos, около 500 г. до Р. Х.) и Демокрита (Demokritos), величайшего из великих ученых (460—370 до Р. Х.), учение которых через греческого же философа Эпикура (Epikuros, 341—270 до Р. Х.) дошло до нас в виде знаменитой поэмы «о природе вещей» (*de rerum natura*) Тита Лукреция Кара (T. C. Lucretius, 96—55 до Р. Х.).

Здесь мы находим первые три философии «материи и движения», не могущие в эпоху за 23 века до нас получить сколько-нибудь научного, в нашем смысле слова, развития, а затем остававшиеся, благодаря историческим судьбам европейских стран, в забвении до XVII века нашей эры. Извлеченные из эпохи забвения эти идеи впервые нашли себе место в философии Джирордано Бруно (Giordano Bruno) — этого ученого доминиканца, впоследствии кальвиниста, изгоняемого за свои идеи и борьбу с учением Аристотеля отовсюду в Европе и погибшего, как еретик, на костре 17 февраля 1600 г.

Но рассвет знания был близок. Не минуло и четверти века со смерти Бруно, как уже новый мученик науки Галилей (Galileo Galilei, 1564—1642) воскрешает философию Демокрита, о ней вспоминает в

другом месте Европы лорд-канцлер королевы Елизаветы Френсис Бэкон (F. Bacon, 1620), а в роли нового Эпикура выступает католический духовный сановник Гассенди (Gassendi, 1624); вслед затем эти идеи стали мало-по-малу достоянием настоящей науки в трудах Ньютона (J. Newton, 1642—1727), Эйлера (L. Euler, 1707—1783), Башковича (Bosevich, 1759), Д. Бернулли (D. Bernoulli, 1738) и в начале XIX века Дэви (Humphry Davy) и Румфорда (Rumford, 1812). Но все же со времени Бруно прошло более двух веков, пока интересующие нас идеи Демокрита «претворились», так сказать, в жизнь. И первый шаг в этом направлении был сделан Джоuleм (J. P. Joule, 1848), обратившим внимание на идеи Бернулли, и Кренигом (Krönig, 1856), давшим им впервые математическую разработку.

С этого момента философия Демокрита стала достоянием современной науки, и ее основная идея трудами Клаузинса (R. Clausius, 1857), с 1860 Максвелла (J. C. Maxwell, 1837—1879), а затем, главным образом, Больцманна (L. Boltzmann) явилась неоспоримой.

Но этим дело не кончилось. По мере открытия новых физических законов, открытия и исследования новых физических явлений, те же идеи Демокрита оказались нужны и здесь, и ныне в первой четверти XX столетия мы, повидимому, находимся перед эпохой, когда эти идеи проникнут и туда, где пока в них не было надобности — во всю физику.

Что же это за идеи? А это идея т. н. атомизма, представление о строении вещества из отдельных, независимых друг от друга индивидов, называемых в древности атомами, т. е. неделимыми. Но поводу этой «неделимости» в разные времена было много споров между философами, но для современного физика «неделимость» ничего спорного в себе не имеет, только смысл этого слова, т. е., своеобразен. Атом неделим в том смысле, в каком неделим, напр., человек, неделимо растение или животное, или какая-либо вещь, если мы их рассматриваем как индивиды. Конечно, у человека можно отрубить голову, стеклянный графин можно мысленно делить на части беспредельно, можно разбить его на куски, но в результате этих операций не станет ведь ни человека, ни графина. Как таковые они неделимы: в этом смысле неделим и атом.

И едва ли найдется в физике другая идея, которая имела бы для себя столько блестательных подтверждений и подтверждений не только качественных, но и количественных, подтверждений в «числе, мере и весе», как идея атомизма в широком смысле этого слова. В этой области, пожалуй, более чем где-либо в физике осуществилось то, что по Г. Пуанкаре (H. Poincaré) обязательно для настоящей науки, настоящего ученого: «*le savant doit ordonner, et ayant tout le savant doit*

prévoir . . . Mieux vaut prévoir sans certitude, que de ne prévoir du tout . . .»*) И как раз в области атомизма это предвидение ученых с наибольшей достоверностью осуществлялось и осуществляется на наших глазах наиболее полно и ярко, оправдывая утверждение первого русского естествоиспытателя М. В. Ломоносова (1711--1765).

«Первоначальные частицы исследовать столь нужно, как самим частицам быть. И как без нечувствительных частиц тела не могут быть составлены, так и без оных испытаний учение глубочайшее физики невозможно».

*) Ученый должен приказывать, и прежде всего ученый должен предсказывать . . . Лучше предсказывать без достоверности, чем не предсказывать вовсе . . .

1. Молекулярный атомизм строения тел.

The theory that bodies apparently homogeneous and continuous are so in reality — is in its extreme from incapable of development. To explain the properties of any substance by this theory is impossible. We can only admit the observed properties of such substance as ultimate facts*. J. C. Maxwell.

Материальные тела нам представляются сплошными (кусок меди, кипяня воды), т. е. сплошь наполняющими пространство. При этом в некоторых случаях об'ем, занятый веществом, нам представляется равным об'ему пространства (меди, стекло, вода), в других же случаях этого нет: в теле мы видим пустые промежутки, каналы, называемые порами. Таким редко пористым телом является, напр., губка; пористо также дерево (по его порам движутся соки растений), древесный уголь и мн. др. тела. Иногда поры слишком мелки и тогда невидимы неооруженному глазу, но их можно рассмотреть в лупу или микроскопе, можно обнаружить на опыте. На полированную мраморную пластинку стоит налить масла и оно быстро исчезнет, оставляя на мраморе сухое пятно; масло уходит внутрь мрамора, в его поры.

Существование таких пор в газах (воздух) бросается в глаза, когда мы в воздухе видим освещенную лучами солнца пыль или когда в воздухе вьется дым: раз пылинки и дым помещаются среди воздуха и там, где их ранее не было, стало быть в воздухе есть пустоты, которые, напр., дымом заполняются. Но мы не замечаем пор в жидкостях (напр., в воде) или в металлах (меди, серебро). Это побуждало считать до середины XIX века жидкости и очень многие твердые тела несжимаемыми. И действительно, ведь если в веществе нет пустот, пор, как может оно уменьшить свой об'ем при сжатии? Поэтому, не

*) Теория, по которой тела по видимости сплошные и непрерывные на самом деле таковы, в ее крайней форме к развитию не способна. Свойства какого-либо вещества объяснить по этой теории невозможно. Мы можем только допустить наблюдаемые свойства такого вещества как конечное явление.

подозревая существования пор у серебра, флорентийские академики (*Akademia del Cimento*, во второй половине XVII в.) рассуждали совершенно логично, когда производили свой опыт над сжимаемостью воды. Последняя наполнила герметически закрытый серебряный шар; если бить молотком по шару, произойдет одно из двух: или получится в шаре впадины и вода сожмется, или их не будет — стало быть вода несжимаема. Опыт был выполнен, серебряный шар получил впадины, но вопрос о сжимаемости воды остался еще на 100 лет нерешенным, потому что при опыте было обнаружено новое, неожиданное явление: вода выступила через серебряные стенки шара наружу, т. е. этим путем обнаружилось существование пор у серебра.

А поры у жидкостей легко обнаружить, смешав, напр., стакан воды со стаканом винного спирта: мы не получим двух стаканов смеси, ее будет меньше, и это уменьшение об'ема показывает взаимное проникновение воды в спирт и спирта в воду, т. е., иначе говоря, доказывает у жидкостей этих существование пор.

Все непрерывные тела, таким образом, оказываются пористыми, и потому все они сжимаемы, и сжимаемость, напр., воды была впервые обнаружена Контоном (J. Conton) в 1761 г. У жидкостей она, вообще, очень мала, а у твердых тел — еще меньше. Но материя обладает еще и иными свойствами, кроме сжимаемости. Так, твердые и жидкие тела способны при нагревании переходить в т. н. парообразное состояние, обращаться в пар; есть т. н. пахучие тела, есть вещества (напр., краски), растворимые в жидкостях. Пар стремится расширяться, занять возможно больший об'ем и полней; напр., водой, обратив ее в пар, можно заполнить большую комнату; запах мускуса может распространиться на целые дворцы, при чем вес кусочка мускуса не изменится, ибо обоняние наше может заметить одну тысячеч-миллионную долю миллиграмма, а такой вес не измерим на наших весах; мельчайшей крупинкой краски можно окрасить много ведер, напр., воды, и т. д., и т. д. Во всех этих случаях очень малое количество вещества наполняет собою в результате колоссальные об'емы.

Как представить себе это явление, смотря на тело просто, как на вещество сплошное, хотя бы и прорезанное каналами — порами? Или мы должны уподобить в этих случаях вещество клубку разматывающихся ниток? Однако, ведь и длина ниток имеет свой предел, а способность пара расширяться или запаха заполнять пространство — пределов не имеет. И выход из этого затруднения один: это и есть идея Демокрита - Левкиппа. Поры — каналы не просто прорезывают вещество по различным направлениям, оставляя его все же сплошным, как губка: они являются промежутками, изолирующими отдельные комочки или зерна вещества один от другого.

Тогда сжатие тел сводится к сближению этих комочек между собою, расширение тел, их испарение сводится к удалению зерен одного от другого и увеличению расстояния между ними, и тогда нам становится понятно, что такому «расхождению» нет предела. Эти комочки, эти индивиды вещества современная физика называет молекулами, т. ч. вещество, таким образом, имеет молекулярное строение.

Но тела бывают сложные, разложимые на составные части, напр., поваренная соль, хлористый водород, вода, — состоящие соответственно из металла натрия и т. н. галоида хлора, из водорода и хлора, из водорода и кислорода, и тела простые, далее не разложимые, т. н. химические элементы: водород, кислород, хлор, натрий, сера и т. д., которые соединяясь между собою химически (не просто смешиваясь) дают сложные тела, сложные соединения.

Еще Дальтон (J. Dalton) в самом начале прошлого века установил закон, по которому весовые количества всякого элемента, входящего в химические соединения с каким либо другим, находятся между собою в отношении простых чисел 1:2:3 Так, напр., в воде на 1 гр. водорода приходится 8 гр. кислорода, и в другом соединении тех же тел, в т. н. перекиси водорода, на тот же 1 гр. водорода приходится вдвое больше, т. е. 16 гр. кислорода. Этот факт сейчас же привел к мысли о строении тел из частиц вещества, так что в первом случае при образовании воды соединяются одна частица водорода и одна частица кислорода, а во втором на одну частицу водорода приходится две частицы кислорода, хотя мы с тем же правом могли бы сказать, что в первом случае у нас две частицы водорода и одна кислорода, а во втором их по две.

Эта неопределенность понятия «частицы» устранится, если, как это сделал Жерар (Gerhardt) вскоре, вести счет на наименьшие весовые количества вещества. Тогда этому взгляду соответствует только второе предположение, и такие частицы получили в химии название атомов.

Но по самому смыслу определения молекулы они должны быть в химическом смысле одинаковы между собою (уклонение от этого мы узнаем позже); следовательно, молекулы химического соединения, т. е. сложного тела, составлены из атомов элементов. *H*, *O*, *Na*, *Cl* и т. д. — суть знаки химических элементов (водорода — *Hydrogenium*, кислорода — *Oxygenium*, натрия — *Natrium*, хлора — *Chlor*) и тогда обозначения



указывают, что в поваренной соли — хлористый натрий — натрия и хлора приходится атом на атом, а в воде *H*₂*O* два атома водорода на один атом кислорода и т. д. Такое обозначение дает нам строение молекулы сложного тела из атомов и указывает притом весовое коли-

чество входящих в соединение веществ, если при этом наименьшее количество, напр., водорода принять за единицу. По некоторым соображениям принимается наименьшее количество кислорода за 16. Мы получим т. н. атомные веса элементов:

$$H = 1,008, \quad O = 16, \quad N = 23, \quad Cl = 35,46$$

и т. д. и есть числа, пропорциональные весам одного атома, а химические формулы позволяют легко выразить в тех же условных единицах и веса молекул, т. н. молекулярные веса. Так, напр., будет

$$\begin{aligned} NaCl &= 23 + 35,46 = 58,46; \quad HCl = 1,008 + 35,46 = 36,468; \\ H_2O &= 2,016 + 16 = 18,016 \text{ и т. д.} \end{aligned}$$

Опыт показывает, однако, что и у простых тел мы имеем дело часто тоже с молекулами, состоящими, однако, здесь, очевидно, из одинаковых атомов. Так, разлагая воду на ее составные части, мы получим при одинаковых внешних условиях газы водород и кислород не в равных об'емах, а об'ем водорода будет вдвое больше об'ема кислорода, тогда как при разложении H_2O_2 эти об'емы будут равны. Отсюда следует, что у газов водорода и кислорода при одинаковых внешних условиях в равных об'емах равное число частиц. Этот закон, справедливый для всех газов, открыт Авогадро (A. Avogadro, 1811) и из него следует: веса равных об'емов водорода и кислорода относятся между собой как их атомные веса, т. е. как

$$1,008 : 16,$$

а беря перекись водорода в составе, напр., 2,016 гр. H и 32 гр. O , мы можем из него получить воду, так что 16 гр. O останется свободным, стало быть состав частицы кислорода есть два его атома, т. е. это молекула кислорода, а потому его химическая формула есть O_2 . Таким же образом оказывается, что формулы водорода, хлора будут

$$H_2, \quad Cl_2 \text{ и т. д.},$$

тогда как, напр., газообразная ртуть, газ аргон имеют формулы

$$Hg, \quad Ar.$$

Вообще эти химические формулы получаются для газообразного состояния вещества, и по нему нельзя судить о строении молекулы твердого или жидкого тела, в которые газ может превращаться, ибо при этом процессе возможно соединение газовых молекул в группы или же обратно—распадение подобных групп на простые молекулы.

Далее, ежедневный опыт учит нас, что надо употребить всегда усилие, чтобы увеличить размеры, напр., твердого тела, т. е. когда мы

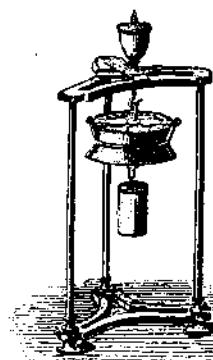
его, напр., растягиваем. Тела нам при этом «сопротивляются», пока нам не удастся их разорвать (напр., проволоку). Это значит, понятно, что между молекулами тел есть силы, притягивающие молекулы одну к другой, т. н. молекулярные силы, которые мы и преодолеваем, ломая, разрывая тела. Если же мы растянем тело немнога, а затем предоставим его ему самому, оно примет снова первоначальную форму и размеры.

Что же это за силы? На первый взгляд кажется, и так думали одно время, что это те самые силы всемирного тяготения, которые удерживают планеты в их движении около солнца, луну в ее движении

около земли и которые заставляют поднятый над землей и выпущенный из руки камень падать вниз. Однако, как это обнаружил уже Ньютон, это не так. Две стеклянных пластинки (черт. 1) со слоем сала или просто воды между ними слипаются так, что к нижней пластинке можно подвесить значительный груз и пластинки друг от друга не отстают. Можно смерить вес пластиинки и груза, которые вместе разорвут слой сала или жидкости (разрыв происходит всегда здесь) и с другой стороны рассчитать, с какою силою здесь действует всемирное тяготение. Оказывается, что действие последнего гораздо слабее, чем наблюдаемое действие молекулярных сил. Последние силы иные.

или быть может, это и то же тяготение, но измененное тем, что мы имеем здесь дело с взаимным притяжением молекул, а силы тяготения определяются из притяжения тел, рассматриваемых как сплошные. Как бы то ни было, молекулярные силы дают результат, отличный от действия тяготения и, а это главное, зависящий от размеров тел. Если мысленно разрезать земной шар пополам, то эти два полушария по плоскости разреза будут притягиваться вследствие тяготения с силой в 25000 раз большей, чем под действием молекулярных сил; если бы земной шар был из стали, вместо 25000 мы получили бы число 100, а если бы шар имел радиус не в 6400 км., как земля, а всего 40, тяготение действовало бы с силой, равной молекулярному притяжению, а при меньших размерах шара молекулярное действие превысило бы действие тяготения.

Капля ртути на поверхности стола имеет форму правильного шара, если она достаточно мала; при увеличении размера шара он сплющивается по вертикальному направлению от действия тяжести и тем сильнее, чем больше капля ртути, так что, в конце концов, большое количество ртути расплывается по столу и разбивается на более мелкие

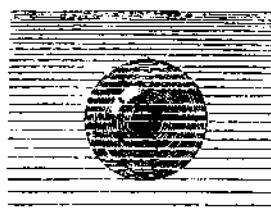


Черт. 1.

капли. Форма капель в виде шара обусловлена молекулярными силами, сплющение — эффект тяжести. Чем размеры капель меньше, тем больше преобладают молекулярные силы над тяжестью, так как при больших размерах капель роли этих сил меняются. Плавающая капля масла в смеси спирта с водой (смеси той же плотности, как и масло) представляет собою часть жидкости, предоставленной одной молекулярной силе; тогда она принимает форму шара (черт. 2).

Однако, если между молекулами есть притягательные силы, т. н. сцепления, почему же сломанная палка, разбитая тарелка, будучи сложены, не срастаются вновь? Ответ на этот вопрос нетруден.

Во первых есть тела, которые в этих условиях и срастаются: так срастаются по свежему разрезу два куска гуттаперчи или даже свинца; можно так хорошо пришлифовать друг к другу две мраморные пластиинки, что, будучи сложены, они как бы срастаются и, если их и оторвать друг от друга, то это возможно лишь с порчей полированных поверхностей. Однако, эти опыты все же не объясняют, почему не срастаются части сломанных палки или тарелки.



Черт. 2.

А это потому, что молекулярные силы таковы, что очень быстро убывают с увеличением расстояния между притягивающимися телами. Вообще силы, растущие неопределенно с расстоянием — нелепость; все силы всегда убывают с возрастанием расстояния. Так, напр., тяготение убывает с расстоянием обратно пропорционально квадрату его (камень, напр., притягивается к центру земли с такою силою; но расстояние камня от земли очень мало сравнительно с радиусом земли, оттого при падении камня сила притяжения почти неизменна). Молекулярные силы убывают с возрастанием расстояния между молекулами более быстро, а потому они достигают заметных величин лишь на крайне малых расстояниях. Поэтому не срастаются ни палка, ни тарелка; мы не можем сблизить оторванные части их поверхностей достаточно близко, чтобы вызвать действие молекулярных сил. Если же этого достигнуть, — обломки действительно срастутся; на этом основано введение kleющих веществ между обломками. Но и без них, напр., обломки свинца, меди или кронки селитры, если их достаточно сблизить между собою давлением, срастаются в целые сплошные куски свинца, меди, селитры!

Итак, молекулы не свободны, они связаны между собою силами взаимного притяжения, сцепления. Но если так, то, казалось бы, молекулы эти, а значит и сами материальные тела, не

должны были бы нам сопротивляться, когда мы размеры тела уменьшаем, когда мы молекулы сближаем и молекулярным силам, так сказать, помогаем.

С другой стороны, даже более того, можно было ждать, что молекулы тогда сбываются в одну кучу, сливнутся так тесно, что тела станут несжимаемы, ибо ведь и атомы внутри молекулы тоже сливаются, так как между ними тоже должны быть подобные же силы взаимного притяжения. Опыт, однако, ничего подобного не обнаруживает; напротив того, вещество в состоянии пара или газа стремится беспредельно расширяться, как будто между его частицами действуют силы отталкивающие. Впечатление получается такое, как будто у твердых и жидких тел молекулы притягиваются на известных расстояниях, а при уменьшении его дальше некоторого предела начинают взаимно отталкиваться, тогда как у газов проявляются только отталкивателльные силы между молекулами. И совокупность этого ряда взаимодействий определяет собою то свойство вещества, которое называется его упругостью.

Однако, еще Ньютон доказал, что допущение действия отталкивателльных сил между молекулами для объяснения свойств газов и паров невозможно. Выходит так, что отталкивание есть, но это явление кажущееся, обусловленное не зависящими от расстояния силами отталкивания, а чем-то иным. Но чем же, что может иметь место у молекул, произвести тот эффект, что они стремятся разойтись, разделиться?

Легко видеть, что это неведомое что-то может быть, как это знал еще Ньютон, только движением, т. е. молекулы тел не находятся в покое, они движутся и, если бы между ними не было взаимного притяжения, они разлетелись бы во все стороны, как газ или пар, не ограниченный стенками сосуда; но взаимное притяжение молекул у тел твердых и жидких этого не позволяет. Устанавливается известное «равновесие», когда влияние движения уравновешивает влияние притяжения, и каждая молекула движется в известном пространстве среди своих соседок, описывая некоторый зигзагообразный путь около известного «среднего» своего положения, в роде того, как двигался бы маятник на нити, если бы ему не давать правильно качаться, а сообщать постоянно время от времени толчки то в том, то в ином направлении. Роль этих «толчков», сообщаемых маятнику, у молекул играют их взаимные т. н. «столкновения», т. е. действие молекулярных сил между молекулами, когда они сближаются друг с другом на достаточно малом расстоянии. Тогда силы изменяют форму пути встречающихся молекул и самую скорость движения, подобно тому как это бывает вообще в явлении, называемом ударом или столкновением.

двух движущихся тел (напр., шаров). Нет повода поэтому считать, будто все молекулы имеют одинаковое движение; нет оно может быть и должно быть крайне разнообразно.

Есть молекулы с быстрым движением, с крупными зигзагами пути, есть и медленно движущиеся, с мелкими зигзагами; первые могут изменить свое движение от столкновения, замедлив его, вторые могут его изменить, сделав более скрым. Мы имеем своеобразный хаос, в который мы проникаем мысленным взором, который мы наблюдаем издалека.

Издалека всякий лес нам представляется сплошной массой известной формы, цветов и т. п. В лесу может свирепствовать сильная буря, вырывающая с корнем столетние гиганты, ломающая, гнувшая тонкие стволы, обрывающая ветви и листья — для нас далеких наблюдателей ничего этого не будет заметно, только может быть шум и треск ломаемых деревьев дойдет до нас помощью воздушных волн, волн звука и скажет нам, что в лесу своя жизнь, своя борьба. Так и в обычных нам телах, представляющих нам сплошными и покойными, «атомы и молекулы движутся», как сказал один американский поэт. «под музыку закона». Со стороны вот этого-то молекулярного движения мы и встречаем препятствия в тела. когда хотим сблизить их молекулы, так как при этом мы должны изменить это движение. Мы сказали, атомы и молекулы, потому что все сказанное о последних надо распространять и на первых. Атомы, составляющие молекулы, тоже движутся, тоже взаимно притягиваются, и здесь эти силы суть т. н. силы химического притяжения, иначе силы химического сродства. а движение атомов тоже должно быть, иначе нельзя объяснить целый ряд наблюдавших в тела явлений.

Твердые тела имеют определенную внешнюю форму: изменить ее мы можем, но должны применить для этого большее или меньшее усилие; жидкости, взятые в значительных количествах, своей формы не имеют, принимая форму сосуда, их содержащего, и только в очень малых количествах жидкости получают свою форму шариков, более или менее сплющенными тяжестью, и тогда жидкости тоже сопротивляются изменению формы: каплю ртути можно сплющить, надавливая на нее плоской стороной ножа. Это значит, что у твердых тел вообще действие молекулярных сил преобладает перед движением, у жидкостей же — наоборот, отчего последние и являются с одной стороны легко подвижными, с другой — в них гораздо сильнее, чем у твердых тел, проявляется способность превращаться в пар, переходить в газообразное состояние.

Легко видеть, что молекулы всякого тела, лежащие у его паружной, как говорят, «свободной» поверхности, находятся в особых условиях,

чем молекулы внутри тела. Последние окружены другими молекулами со всех сторон, пограничные же молекулы имеют соседей лишь со стороны тела, вне его их нет. Отсюда два следствия: во первых, притяжение пограничных молекул внутрь тела образует на свободной поверхности его слой или пленку вещества с особыми свойствами, давящую на тело внутрь, его сжимающую и создающую т. н. молекулярное давление Лапласа (Laplace); во вторых, на свободной поверхности тела возможны и должны иметь место случаи, когда та или иная молекула получит такую большую скорость движения и притом направленную вон из тела, наружу, что в конце концов молекула преодолеет притяжение, «прорвет» поверхность пленку и улетит в пространство вне тела. За этой молекулой в подобных условиях окажется другая, третья и т. д., и в результате рассматриваемое тело будет, как говорят, испаряться, частью переходить в газообразное состояние.

Запах пахучих твердых тел (мускус) и есть действие этих уловивших молекул на наше обоняние; некоторые тела в твердом состоянии испаряются так значительно, что вес их заметно уменьшается (лед, напр.). Сушка белья на морозе как раз основана на испарении льда (т. н. сублимация). Таким же образом, только быстрее, идет испарение жидкостей, и этот процесс является одним из доказательств молекулярного движения.

Но подобных фактов мало.

Нальем, напр., в сосуд соляной кислоты, а поверх нее воду, подкрашенную синим лакмусом. Последнее вещество от действия кислоты краснеет. Молекулы и лакмуса, и хлороводорода (соляная кислота есть раствор этого вещества в воде), находясь в непрерывном движении проникают первые, несмотря на свою легкость, вниз, вторые, несмотря на свою тяжесть, вверх, и потому по обе стороны первоначальной границы раздела двух жидкостей получается и лакмус, и кислота, а стало быть и красная окраска. А так как кислота в большем количестве поднимается вверх, чем лакмус опускается, то красная окраска идет от первоначальной границы по преимуществу вверх, окрашенный слой становится все толще и толще. Результат молекулярного движения оказывается в данном случае видимым. Но такой же процесс т. н. свободной диффузии жидкостей будет и вообще, если поверх тяжелой жидкости мы нальем более легкой, лишь бы жидкости смешивались. Так можно поверх воды налить винного спирта, и жидкости будут проникать одна в другую. Точно также, напр., поверх раствора медного купороса в воде (синяя жидкость) можно налить чистой воды, и с течением времени резко синяя граница двух жидкостей будет расплываться, синева будет подниматься вверх — мы имеем

проникновение молекул медного купороса в чистую воду, как результат движения молекул.

Самое любопытное, однако, здесь то, что подобные процессы наблюдаются и на границе двух твердых тел, напр., металлов. Спринг (Spring) накладывал друг на друга два пришлифованных куска металла и слегка их подогревал. Благодаря молекулярному движению металлы проникали, диффундировали один в другой, и через некоторое время на границе между ними получался слой из молекул обоих металлов, как бы их сплав. Так, на границе меди и цинка получился такой слой в $\frac{1}{4}$ мм., а на границе олова и свинца даже в 6 мм. толщины. Процесс идет медленно, днями при низкой температуре и сравнительно быстро при повышении. При комнатной температуре во многих случаях этот процесс потребовал бы для своего проявления много лет времени, может быть на него не хватило бы и целой человеческой жизни! Между двумя жидкостями, на границе которых может идти свободная диффузия, можно ввести пористую перегородку, так что диффузия тогда возможна только через поры. Очевидно в этом случае двухсторонняя диффузия возможна лишь, когда молекулы обоих диффундирующих тел достаточно малы, чтобы двигаться в порах. Если это условие не соблюдено, ни для одного из тел диффузии не будет; если же оно соблюдено только для одного сорта молекул, диффундировать будут только они, процесс будет иметь односторонний характер. Таким образом оказывается, напр., что молекулы желатинного клея, белка и мн. др. веществ, растворимых в воде в неограниченном количестве (или наз. коллоидами) столь крупны, что проникать через пористые перегородки (напр., через пузыри) не могут. Между тем соли металлов и т. п. веществ, растворимые в воде лишь в определенной мере, до насыщения (т. н. кристаллоиды) обладают достаточно мелкими молекулами и проникать они поэтому сквозь пузыри могут.

Если потому раствор в воде, напр., белка и красного двухромокислого калия ($K_2Cr_2O_7$) налить в сосуд, дном которого является пузыри, и погрузить этот сосуд в чистую воду (черт. 3), то через некоторое время вся окраска перейдет в наружную воду, а в плавающем сосуде останется чистая вода и белок.

Уже приведенных примеров достаточно, чтобы прийти к убеждению, что все различие материальных тел между собою есть различие состава и строения молекул с одной стороны, различие в их движении с другой. Современная физика рядом опытных фактов обнаружила то, что в древности лишь смутно предчувствовалось, было простой гипотезой. Но, как сказал еще в XVIII веке Вольтер (Voltaire), гипотеза есть признак гения и в то же время заблуждения:



Черт. 3.

атомистическая гипотеза древних при всей ее гениальности все же в ее дальнейшем развитии, полученном у древних и много веков после них, была заблуждением: потому что из молекул и атомов люди хотели создавать весь мир, не зная основных законов движения, установленных Ньютона лишь в конце XVII века, и не имея в своем распоряжении того могущественного математического аппарата, который имеет в руках физик ныне и имел, лишь начиная с XVII века. Ибо, как сказал еще Кант (J. Kant) «во всякой отдельной области естествознания лишь столько настоящей науки, сколько в ней математики»*).

*) Ich behaupte aber, daß in jeder besondoren Naturlehre nur so viel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden könnte, als darin Mathematik angetroffen ist.

II. Термота, как молекулярное движение.

Jeder in der Geschichte der Naturwissenschaften einigermaßen Bewanderte weiß, wie schwer es ist, der Natur in die Karten zu sehen*).

L. Boltzmann,

Наши органы чувств позволяют нам различать тепло и холод: одно и то же тело может быть в разное время и теплым, и холодным, и мы говорим, что в первом случае в нем тепла больше, чем во втором, что нагреваясь тело получает тепло, охлаждаясь --- его теряет. Что же такое тепло? С явлениями тепла и холода человек непрерывно имеет дело от рождения до могилы, но в вопросе о том, что такое тепло, человеку удалось «заглянуть в карты природе» едва сто лет тому назад. Термота может переходить с тела на тело (процесс теплопроводности), может распределяться между телами (при смешении, напр., горячей и холодной воды), за прибылью и убылью теплоты в теле мы можем следить при помощи расширения тел от нагревания (напр., расширение ртути в т. п. термометрах), но во всех этих и иных тепловых процессах повидимому количество тепла никогда не теряется и не создается. Правда, при испарении жидкостей, при плавлении твердых тел нужно сообщить телам тепло, и это тепло, как будто пропадает, так как оно не действует на термометр, но при обратных процессах осаждения пара в жидкость или замерзания жидкости это как бы исчезнувшее тепло появляется вновь. Аналогичное явление наблюдается и в химических процессах. Словом, все наводило на мысль, что тепло неупичтожимо и несозищаемо, что оно только может в известных случаях поглощаться телом, становясь незаметным, скрытым (скрытая теплота таяния, испарения) и затем снова являться. Но подобными свойствами обладает как раз вещество, хотя оно могло бы быть и не весомым. Так создалась идея о том, что теплота --- это вещество (теплород).

*: Всякий, кто сколько-нибудь знаком с теорией естествознания, знает насколько трудно заглядывать природе в карты.

Правда, было известно, что дикари трением двух кусков дерева друг о друга добывают тепло, но это явление относили к области возникновения тепла из скрытого состояния, пока на эти и подобные явления не обратили внимание, и между прочим Дэви в начале XIX века не расплавил два куска льда без всякого нагревания, простым трением их друг о друга. «Скрытая теплота», которая появилась в воде не могла быть взята из льда, ее появление нельзя было приписать каким-либо изменениям в структуре — ее единственным источником явилось, очевидно, трение. Теплота воочию была создана, с этого момента она перестала быть веществом, ибо со временем Демокрита ясно, что вещество не может быть создано или уничтожено. Но что же такое тогда теплота? Ответ на этот вопрос даст тот взгляд, который мы составили себе на строение тел.

В самом деле, раз тела состоят из движущихся молекул и атомов и при процессах трения не меняется химический состав тел, т. е. строение молекул, то появление тепла в теле не может быть ничем иным, как изменением в действии молекулярных сил и в движении молекул.

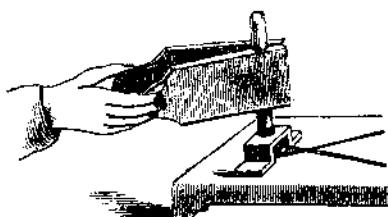
Но параллельно с появлением в теле тепла, с его нагреванием обычно все тела увеличивают свои размеры, расширяются, т. е. увеличивают межмолекулярные расстояния. Это значит, что молекулярные силы ослабевают, что в свою очередь может быть вызвано только усилением молекулярного движения, увеличением его скорости: ведь, напр., и луна отошла бы от земли, а земля от солнца, если бы скорость движения луны около земли и земли около солнца возросли. Что это так, нам станет сейчас ясно, если мы всмотримся

в процесс получения, возникновения тепла, как бы из ничего, при явлениях трения или удара.

Нальем, напр., в тонкостенную медную трубочку немного серного эфира, закупорим трубочку пробкой и приведем ее во вращение около вертикальной оси. Если на оси вращения трение мало, трубочка, подобно волчку, будет вращаться некоторое время и без нашей помощи, раз ей дан толчок. Но если мы трубочку охватим деревянными тисками (черт. 4), она может вращаться только при нашем участии; параллельно этому развивается трение; трубочка нагревается и, в конце концов, эфир приходит в кипение, и его пары выталкивают с шумом пробку.

Создается ли здесь теплота даром?

Легко видеть, что нет, ибо без нашей помощи вращение трубочки в тисках невозможно. Стало быть, здесь пропадает наш труд, который



Черт. 4.

мы должны затратить на вращение, тогда как этого труда не надо, если нет трения, трубочка вращалась бы и так, получив толчок.

Этот нами затраченный труд называется работой и измеряется произведением примененной силы (по направлению движения) на пройденный путь. Эта затраченная работа называется также энергией.

Одно из величайших открытий XIX века есть установление закона сохранения энергии Гельмгольцем (*Helmholtz*, 1847). Пусть какое-нибудь тело находится под действием какой-нибудь силы (напр., камень, поднятый над землей, находится под действием силы тяжести); падая, камень, т. е. сила его веса, его тяжесть, совершает работу, равную произведению веса на пройденный камнем путь.

По названному закону энергия всякой изолированной системы измениться сама собой без внешнего воздействия не может. Значит совершила при падении камня работа не могла пропасть и не могла создаться. Иначе говоря, еще до начала падения поднятый над землей камень уже обладал, т. с., способностью совершать работу, т. е. энергией. Эта энергия называется потенциальной, насчет ее то и совершается работа силы тяжести. Но камень при своем движении падает с все возрастающей скоростью (равномерно ускоренное движение) и, останавливая камень, можно получить работу (напр., заставить сжаться от удара камнем пружину). Следовательно и движущийся камень обладает энергией — это т. н. кинетическая энергия, измеряемая при поступательном движении тела произведением т. н. массы*) тела на половину квадрата его скорости. Таким образом, при падении камня запас потенциальной энергии убывает, кинетическая же энергия настолько же возрастает, и вся энергия, т. с. сумма потенциальной и кинетической, остается все время одной и той же. Это и есть «сохранение энергии». Теперь нам ясно, что молекулы тела, находясь под действием молекулярных сил, обладают потенциальной энергией, а их движение является запасом энергии движения или кинетической. Раз же затраченная при трении наша работа не могла пропасть, этой энергии некуда больше деваться, как перейти на молекулы тела. Значит вся энергия последних должна была возрасти: но расширение при нагревании указывает на ослабление молекулярных сил, т. е. на уменьшение потенциальной энергии; вывод отсюда один: кинетическая энергия молекул должна была возрасти, т. е. скорость молекул должна была стать больше. В то же время мы находим в теле появление теплоты; таким образом, мы приходим к замечательному открытию: теплота в

*) Если мы толчком сообщим телу скорость, то отношение силы толчка к скорости и есть масса тела.

таке есть ничто иное как энергия молекул (и атомов), т. е. энергия их движений и положения. Теперь действие теплоты на материальные тела становится механически понятным: если увеличивается скорость поступательного молекулярного движения (одновременно может увеличиться скорость и иных движений молекул и атомов), молекулы должны разойтись, тело должно от нагревания расширяться, тогда как в случае охлаждения процесс идет в обратном порядке, движение замедляется, молекулы сближаются, тела сжимаются. Нам тогда становится ясным, почему тела быстрее, т. е. охотнее испаряются, когда они нагреты, ибо при большей молекулярной скорости, при более слабых молекулярных взаимодействиях молекулам легче вырваться из «среды притяжения» их соседок и улететь. Аналогично этому при сильном нагревании и твердых тел расслабляется связь между молекулами (и атомами), и, в конце концов, они становятся настолько подвижны, что тело переходит в жидкое состояние. Мы имеем явление плавления.

По мы в значительных пределах можем нагревать твердое тело и оно остается твердым: точно также при известном нагревании жидкости она остается жидкостью. В то же время несмотря на одинаковый химический состав льда, воды и водяного пара — физические свойства этих трех тел совсем не похожи одно на другое. Отсюда ясно, что при изменениях агрегатного состояния тел, т. е. при плавлении и испарении, дело не может ограничиться простым увеличением скорости движения молекул, их расхождением и ослаблением молекулярных сил. В телах должны иметь место какие-то еще изменения иного характера и, очевидно, эти изменения нигде большие искать как внутри молекул. Следовательно, в этих процессах должны происходить некоторые изменения в строении молекул, но эти-то изменения и задерживают при плавлении и испарении часть энергии в виде теплоты, не действующей на термометр и получившей название скрытой. Без затраты этой энергии, ни плавление, ни испарение невозможно, и если на эти процессы не доставляем энергии мы, она берется из теплоты окружающих тел, даже из самого тела, которое поэтому, напр., при быстром испарении, охлаждается, как охлаждается, напр., рука, смоченная эфиром, от быстрого испарения.

Таким образом, тело горячее и тело холодное различают тем, что молекулы первого имеют большую энергию движения, молекулы второго — малую. При соприкосновении этих тел тепло теряется первым и приобретается вторым. Следовательно, как раз то же происходит и с энергией движения. Мы имели кинетическое (при помощи движения) обяснение нагревания и охлаждения, равно как и процесса переноса тепла от нагретого места в теле по всему телу (т. н. теплопровод-

ность), это — процесс переноса кинетической энергии молекулярного движения.

Но каков механизм этого процесса? Опыт показывает, что теплота переносится с места, где высокая температура, туда, где она низка, а при сменении между собою тел неодинаково нагретых, с разной температурой, теплота переходит с теплых тел на холодные и распределяется, в конце концов, так, что у всех тел будет одна и та же температура. Мы употребили слово температура; оно очень обыдено, но трудно поддается определению. Можно сказать, что температура это степень нагревания тела, некоторая величина, характеризующая тепловое состояние тела, стоящая в связи с содержанием тепла в теле, но не измеряющая содержание тепла в теле: капля воды может иметь температуру выше, чем ведро ее, тогда как полное количество тепла будет в ведре гораздо больше. Но переносить тепло может лишь с места высокой температуры на места с низкой. Мы можем поэтому сказать, что перенос тепла связан с переносом температуры.

С другой стороны перенос кинетической энергии молекулярного движения по телу или с тела на тело только и может идти путем т. н. столкновений молекул между собой, т. е. столкновений молекул, т. с., горячих, с большой энергией, с молекулами, т. с., холодными, с малой кинетической энергией.

Но мир молекул — это хаос, как уже было сказано. В нем есть, молекулы быстрые и молекулы медленные; мы только не имеем возможности различать эти молекулы, благодаря их малости и большому их числу; в том месте тела, где мы наблюдаем температуру каким-либо прибором (напр., термометром), мы наблюдаем эффект молекулярного движения массы молекул сразу, т. е. наблюдаем статистически, замечаем лишь средний эффект, обусловленный действием группы из очень большого числа различных по своему движению молекул. Этот средний эффект такой же, как если бы все молекулы рассматриваемой группы имели одну и ту же среднюю кинетическую энергию одной молекулы, равную всей энергии группы, деленной на число молекул.

Отсюда следует: тепловое состояние тела дается с одной стороны количеством тепла и температурой, с другой — количеством всей энергии и средней величиной энергии движения для одной молекулы. А так как теплота есть именно полная энергия всех молекул, то очевидно, что средняя молекулярная энергия движения должна быть мерой того, что мы называем температурой.

Стало быть, два тела одной температуры, это два тела с одинаковой средней кинетической энергией молекула, и тогда нам понятен и обмен тепла между телами с разными температурами и отсутствие

изменений температуры при смещении двух тел, температуры которых одинаковы: тогда одинаковы средние энергии движения, и при столкновениях молекул между собою эти средние энергии останутся без изменения; а так как эти энергии по сказанному указывают температуру, то неизменность последней прямо вытекает из одинаковости энергий и условий нашего статистического расчета.

Отсюда еще одно важное следствие: мы не знаем предела при возрастании скорости движения, т. е. при возрастании кинетической энергии молекулы, а стало быть и при возрастании того, что мы назвали температурой. Но уменьшать эту энергию, измеряемую квадратом скорости, мы можем лишь до нуля. Стало быть и понижать температуру можно тоже лишь до известного предела, который является ее абсолютным нулем, при котором уже нет поступательного движения молекул, и как будто, уже нет и теплоты в теле.

Нельзя ли найти эту предельную температуру и выразить ее в градусах Цельзия (*Celsius*, 1742)? Это возможно; одним из способов осуществления этого является рассмотрение физических свойств газов с точки зрения их молекулярного строения. Это рассмотрение привело в середине XIX века к созданию т. н. кинетической теории газов, являющейся одним из блестящих количественных подтверждений тех идей, которым посвящена настоящая книга.

Но оценить всю важность осуществленного этим путем величественного синтеза можно лишь ясно проследив тот путь, на котором он выложен гениальными порывами человеческой мысли. И такое подтверждение при помощи веса, числа и меры в той области, куда не проникает и взор человека, возможно лишь при помощи приложения математики. Поэтому и мы теперь должны посвятить немало места математическим вычислениям, хотя очень простым и очень легким. Но выводы механики всегда требуют приложения математики, ибо, как сказал еще *Л. да Винчи* (*Lionardo da Vinci*, 1452—1519), «механика есть рай математических знаний, ибо в ней достигают плодов математического знания» *).

*) La meccanica è il paradiso della scienza matematiche perchè con quella si viene al frutto della scienza matematiche.

III. Кинетическая теория газов.

Il fallait un génie extraordinaire pour démeler les lois de la nature dans les phénomènes, que l'on avait toujours eus sous les yeux, mais dont l'explication avait néanmoins toujours échappé aux recherches des philosophes*). J. L. Lagrange.

Основное свойство тел, называемых газами, общее им и парам, — во-первых, это стремление занять возможно больший об'ем, расшириться по всем направлениям, и, во-вторых, давить на стенки сосуда, газ заключающего, а также и на всякую площадку, введенную в пар или газ, и давить нормально к площадке, как бы последняя ни лежала, и всюду одинаково. Если поэтому мы имеем, напр., воздух в сосуде с поршнем, нагруженным некоторым грузом, то соответственно размерам груза газ будет иметь тот или иной об'ем больше или меньше: большому грузу соответствует малый об'ем, и если груз мы будем уменьшать, давление газа будет поднимать поршень вверх пока вес груза (и поршня), действующий по вертикали вниз, не станет равен той силе. С какой газ давит на поршень по вертикали же, но снизу вверх. Эта сила дается произведением давления газа на площадь поршня.

Опыты англичанина *Бойля* (*R. Boyle*, 1660) и француза *Мариотта* (*E. Mariotte*, 1676), произведенные друг от друга вполне независимо, обнаружили, что давление данного количества газа обратно пропорционально занимаемому им об'ему, т. е., что произведение из давления на об'ем остается у газа не измененным, пока газ не нагревается и не охлаждается, т. е. пока не меняется его температура. Это значит, что, желая уменьшить, напр., об'ем газа вдвое, мы должны взять груз такой, чтобы вес его и поршня вместе стали вдвое больше, чем были ранее и т. д.

*.) Нужен был чрезвычайный гений, чтобы открыть законы природы в явлениях, которые всегда были перед глазами, но которых объяснение, тем не менее, всегда ускользало от изысканий философов.

Как теперь объяснить это свойство газов, эту связь между давлением и объемом газа с точки зрения молекулярного строения?

Прежде всего стремление газа беспредельно расширяться и притом одинаково во всем направлениях, показывает, что молекулы газа находятся в поступательном движении во всем направлениях, так сказать, в равной мере: иначе говоря, что одинаковое число молекул имеют движение по любому направлению, ибо ведь если бы по какому-нибудь направлению двигалось бы молекул сравнительно больше, газ и расширялся бы сильнее по этому направлению.

Далее, из этого же факта сейчас же получается и объяснение оказываемого газом давления, его т. н. упругости, и давление притом всюду одинаково и нормально к площадкам. Очевидно — это результат точек летящих молекул о площадку, и раз газы не имеют преобладающего направления движения (а движение, исподадке параллельное, давления не производит) становится понятным и то, что давление к площадке нормально. Равенство же давлений есть следствие того, что на всякую площадку сумма действия сильных точек (молекулы с большой скоростью) и слабых (молекулы с малой скоростью) почему-то оказывается одинаковой; но это так будет, если по всякому направлению число молекул какой-либо скорости одинаково.

Как же это так выходит, что при движении молекула нет какого-либо преобладающего направления, и какие же скорости поступательного движения имеют молекулы? На первый взгляд могло бы казаться, что скорости должны быть одинаковы, или почти одинаковы. Однако, это не так.

Возьмем обыкновенный детский «воздушный шар», развязем его, сожмем руками, чтобы выдавить газ и надуем его воздухом при помощи рта, снова. Он получит форму шара опять, хотя, вдувая воздух, мы заставляли молекулы его двигаться по определенному направлению. Это значит, что очень скоро это преобладание направления у газа прошло, и прошло оно иначе не могло, как лишь при помощи молекулярных столкновений. Столкновения молекул между собою и со стенками шара — вот, что является причиной выравнивания направления движения. А так как это выравнивание происходит для нас незаметно, т. е. очень скоро, в малый промежуток времени, то легко сообразить, при каких условиях это возможно.

Во-первых, молекулы должны быть очень малы сравнительно с размерами длины и ширины канала, по которому газ входит в шар: тогда, так как при вдувании газа все же молекулы движутся, хотя в общем по одному направлению, но иссомненно не параллельно одна другой, уже столкновения их о стени канала и в канале друг с другом достаточно, чтобы они в ширине летели частью как бы всем

направлениям, хотя более или менее случайным. Если притом молекул и очень много, то этого достаточно, чтобы в дальнейшем их движение и столкновения носили вполне случайный характер.

Вот эта-то случайность и делает из движущихся молекул газов некоторый беспорядочный хаос, результатом которого и будет то, что движение молекул должно происходить безразлично и одинаково во всем направлении.

В самом деле, что такое случайность? Я наугад вынимаю карту из колоды; оказывается, напр., дама пик. Очевидно, были какие-то причины, заставившие меня вынуть именно эту карту в данном случае, но мы не знаем этих причин, не можем учесть их влияния, но они случайны, если действуют одинаково, так сказать, во все стороны. Тогда нет повода, почему бы дама пик была вынута мною предпочтительнее всякой другой карты; конечно, может, случиться, что дама эта будет вынута подряд и несколько раз, но из очень большого числа вынимания на даму пик не должно прийтись большего числа, чем на всякую иную карту и тогда на эту даму придется (это обнаружено и опытом) $\frac{1}{52}$ всего числа выниманий, как и на всякую иную определенную карту; на черную карту придется столько, сколько и на красную, т. е. $\frac{1}{2}$ всего числа, на карту трефовой масти $\frac{1}{4}$ и т. д. Это и будет проявление случая: ибо, если бы при очень большом числе выниманий оказалось, что трефы, напр., выходят чаще, чем черви, это значило бы, что у нас есть какое-то постоянное различие между трефами и червями, ставящее эти масти в особые условия сравнительно с другими и отличающие их от них и друг от друга. Отсюда ясно, что распределение скорости молекулярного движения по направлениям потому должно быть одинаково, что ни одно направление ничем не отличается от другого и нет повода, почему бы одно преобладало перед другими.

Правда, при этом нужно, чтобы молекул было много в объеме: затем мы должны считаться с тем, что оперировать с молекулами мы не можем, и то, что мы наблюдаем, есть лишь эффект действия большого числа молекул и за время для нас очень малое, но по отношению к процессам молекулярного движения очень большое. В отдельные моменты времени могут изменяться направления на некоторое время и преобладать (мы вынимаем подряд несколько раз даму пик), но за время нашего наблюдения эти преобладания сгладятся. И давления газа на отдельные маленькие площадки оболочки шара в отдельные моменты могут быть неодинаковы, так что шар растягивается этим неравномерно и не будет шаром, но эти изменения так быстро следуют друг за другом, что мы их не замечаем, видя лишь средний их эффект: давление всюду одинаково, оболочка растянута равномерно и имеет форму шара. Что касается теперь скорости поступательного движения,

то две молекулы с одинаковой скоростью (если их массы не равны, то с одинаковой кинетической энергией) поступательного движения, сближаясь между собою, под действием молекулярных сил, будут менять и скорости, и направления движения, потому что при этом процессе, наз. столкновением, они могут получить вращательное движение, может измениться движение атомов и т. д., а тогда и скорости поступательного движения молекул станут иными. Раз же это так, то молекулярные скорости в результате столкновения станут меняться и перестанут быть равными, если и были такими сначала. Но тогда случайно возможен ряд столкновений скорой молекулы такого рода, что ее скорость после этих столкновений станет очень велика (колебания атомов вращательным движением превратят свою энергию в энергию движения поступательного), как случайно возможны и случаи противоположного характера, когда молекула окажется с очень малой скоростью. В результате скорости молекул оказываются возможными всякие, какие угодно — теоретически говоря — от бесконечно больших до нуля. Далее, благодаря тому, что плотность газов в сотни и тысячи раз меньше плотности жидких и твердых тел, расстояние между молекулами у газов в десятки раз больше, чем эти расстояния у жидких и твердых тел, и во много раз больше размеров самих молекул. А так как силы молекулярного притяжения очень быстро убывают с расстоянием между молекулами, то в газах молекулы будут так далеки друг от друга, что действием сил между ними можно пренебречь и сказать, что их вовсе нет. Но тогда движение таких комочков вещества, вполне свободных, возможно лишь как прямолинейное и равномерное и изменение этого движения, т. е. изменения величины скорости и ее направления будут возможны лишь при достаточном сближении молекул между собой, или с молекулами стенок сосуда, когда и происходит то, что мы называем столкновением. От столкновения же до столкновения движение молекул прямолинейно и равномерно.

Благодаря этому физические свойства газов оказываются гораздо проще свойств твердых и жидких тел; а тогда и количественная проверка наших молекулярно-кинетических представлений оказывается на газах в широких пределах доступной.

Итак, у газов возможны всякие скорости молекул и на вопрос, как они распределены между молекулами, ответ очень прост: они распределены случайно, т. е. по законам случайных явлений. Этот термин звучит странно, закон случайных явлений, закон хаоса! Но как раз такие законы существуют и управляют хаотическими беспорядочными явлениями. Примеры этого мы уже видели на картах, ибо появление одного раза дамы ник на каждые 52 карты, вынутых

из колоды (при большом числе выниманий), и есть один из таких законов. С подобными законами мы постоянно встречаемся в статистике. Мы имеем дело со случайными влияниями при всяком физическом наблюдении или измерении. Пусть, напр., мы желаем измерить длину какого-либо стержня, истинная величина которой есть A ; производя измерения мы никогда не получим, вообще говоря, этой величины; измерение даст нам величину

$$A + \alpha,$$

где α может быть и положительной, и отрицательной, так что измеренная величина может быть получена и больше, и меньше истинной. α есть погрешность, ошибка наблюдения. Она может быть постоянной, когда, напр., неверны деления масштаба, но она может быть и случайна: укладывая, напр., рядом, как нам кажется, концы масштаба и стержня, на самом деле мы этого не получаем, потому что помешаем слегка неверно глаз и т. д. Влияние постоянных ошибок наблюдений и измерений устраняется особыми приемами, они нам не интересны; что же касается случайных ошибок (глаз может быть поменян и правее чем надо, и левее), то при большом числе опытов всякое значение $+ \alpha$ должно столько же раз встретиться, как и число $- \alpha$, и потому, беря достаточно большое число наблюдений и их арифметическое среднее, мы уничтожим влияние случайных ошибок и найдем истинное A . Так и оперируют, обычно, при точных научных измерениях, только, конечно, часто нет надобности в чересчур большом числе повторений измерения, так как абсолютной точности измерений нет.

Таким образом, при достаточно большом числе данных сумма всех α , как положительных, так и отрицательных, взятых каждое со своим знаком есть нуль; но сумма всех α^2 конечно не будет нуль, и при большом числе наблюдений, арифметическое среднее из всех α^2 есть квадрат средней ошибки одного наблюдения, мы ее обозначим α_0^2 .

Пусть у нас большое число n наблюдений; зададимся определенной ошибкой $+ \alpha$ и сосчитаем сколько раз среди всего числа наблюдений встречаются ошибки, лежащие между

$$\alpha - \frac{x}{2} \text{ и } \alpha + \frac{x}{2},$$

где x очень малая сравнительно с α величина. Проделаем то же для всевозможных α ; очевидно число наблюдений, соответствующих ошибке $-|\alpha|$ будет то же, как и соответствующих $+\alpha$. Далее отложим на прямой линии в произвольном масштабе от точки 0 вправо различные $+ \alpha$, влево различные $- \alpha$ и в полученных точках восставим перпендикуляры, отложив на них, те же, в произвольном масштабе, найденные числа повторений ошибок α .

Если теперь построить эти перпендикуляры достаточно часто, мы можем концы их соединить между собою сплошной линией. Мы

получим чертеж, дающий кривую линию, симметричную по обе стороны от (черт. 5) и выше всего поднимающуюся как раз в 0: этой точке, изображающей ошибку — нуль, как видим, соответствует наибольшее число наблюдений, а чем ошибка больше, тем она встречается реже. Эта замечательная кривая своими перпендикулярами дает нам, таким образом, закон распределения случайных ошибок между большим числом наблюдений.

Этот закон можно выразить и формулой; именно, если m есть число наблюдений с ошибкой в пределах от $x - \frac{\sigma}{2}$ до $x + \frac{\sigma}{2}$, то получается

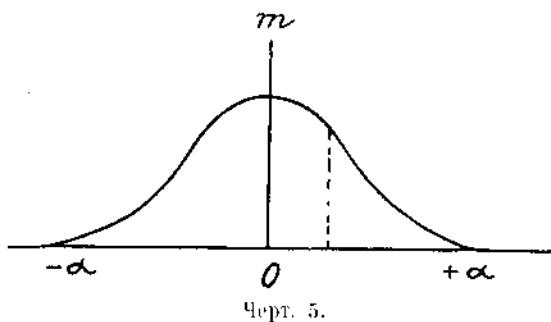
$$m = \frac{n}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma_0}\right)^2},$$

где π есть отношение окружности к диаметру, а e основание натуральных или неправильного называемых Неперовых (*Neper*, 1614) логарифмов, т. е. число

$$e = 2.7182818.$$

Это опять пример равномерности случайных явлений, и он многократно проверен на опыте.

Обратим, напр., внимание на мужчин какого-нибудь племени одного возраста. Если бы рост определяли только определенные, неизменные причины, то все эти люди в известных летах были бы одинакового роста. Мы знаем, однако, что этого нет, ибо существуют случайные причины, которые уклоняют рост каждого человека от его нормальных размеров. Рекрутский набор дает возможность получить много подобных измерений. Так был измерен объем (окружность) груди у 5738 шотландских солдат одного возраста: оказалось, что средняя грудь равна 39,83 дюймам. Уклонения же от этой средней величины подчинены известному закону. Округляя числа в дюймах (целых) имеем:



Черт. 5.

Дюймы	Измерено	Вычислено
33	3 чл.	6 чл.
34	18 ..	21 ..
35	81 ..	77 ..
36	185 ..	195 ..
37	420 ..	433 ..
38	749 ..	749 ..
39	1073 ..	1021 ..
40	1079 ..	1097 ..
41	934 ..	950 ..
42	658 ..	637 ..
43	342 ..	342 ..
44	92 ..	144 ..
45	50 ..	47 ..
46	24 ..	16 ..
47	4 ..	2 ..
48	1 ..	1 ..

Из этой таблицы мы видим, что большие отклонения очень редки. Чем отклонение меньше, тем оно чаще, так что из этого числа (5738) около 4,5 тысяч имеют размер груди от 37 до 43 дюймов.

Здесь число первого столбца (вертикального) есть $A + x$, x принято равным половине дюйма, а следующие два столбца дают числа для n , при чем

$$n = 5738,$$

Д. К. Маквелль (Jones Clark Maxwell) был первым ученым, обратившим (1860) внимание на то, что распределение скоростей движения молекул между ними, как случайное, должно иметь тот же характер.

Именно, если у нас всего N частиц газа, и есть скорость какойнибудь частицы по данному, определенному направлению (вправо или влево), а n_0^2 средний квадрат всех таких скоростей, то число частиц n , скорость которых будет между

$$n - \frac{x}{2} \quad \text{и} \quad n + \frac{x}{2},$$

где x малая сравнительно с n величина будет, как и в случае ошибок наблюдений.

$$n = \frac{N}{2\pi} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{n}{n_0}\right)^2 \frac{x^2}{n_0}}$$

и зависимость n от n выражается снова кривой (черт. 5). Наше прежнее в теперь фигурирует, как скорость n , и мы получили на первый взгляд

парадоксальный результат: наибольшее число молекул имеет скорость равную нулю, т. е. не движется. Но парадокс разясняется очень просто тем, что мы задались определенным направлением движения. Но скорости, т. е., не имеют определенного направления, ибо распределены они безразлично по всем направлениям. И действительно, если мы спросим себя о числе n молекул, которые имеют скорость v , безразлично по какому направлению, но лишь в пределах величины

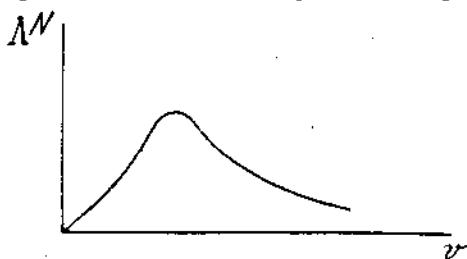
$$v - \frac{v}{2} \quad \text{и} \quad v + \frac{v}{2},$$

то формула будет иная

$$n = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \cdot \frac{v^2}{v_0^2} \cdot \frac{x}{v_0},$$

где v_0^2 есть опять средний квадрат из всех v^2 .

Если мы изобразим теперь зависимость n от v графически, подобно черт. 5, мы получим черт. 6. Теперь, как видим, реже всего встречается



Черт. 6.

скорость нуль или очень большие скорости. Чаще всего встречается некоторая скорость, называемая наивероятнейшей; мы ее обозначим w . Тогда оказывается

$$w = v_0 \sqrt{\frac{2}{9}} = 0.817 v_0,$$

т. е. она мало отличается от v_0 ; еще меньше она отличается от обычной средней скорости \bar{v} , ибо

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{\pi}{4}} v = 0.886 v,$$

а v и v_0 близки тоже друг к другу

$$v_0 = v \sqrt{\frac{3\pi}{\zeta}} = 1.085 v.$$

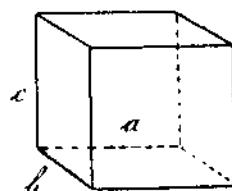
Но опять-таки и относительно молекул, входящих в число n , надо иметь в виду то, что было сказано по поводу распределения направления движения. Число n слагается не из одних и тех же молекул; каждая молекула, благодаря столкновениям, постоянно меняет и направление, и скорость движения, но когда она, таким образом, выпадает из числа A , в другом месте газа, другая молекула в это число входит. Это аналогично тому, напр., что в данном городе в среднем из многих лет оказывается, что в год умирает 1000 человек; в текущем

году умрет около 1000, немного больше, немного меньше. Но из данной группы в 1000 человек, очевидно, все не умрут, кто-нибудь и умрет, большинство же останется в живых, но вместо них умрут другие люди из других групп, и закон хаоса, закон случая, что около 1000 людей должны умереть, будет выполнен с неумолимой строгостью.

Мы пришли к заключению, что давление в газе есть результат толчков молекул о стенки сосуда. Этот эффект можно вычислить, но для этого необходимо составить себе представление о самом механизме этих толчков молекул о стенки и между собою. Здесь можно делать разные предположения, все они ведут к почти одинаковым результатам; так, можно принять, что во время столкновения между молекулами действуют притягательные силы, зависящие от взаимного расстояния молекул, можно эти силы взять отталкивательными; не играет здесь важной роли и форма молекул. Поэтому можно ограничиться самым простым допущением и принять, напр., что молекулы ведут себя при столкновениях как шары из слоновой кости и что стенки тоже по своим свойствам подобны стенкам из того же материала.

Если такой ящик с большим числом очень мелких шариков представить себе помещенным в центре земли (чтобы освободиться от действия тяжести) и сильно встряхнуть, шарики будут двигаться совсем как молекулы газа и давить на стенки, как давят молекулы.

Теперь, если тело массы m , бывшее в покое, получило скорость u , мы должны были ему сообщить в течение очень малого времени толчок mu ; чтобы остановить движущееся тело, надо очевидно дать толчок против движения — mu , а чтобы затем сообщить скорость направления противоположного начальному (u), надо еще раз дать толчок — mu . Таким образом, чтобы скорость тела u стала — u , надо телу дать толчок $2mu$ против направления движения, поэтому это тело сообщает и нам такой же толчок (действие равно противодействию по т. н. третьему закону движения, данному Ньютона), но только в обратную сторону, т. е. по направлению своего движения. Стало быть, всякий шарик, подлетающий к стенке со скоростью u и если бы отскочив он переменил скорость на — u , он оказал бы на стенку толчок, как раз равный $2mu$.



Черт. 7.

Но шарик из слоновой кости, подлетая нормально к поверхности тоже из слоновой кости со скоростью u , как раз отскакивает от нее и получает скорость — u , т. е. сообщает стенке толчок $2mu$.

Пусть ящик наш есть параллелепипед с ребрами a , b , c . Скорость C какой-либо молекулы мы можем разложить (т. н. правило

параллограмма) на три взаимно перпендикулярные скорости u, v, w по направлениям a, b, c , при чем, как это прямо видно из черт. 8 будет

$$U^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

как диагональ параллелепипеда, построенного на u, v, w , как ребрах. Разлагая таким же образом скорость всех молекул и считая их N в 1 куб. см., мы можем сказать, что у нас есть N молекул со скоростью u вдоль a , столько же со скоростью v вдоль b и столько же со скоростью w вдоль c . Эти скорости у разных молекул разные: $u_1, u_2 \dots, u_1, u_2 \dots$

Рассмотрим те молекулы, которые движутся параллельно ребру a со скоростью u , разной у разных молекул. Молекула со скоростью u , дает на стенку, перпендикулярную a , толчок $2mu$, отлетает, доходит до противоположной стенки, где отскакивает и, снова подлетев к прежней стенке, дает ей толчок той же величины. Это случится через время

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

ибо за него молекула как раз пройдет путь a вперед и назад со скоростью u ; поэтому это и есть время между последовательными толчками. И таких толчков одна молекула о то же место стенки даст в 1 секунду, равное

$$1 : \frac{2a}{u_1} = \frac{u_1}{2a};$$

это создает за 1 сек. силу, давящую на стенку, равную

$$\frac{2mu_1}{2a} = \frac{mu_1^2}{a}.$$

а N молекул со скоростями $u_1, u_2 \dots$ ударяясь в разных местах грани b ее создадут силу

$$\frac{mu_1^2}{a} + \frac{mu_2^2}{a} + \frac{mu_3^2}{a} + \dots = \frac{m}{a} (u_1^2 + u_2^2 + \dots);$$

давление есть сила, приходящаяся на 1 см²; наша сила приходится на стенку площадки b ; стало быть давление (нормальное) будет

$$p_1 = \frac{m}{abc} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \dots).$$

Мы не приняли во внимание то обстоятельство, что молекула, напр., со скоростью u_1 , летя к стенке, может нагнать или встретиться с молекулой со скоростью u_2 , так что произойдет между ними столкновение; но шары из слоновой кости в подобных случаях только обмениваются скоростями, так что в случае такого удара к стенке с тою же скоростью u , подлетит не прежняя, а новая молекула, и толчок, стало быть, останется тот же, если молекулы одинаковы. Стало быть молекулярные столкновения роли не играют. Далее для других граней (ac и ab) получим давление p_2 , p_3 , в которые вместо u_1 , u_2, \dots войдут соответственно v_1 , v_2, \dots и w_1 , w_2, \dots . Таким образом давления на грани $b c$, ac и ab оказываются

$$p_1 = \frac{m}{abc} (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots).$$

$$p_2 = \frac{m}{abc} (v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots).$$

$$p_3 = \frac{m}{abc} (w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 + \dots).$$

Но в газах никакое направление не преобладает и ничем не отличается от других; следовательно и давление по всем направлениям равно, т. е. будет

$$p_1 = p_2 = p_3 = p = \frac{1}{3} (p_1 + p_2 + p_3);$$

а так как

$$u_1^2 + v_1^2 + w_1^2 = U_1^2, \quad u_2^2 + v_2^2 + w_2^2 = U_2^2 \quad \text{и т. д.},$$

то

$$p = \frac{1}{3} \frac{m}{abc} (U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \dots);$$

но

$$U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \dots = Nabc \cdot w^2,$$

где $Nabc$ полное число молекул в параллелепипеде и w^2 средний квадрат скорости; поэтому получит

$$p = \frac{1}{3} m N w^2.$$

Ясное дело, что этот вывод не зависит от того, что мы его получили для параллелепипеда; мы могли бы взять газ в любом сосуде и вобразить в нем любую площадку. p получилось бы то же. Пусть, нако-

иец, v есть об'ем газа; умножая обе части полученного выражения на v , имеем

$$pv = \frac{1}{3} m N v \cdot w^2;$$

а так как очевидно $m N v w^2$ есть сумма $m (U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \dots)$ для всех молекул газа в об'еме, а

$$\frac{1}{2} m (U_1^2 + U_2^2 + U_3^2 + \dots) = K$$

есть кинетическая энергия поступательного движения рассматриваемой массы газа, то получается

$$pv = \frac{2}{3} K.$$

Таким образом, произведение давления газа на его об'ем дается величиной K ; но мы нашли, что эта величина меняется только, если меняется температура данной массы газа t . Значит, при неизменной температуре t , pv не может меняться у газа. А это есть как раз опытный закон, найденный у газов *Бойлем и Мариоттом*. Мы получили теоретическое об'яснение этого свойства газов, мы бы могли его предсказать, если бы оно не было известно!

Но кинетическая теория дает нам и более того. m масса молекул, N их число в 1 куб. см., поэтому $m N$ есть масса 1 см³, т. е. то, что называется плотностью, δ ; тогда

$$p = \frac{1}{3} \delta w^2$$

и здесь нам может быть известно и давление p , и плотность газа, так что мы можем вычислить w ; напр., воздух давит на уровне моря при 0°С с силой

1.033 гр. веса

на каждый квадратный сантиметр площади и имеет плотность 1,773 гр. Но вес есть сила, получающаяся, если умножим массу на ускорение тяжести на земле (981, если за единицу длины взять сантиметр и за единицу времени — секунду). Тогда вычисляем для молекул воздуха

$w = 48500$ сантиметров в секунду

или же

$w = 485$ метров в секунду.

Подобным же образом для азота получим число 492, для углекислого газа 392, для водорода 1843 и т. д. Вероятнейшая скорость W молекул воздуха при 15°С есть 370 метров; есть молекулы и более быстрые и более медленные, и их тем меньше или больше, чем большие

или меньше скорости. Прилагаемая таблица указывает число молекул из тысячи, имеющих ту или иную вероятнейшую скорость при 20° C и атмосферном давлении.

Число молекул	Величина w .
166—167	200—300 m/sec.
214—215	300—400 ..
202—203	400—500 ..
91— 92	600—700 ..
77— 78	700—800 ..

При таких огромных скоростях молекул казалось бы, что газ, предоставленный самому себе, должен разлетаться мгновенно. В действительности этого нет: хотя газ и «разлетается» во все стороны, но на это необходимо некоторое время. Чем же объяснить это противоречие? Ведь скорость в 300—400 m в sec — это скорость пули, выпущенной из ружья. Да тем, что молекул газа очень много; поэтому каждая из них, сталкиваясь на своем пути с другими, то и дело меняет свою скорость как по величине, так и по направлению. Получается такая чрезвычайно ломанная линия пути молекулы, что в результате последняя больше, так сказать, «толчется» на одном месте, чем передвигается вперед по определенному направлению:

Черт. 9 изображает схематически распределение молекул и их зигзагообразные пути. Путь, проходимый молекулой от столкновения до столкновения, называется свободным путем. Это прямолинейные части зигзага черт. 9.

Из самого вывода выражений для давления газа ясно, что в случае нескольких газов сразу в сосуде, давление каждого из них получится независимо от других газов, такое же, как если бы газ был один; а общее давление, значит, равно просто сумме этих частных давлений. И здесь мы имеем объяснение опытных законов, т. н. законов *Дальтона*. Легко видеть, что закон *Бойля-Мариотта* лишь приблизительный; в самом деле путь $2a$ от удара до удара молекулой прошла бы, если бы была точкой; но она имеет размеры, потому проденный молекулой путь меньше $2a$; поэтому число ударов и давление должно получиться больше нашего. Если принять это в расчет, мы получим

$$p(v - b) = \frac{2}{3} K,$$

где b зависит от того объема газа, который приходится только на молекулы (без промежутков между ними).



Черт. 9.

С другой стороны выше уже была речь о молекулярном давлении, которое мы обозначим p_0 , и которое направлено внутрь газа; если p есть наблюдавшее давление, то p слагается из эффекта толчков и молекулярного давления, действующего против них; поэтому этот эффект есть $p + p_0$, так что мы будем иметь

$$(p + p_0)(v - b) = \frac{2}{3} K.$$

Здесь p_0 , как результат притяжения молекул на границе и внутри тела, пропорционально приблизительно квадрату плотности или обратно пропорционально об'ему, так что можно взять

$$p_0 = \frac{a}{v^2},$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \frac{2}{3} K,$$

где a характерная величина для данного вещества, и это уравнение обобщение закона *Мариотта и Бойля*, выведенное в 70-х годах прошлого века голландским ученым *фан дер Ваальсом* (*van der Waals*) в известных более широких пределах и лучше представляет собою свойства газов. Прилагаемая таблица дает по опытам *Реню* (*Regnault* 1841) уклонения некоторых газов от закона *Бойля-Мариотта*, которому удовлетворяют т. н. идеальные газы.

	Воздух	Азот	Углекислота	Водород
v	p	p	p	p
1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$\frac{1}{2}$	1,9978	1,9986	1,9829	2,0011
$\frac{1}{4}$	3,9874	3,9920	3,8974	4,0069
$\frac{1}{8}$	7,9457	7,9641	7,5194	8,0339
$\frac{1}{12}$	11,882	11,919	10,863	12,084
$\frac{1}{16}$	15,804	15,860	13,976	16,162
$\frac{1}{20}$	19,720	19,789	16,705	20,268

По закону *Бойля-Мариотта*, когда об'ем уменьшается в 20 раз, давление должно стать в 20 раз больше. Таблица показывает, что у воздуха вместо 20 получается 19,720, т. е. воздух сжимается сильнее, чем бы следовало идеальному газу. У водорода же получается 20,268 — он сжимается слабее. Эти уклонения от закона идеальных газов

малы. Но у углекислоты они значительны: вместо 20 имеем 16,705. Этот факт связан с тем обстоятельством, что воздух, азот, водород сжигаемы очень трудно, а углекислота сравнительно легко.

Так немного алгебры и немного геометрии достаточно, чтобы иметь возможность проникнуть взором мысли в тайны мира молекул и узнать не только, как молекулы мчатся во все стороны, но и с какою они мчатся скоростью. «Высокий ум» человека здесь, в этой области приступает к решению задачи, которую не считал для него возможной еще поэт XVIII века, ибо она по существу мало чем отлична от задачи

«Сочесть иески, лучи планет!»

IV. Как кинетическая теория предсказывает явления.

Es ist ein großer Unterschied zwischen den leichtsinnig von der Erfahrung abirrenden Phantasielöwen der Naturphilosophen und den in bewährten Schlußformen langsam unter steter Kontrolle durch die Erfahrung fortschreitenden Methoden der theoretischen Physik. Die letzteren vermögen bis zu ganz erheblicher Tiefe in die Geheimnisse der Natur einzudringen, ohne den sichereren Boden zu verlieren, ja sie feiern gerade dann ihre höchsten Triumphe*).

L. Boltzmann.

Мы предполагали до сих пор, что об'ем и давление у газа не изменяются, но газ при этом не нагревается и не охлаждается. Если же мы будем измерять $p v$ у данной массы газа при разных температурах, то, как показали опыты, произведенные впервые Гай-Люссаком (*Gau-Lussac* 1801), получится

$$p v = p_0 v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

т. н. закон *Мариотта - Бойля - Гэй - Люссака* или формула *Клапейрона* (*Clapeyron*), где p_0 , v_0 относятся к температуре t равной 0° С. Если K есть кинетическая энергия поступательных движений молекул газа при t° С, а K_0 при 0° С, то мы имеем, очевидно,

$$K = K_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$$

или же так как

$$K = N \cdot \frac{1}{2} m w^2, \quad K_0 = N \cdot \frac{1}{2} m w_0^2,$$

*^o) Большая разница между легкомысленно покидающими опыт фантастическими постройками натуралистов и методами теоретической формы в законченных испытанных формах, идущими медленно вперед под постоянным контролем опыта. Эти методы могут, не покидая твердой почвы, проникать до значительной глубины в тайну природы, и даже именно здесь они празднуют свой наивысший триумф.

где N все число молекул газа, не могущее изменяться при изменении температуры, а w_0 значение w для 0°C , то можем написать

$$\frac{1}{2}m w^2 = \frac{1}{2}m w_0^2 \left(1 + \frac{t}{273}\right).$$

Отсюда видим: скорость w будет с убыванием t убывать, но не беспрерывно; крайнее малое значение w^2 есть 0 и это отсутствие поступательного движения случится при такой температуре t_0 , когда будет

$$1 + \frac{t_0}{273} = 0, \quad \text{т. е. } t_0 = -273^\circ\text{C}.$$

Таким образом, мы нашли в 0°C ту температуру, ниже которой не может быть, и которую выше мы назвали абсолютным нулем температуры. Удобно вести счет температуры от этого нуля; считаемая так температура называется абсолютной (мы ее обозначим T) и тогда очевидно

$$T = 273 + t.$$

Теперь мы можем написать

$$\frac{1}{2}m w^2 = \frac{1}{2}m w_0^2 \frac{273 + t}{273} = \phi T$$

$$\phi = \frac{1}{2}m w_0^2 \frac{1}{273}$$

и мы видим: средняя кинетическая энергия одной молекулы, как мы видели, мера температуры вообще, оказывается пропорциональной абсолютной температуре.

Но два газа, или вообще даже два тела одной температуры T со средними энергиями $\frac{1}{2}m_1 w^2$ и $\frac{1}{2}m_2 w_2^2$ при смешении не меняют этой T , и мы заключили отсюда, что у них средние энергии эти равны, т. е.

$$\frac{1}{2}m_1 w_{01}^2 = \frac{1}{2}m_2 w_{02}^2;$$

это верно для всякой T , а значит и для 0°C , поэтому

$$\frac{1}{2}m w_{01}^2 = \frac{1}{2}m w_{02}^2.$$

т. е. ϕ у этих тел одно и то же; значит ϕ и для всех тел одно и то же — т. е. это т. н. универсальная постоянная.

Этот замечательный вывод *Максвелла* из кинетической теории газов сейчас ведет к другому, не менее замечательному: пусть два газа

имеют одно и то же давление p и одну и ту же температуру T ; тогда мы имеем для этих газов

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \frac{2}{3} K,$$

но при одной T мы только что нашли, что

$$\frac{1}{2} m_1 w_1^2 = \frac{1}{2} m_2 w_2^2.$$

Следовательно, очевидно должно быть и

$$N_1 = N_2$$

т. е. у обоих газов в единице об'ёма будет одно и то же число молекул, а это ведь есть ничто иное, как химический закон Авогадро!

Отсюда один шаг дальше и мы получаем новый универсальный закон. Именно N_0 есть число молекул газа в 1 см³ при 0° С и атм. давлении; масса газа в этом об'ёме есть его плотность δ (по отношению к воде), тогда, раз масса воды в 1 см³ при 4° С есть грамм массы, то

$$\frac{N_0}{\delta}$$

есть число молекул в 1 гр. газа. Возьмем столько грамм газа, сколько единиц в его молекулярном весе M , т. е. возьмем т. н. грамммолекулу или *Mol* газа. Мы получим число молекул газа

$$\mathfrak{N} = \frac{N_0 M}{\delta},$$

где M , как мы уже видели, определяется по химической формуле газа и аналогично атомному весу; у двух газов при одинаковых условиях $N_1 = N_2 = N$ по закону Авогадро, а их плотности суть (при одинаковых условиях)

$$\delta_1 = m_1 N_1, \quad \delta_2 = m_2 N_2;$$

поэтому

$$\frac{\delta_1}{\delta_2} = \frac{m_1}{m_2};$$

а так как веса пропорциональны массам и по определению молекулярного и атомного весов

$$m_1 = M_1 m_H, \quad m_2 = M_2 m_H \dots,$$

где m_H масса атома водорода, то получаем

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}, \quad \frac{M_1}{M_2} = \frac{\delta_1}{\delta_2}, \quad \frac{M_1}{\delta_1} = \frac{M_2}{\delta_2} \cdots = \frac{M_H}{\delta_H}$$

и здесь M_H — молекулярный вес водорода — есть, как мы знаем, 2. Стало быть для всех газов в одинаковых условиях будет

$$\frac{M}{\delta} = \frac{2}{\delta_H}.$$

Это число есть 22410. Таким образом, в выражении \mathfrak{N} и N_0 одно для всех газов, и $\frac{M}{\delta}$, т. е. и \mathfrak{N} есть одно и то же число для всех газов в одинаковых условиях. А так как у нас по условию \mathfrak{N} относится к грамммолекулам газов, и при неизменном весе газа число его молекул будет неизменно и тогда, когда мы как угодно изменим p , T , v или даже превратим газ в жидкое или твердое состояние (если при этом, конечно, не будет процесса слияния нескольких молекул в одну или распада сложной молекулы на простые), то оказывается:

$$\mathfrak{N} = N_0 \cdot 22410$$

есть универсальное для всех тел и при всяких условиях число.

Теперь основной закон газов можно написать, вводя ϕT вместо $\frac{1}{2} m w^2$ в водре

$$p = \frac{2}{3} N \phi T,$$

а умножая обе части на об'ем *Mola*, который обозначим v_m и замечая, что как раз

$$N v_m = \mathfrak{N}$$

получаем

$$p v_m = \frac{2}{3} \mathfrak{N} \phi T.$$

или если v об'ем 1 гр., то $v_m = Mv$ и потому

$$p v M = H T, \quad H = \frac{2}{3} \mathfrak{N} \phi$$

и H оказывается снова универсальным числом, благодаря чему и наш закон принимает одинаковый вид для всех газов. Правая часть этого закона известна для всякого газа, раз дано T , M . Поэтому H

определяется из опыта и нам известно, но чтобы знать \mathcal{J} и ϕ этого очевидно мало. Одна из этих величин, \mathcal{J} или ϕ , должна быть определена независимо, и это можно сделать разными способами, ведущими к согласным результатам, блестательно подтверждающим кинетическую теорию газов.

Когда молекула газа встречает при своем движении геометрическую, т. е. идеально гладкую плоскость, молекула может оказать на нее лишь нормальное давление; так мы все время и рассматривали дело. Но реальные поверхности имеют везде неровности, незаметные для нас, но очень большие, сравнительно с размерами молекул; эти неровности в виде ям, окрагов, бугров и т. п. заполнены молекулами, прилипшими к поверхности. При таких условиях удар молекулы о поверхность, кроме нормального давления, дает, очевидно, и давление по касательной к поверхности, и этой силой плоскость, напр., может быть, в известных случаях, приведена в движение параллельное ей.

Какие же это случаи? Если газ, как целое, в покое, то вследствие беспорядочности движения молекул, плоскость испытывает, в конце концов, все же лишь одно нормальное давление, ибо все толчки по касательным взаимно друг друга компенсируют, и поверхность ведет себя так, как если бы она была без неровностей.

Если же газ и поверхность движутся друг относительно друга со скоростью, параллельной поверхности, то толчки по касательной начинают играть роль: если относительная скорость больше у газа, его толчки сообщают поверхности движение в сторону движения газа, тогда как движение газа замедляется; в противном случае ускоряется движение газа и т. д.

В этом состоит явление т. н. внешнего трения, и механизм его очевидно, в общем один у всех тел. И подобно тому, как мы вычислили давление газа, кинетическая теория позволяет вычислить и силу внешнего трения.

Это явление аналогично вот какому. Вагон трамвай почему-либо не останавливается у известной платформы. Смущенные пассажиры вагона начинают вскакивать на ходу вагона на платформу, а с последней новые пассажиры па ходу же вагона в него вскакивают. Выбывающие пассажиры приносят с собой на платформу скорость своего движения (по закону инерции) и привели бы платформу в движение, если бы она была легко подвижна; пассажиры же, вскакивающие в вагон, получают свою скорость движения с вагоном, исчислить энергию его движения, почему скорость движения вагона замедляется. Он как бы испытывает силу, противодействующую движению, а это и есть трение.

Если имеем плоский слой газа, границы которого (плоские) имеют по одному направлению разные скорости, v_1 и v_2 , то скорость газа, в конце концов, будет равномерно падать от v_1 к v_2 (по направлению нормальному к плоскостям), и каждая плоскость, образованная молекулами газа, будет вследствие молекулярного движения сквозь эту плоскость непрерывно испытывать противодействие движению в виде некоторой силы F , пропорционально размерам плоскости S и скорость падения v ; если расстояние между крайними плоскостями h , это падение есть

$$v_1 - v_2 = \frac{v}{h}$$

и мы имеем силу трения

$$F = \eta S \frac{v_1 - v_2}{h},$$

здесь наз. коэффициентом внутреннего трения газа; F — есть сила внутреннего трения, и кинетическая теория позволяет вычислить η подобно тому, как мы вычисляли r . Оказывается, что

$$\eta = 0,31 Nm w \lambda,$$

где λ есть средний свободный путь, проходимый молекулами между двумя последовательными столкновениями, а w — средняя скорость молекулы. Величина η доступна опытному определению путем наблюдения течения газа вдоль узкой трубки.

При 0° С оказывается по новейшим данным (1909)

Газ	η
H_2	0,000085 gr/cm sec.
O_2	0,000193
N_2	0,000166
CO_2	0,000141
He	0,000188
Ar	0,000210

В формуле для η нам известны: Nm — плотность и w , следовательно формула дает возможность вычислить λ и число (среднее) столкновений, испытываемых молекулой газа в секунду, r , ибо, очевидно,

$$r = \frac{w}{\lambda}.$$

Таким образом, при 0° С и 760 мм давления находим^{*)}

Газ	λ	w	v
H_2	0,0000178	1692 м/sec.	$9,51 \cdot 10^6$
O_2	0,0000103	425	4,13
N_2	0,0000195	454	4,78
CO_2	0,000063	362	5,75
He	0,0000255	1204	4,22
Ar	0,0000101	381	3,77

Зигзаги, описываемые молекулами оказались очень мелки, а число столкновений каждой молекулы за одну секунду измеряется тысячами миллионов!

Против этих чисел могут быть, и бывали возражения: мало ли что можно вычислить при известных допущениях? подтверждением кинетической теории являются не эти числа, а возможность предсказания явлений, предсказания, оправдываемого на опыте.

Представим себе, что мы имеем какой-нибудь слабый раствор, напр., раствор 1 гр. сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в воде, имеющий при 6,8° С об'ем

$$99,7 \text{ cb.cm.}$$

Тогда, занимая такой об'ем, сахар имеет плотность всего около
0,01

и число его молекул в 1 cb.cm раствора есть

$$N = \mathfrak{N} \frac{\delta}{M} = \mathfrak{N} \cdot \frac{0,01}{342} = \mathfrak{N} \cdot 3 \cdot 10^{-5};$$

ибо у сахара

$$M = 12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16 = 342.$$

С другой стороны при 0° и 760 мм давления у водорода

$$N = \mathfrak{N} \frac{0,00009}{2} = \mathfrak{N} \cdot 4,5 \cdot 10^{-5},$$

т. е. в растворе молекулы сахара должны быть не менее удалены друг от друга, чем у газов. Но, благодаря такому удалению частиц одна от другой, у газов нет молекулярных сил, и молекулы движутся прямолинейно и равномерно в промежутках между столкновениями.

^{*)} В этой таблице 10^6 обозначает единицу с 6 нулями, т. е. миллион; 10^{-6} обозначает единицу, деленную на миллион (единицу с 6 нулями).

Следовательно, нет повода, чтобы и молекулы растворенного вещества, находясь в условиях, подобных условиям молекул газа, не подчинялись тем же законам, что и молекулы газа. Иначе говоря, растворенное вещество в слабых растворах мы должны рассматривать, как газ.

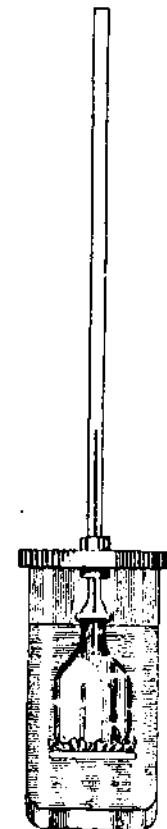
Таковы основания кинетической теории растворов, созданной *Ванн-Гоффом (van't Hoff)* и *Аррениусом (Svante Arrhenius, 1887)*.

Но тогда растворенное вещество должно в растворе иметь и упругость, подобно газу: и действительно, это так и есть—это как раз т. н. осмотическое давление, которое зависит от температуры, от концентрации раствора, от растворенного вещества, но не зависит от жидкости, из которой получен раствор, ибо она играет просто роль об'ема, в котором распределены молекулы растворенного вещества. Правильнее говоря, жидкость играет роль плотного газа, в котором помещен иной газ в виде молекул растворенного вещества и свойства которого согласно закону *Дальтона* не зависят от свойств первого газа.

Что же это такое за осмотическое давление?

Пусть мы имеем опущенный в воду сосуд с дном, затянутым пористой перепонкой — пузырем (черт. 10). Наполним этот сосуд раствором сахара в воде. Тогда, так как раствор плотнее воды, уровень его будет несколько ниже уровня последней. Начинается диффузия. Казалось бы, все дело должно сводиться к тому, что сахар переходил бы из сосуда в воду, а последняя на его место в сосуд. На самом деле не так: оказывается, что сахар лишь в очень слабой степени диффундирует через пузырь, зато вода в большом количестве переходит в сосуд с раствором. Наша перепонка оказывается полуупроницаемой. Вместе с тем перепонка выпучивается, и жидкость во внутреннем сосуде начинает подниматься вверх, достигая очень значительной высоты, как если бы что-то накачивало воду в сосуд.

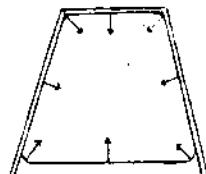
Спрашивается, что же накачивает жидкость? Воздух, очевидно, здесь не играет никакой роли, ибо давление его одинаково как на воду, так и на раствор. Дело в том, что молекулы сахара, как и всякого тела, находятся в движении. Когда сахар в куске, эти молекулы, связанные сцеплением, движутся лишь на малых расстояниях. Молекулы же растворенного в воде сахара распределены в большом об'еме и потому испытывают столь малые силы сцепления, что движутся почти как свободные тела по разным



Черт. 10.

направлениям. Если же так, то, встречая стекки сосуда, перепонку, свободную поверхность жидкости, молекулы ударяют об них и этими ударами создают давление. Вследствие этого получается вот что.

Чистая вода, как и всякая жидкость, имеет плотность, обусловленную молекулярным давлением *Лапласа* (мы назвали его p_0), которое на поверхности жидкости всюду направлено внутрь жидкости (черт. 11); раствор же сахара в воде имеет это давление p_0 , уменьшенное давлением (p) молекул сахара, так что молекулярное давление в растворе есть не p_0 , а



$p_0 - p$.

Черт. 11.

Если, стало быть, плотность чистой воды есть d_0 , то плотность той же воды, когда в ней растворен сахар (плотность воды, а не раствора), есть очевидно

$$d < d_0.$$

Когда раствор и чистая жидкость разделены полупроницаемой перегородкой, через которую сахар проникнуть не может, условия гидростатического равновесия будут поэтуму иные, чем в том случае, когда

$$d = d_0.$$

Иными словами это значит, что в порах перегородки гидростатическое давление чистой воды, зависящее от d , будет большие, чем гидростатическое давление раствора, зависящее от d и плотности сахара в растворе; чистая вода будет, стало быть, течь через поры в раствор, будет его разжигать и избыток жидкости будет подниматься по вертикальной трубке вверх. Очевидно, это поднятие будет идти до тех пор, пока образовавшийся столб жидкости своим гидростатическим давлением не уравновесит давление молекул сахара.

Вот это то давление молекул сахара, обуславливающее собою, в конце концов, поднятие жидкости, и называется осмотическим давлением. Оно очень велико, так что жидкость в трубке может быть поднята на несколько метров вверх.

Осмотическое давление вышеуказанного сахарного раствора по наблюдениям *Пфеффера* (*Pfeffer*, 1887) есть

$$0,664 \text{ atm.}$$

Подставляя в формулу состояния газа

$$p v M = H T,$$

где

$$H = 82,1$$

(если давление измеряется в атмосферах и объем в куб. сантим.).

нани числа для сахара

$$\nu = 99,7, \quad M = 342, \quad T = 279,8,$$

получаем для осмотического давления при $t = 0^\circ\text{C}$

$$p = 0,662 \text{ atm.},$$

что отлично согласуется с наблюдениями *Пфеффера*. Так как далее при неизменном об'еме ($\nu := \nu_0$) будет

$$p = p_0(1 + \alpha t), \quad \alpha = \frac{1}{273},$$

то для 0°C вычислим осмотическое давление

$$p_0 = 0,646 \text{ atm.}$$

и отсюда предсказываем для

$$t = 15,5 \quad p = 0,681$$

$$t = 36,0 \quad p = 0,731;$$

наблюдение же дало

$$p = 0,684 \quad \text{и} \quad p = 0,746.$$

Если мы изменяем, напр., увеличиваем концентрацию раствора в m раз, это равносильно уменьшению об'ема раствора в m раз, и при неизменной t по закону *Бойля-Маркотта* начальное давление p перейдет в p' :

$$p' = p/m \quad \text{и} \quad p = \frac{p'}{m}$$

должно оставаться постоянным. Действительно, имеем

m	p'	p
1 $\frac{1}{2}_0$	53,5 см	53,5
2	101,6	50,8
2,74	151,8	55,4
4	208,2	52,1
6	307,5	51,3.

Для крепких растворов эти выводы так же неверны, как и закон *Маркотта-Гэй-Люссака* для слишком плотных газов.

Надо, наконец, заметить следующее. При растворении нередко наблюдается явление диссоциаций молекул, когда молекулы распа-

даются на свои составные части; тогда очевидно теоретическое N не соответствует действительному и уравнение

$$p \nu M = HT \quad \text{или} \quad p = \frac{HT}{M} \delta,$$

требует поправки.

В самом деле, пусть у нас имеется

$$m + m_0 gr$$

вещество с молекулярным весом M (когда диссоциации нет) и у него

$$m gr$$

диссоциировано, так что каждая молекула распалась на n частей: тогда у нас имеется как бы несколько газов вместо одного и давление такой смеси будет больше, чем оно было до диссоциации. Простой счет, который мы здесь опускаем, дает тогда новое осмотическое давление P больше прежнего в отношении i

$$P = pi$$

$$i = \frac{m_0 + nm}{m_0 + m}, \quad \text{т. е. } i > 1.$$

Это можно написать иначе

$$i = 1 + \frac{m_0 + nm}{m_0 + m} - 1 = 1 + \frac{m}{m_0 + m} (n - 1).$$

Здесь

$$\frac{m}{m_0 + m}$$

измеряет собою, очевидно, степень диссоциации, и эта величина лежит между 0 (диссоциации нет вовсе, $m = 0$) и 1 (полная диссоциация, $m = m_0$). В первом случае будет

$$i = 1,$$

во втором

$$i = n.$$

Так, напр., для раствора т. н. хлороводорода (HCl) в воде оказывается

$$i = 2, \quad \frac{m}{m_0 + m} (n - 1) = 1,$$

Единственно возможное расщадение HCl есть разделение молекулы на атомы H и Cl , т. е. в данном случае

$$n = 2, \quad \frac{m}{m + m_0} = 1, \quad m_0 = 0$$

и стало быть диссоциация полная.

Другое, согласное с опытом предсказание кинетической теории, относится к явлению диффузии двух газов одного в другой. Это явление характеризуется некоторой величиной D , аналогичной коэффициенту внутреннего трения и называемой коэффициентом диффузии данной пары газов.

Теория позволяет выразить его величину через доступные опыту количества, а опыт его позволяет измерить. Прилагаемая таблица показывает, что теория с опытом согласна:

Газы	D	
	наблюдено	вычислено
$O_2 — H_2$	0,642	0,594
$N_2 — H_2$	0,615	0,589
$O_2 — N_2$	0,169	0,155
$CO_2 — N_2$	0,506	0,500
$Ar — He$	0,589	0,584

Как видим, наука, которая по *Планкере*, должна предвидеть и предсказывать явления, в кинетической теории газов эту свою роль исполняет блестящее. Но мы пока еще только в начале этого ряда предсказаний.

В средние века искали в т. н. тайных науках, в магии способа раскрыть тайны природы, в наше время опыт и приложение математики и без помощи магии дает нам в руки средства понемногу срывать завесы с тайни природы и подглядывать.

„... was die Welt
im Innersten zusammenhält“*).

*: Что заключено в недрах мира.

V. Как можно смерить и взвесить молекулы?

Was ihr nicht tastet, steht euch meilenfern;
Was ihr nicht faßt, das fehlt euch ganz und gar;
Was ihr nicht rechnet, glaubt ihr, sei nicht wahr;
Was ihr nicht wägt, hat für euch kein Gewicht;
Was ihr nicht münzt, das, meint ihr, gelte nicht.*)

W. Goethe (Faust).

Эта характеристика, данная Мефистофелем средневековой толпе, невольно вспоминается по поводу тех возражений, которые иногда и со стороны ученых раздавались и раздаются по поводу кинетической теории, главным образом, по поводу того, что наши молекулярно-кинетические представления будто бы не соответствуют действительности, не покрываются реальностью. Чем больше поэтому придется данных, подтверждающих теорию, тем, конечно, слабее окажутся эти возражения. Какие же еще данные даст нам наше представление о молекулярном хаосе? Оно позволяет нам прежде всего сделать оценку того, как велико число молекул газа в единице об'ема N и каковы размеры самих молекул (радиус ϱ). Для того, очевидно, надо получить два соотношения, в которых кроме известных величин входили бы только N и ϱ .

Это можно получить вот каким образом. Мы умеем уже найти среднюю длину свободного пути молекулы λ и число столкновений молекулы v в секунду при помощи коэффициента трения ζ . С другой стороны те же λ и v можно вычислить и непосредственно и в полученные таким образом выражения входит величина

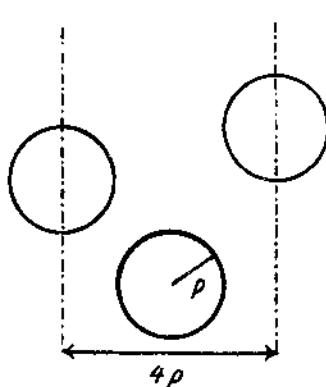
$$Q = N\pi\varrho^2,$$

т. е. площадь всех диаметральных сечений молекул — шаров. Значение

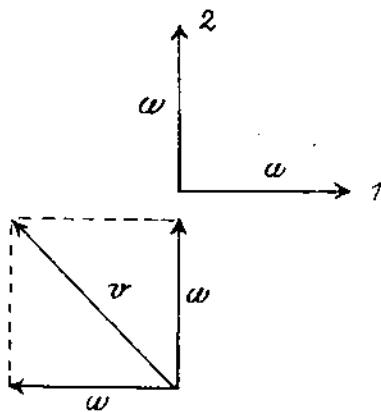
*). На ощущь нет, за иным то он от вас;
Не схватите, в том нет для вас нужды;
Что не на счет, не верите в то вы;
Не взвесите, без веса для вас то;
В чакан найдет, то мыслится ничто.

и этих величин будет известно. Другую связь N с ρ дает величина v в уравнении ϕ . д. *Ваальса*.

Допустим для простоты счета, что все молекулы газа имеют одну общую скорость беспорядочного движения v . Обратим внимание на одну молекулу и допустим, что движется она одна, а остальные в покое, и скорость молекулы v . Молекулу примем за шар радиуса ϱ .



Черт. 12.



Черт. 13.

Очевидно, при своем движении частица сталкивается со всеми теми молекулами, которые хоть сколько-нибудь захватывают пространство, описываемое поперечным сечением молекулы

$$\pi \varrho^2.$$

Но из черт. 12 ясно, что затронуты будут все те молекулы, центры которых лежат в об'еме цилиндра с основанием радиуса 2ϱ и высотой v , т. е. в об'еме

$$4\pi \varrho^2 v,$$

и число этих центров равно числу молекул. Но последних в единице об'ема находится N ; значит число затронутых молекул будет

$$4\pi \varrho^2 v N$$

и это происходит на пути v , т. е. в одну секунду.

Вследствие безразличности распределения скоростей v по всем направлениям, мы можем сказать, что по направлению v у нас движется треть всего числа молекул, а остальные две трети движутся нормально к направлению v . А так как по условию все скорости одинаковы, то сталкиваться, очевидно, могут лишь молекулы, движущиеся взаимно перпендикулярно.

Теперь пусть две молекулы движутся взаимно перпендикулярно со скоростью w (черт. 13); сообщим им обеим скорость ω по направлению движения первой; очевидно, мы первую молекулу этим остановим, вторая получит некоторую скорость v , а на столкновение это влияния иметь, конечно, не может. Но из параллелограмма скоростей следует

$$v = \sqrt{w^2 + \omega^2} = \omega \sqrt{2}.$$

Представим себе далее, что мы выбрали какую-нибудь молекулу и сообщили всему газу, как целому, скорость этой молекулы, но в обратном направлении. Очевидно, все молекулы, движущиеся параллельно выбранной, остановятся, а все, движущиеся перпендикулярно ей, получат скорость

$$v = w \sqrt{2};$$

тогда число столкновений неподвижной молекулы будет то же, как и вычисленное нами в предположении, что она двигалась. Так, искомое число столкновений есть

$$\nu = 4\pi \varrho^2 N w \sqrt{2}$$

и потому длина свободного пути есть

$$\lambda = \frac{w}{v} = \frac{1}{4\pi \varrho^2 N \sqrt{2}}.$$

Мы получаем возможность определить размеры молекул, если будем знать N , и обратно.

Таким образом, одно из нужных нам соотношений получено. Надо заметить только, что оно очень приближенно; это ясно уже из самого нашего вывода, оттого, напр., из него оказывается ϱ переменным с температурой; впрочем, ведь и само ϱ как радиус шара, напр., у многоатомных газов, является не вполне определенным и потому может быть не постоянным при разных условиях. Есть впрочем возможность принять во внимание и это обстоятельство; тогда из этой формулы получается несколько более сложное выражение для величины

$$N\pi \varrho^2 = Q,$$

чем следует из нашей формулы. Что же касается теперь величины b , то по вычислению ф. д. Вальса для газа при $0^\circ C$ и атмосферном давлении должно быть

$$\frac{1}{3} \pi \varrho^3 N_0 = \frac{b}{4}.$$

Покажем теперь ϱ из соотношений

$$N_0 \pi \varrho^2 = Q_0 \quad \text{и} \quad \frac{4}{3} \pi \varrho^3 N_0 = \frac{b}{4}$$

получаем

$$N_0 = \frac{256}{9\pi} \frac{Q_0^3}{b^2};$$

благодаря тому, что в нем Q_0 входит в кубе, а b в квадрате, процентные ошибки в определении этих величин входят при вычислении N в тройном и двойном размере; это, надо иметь в виду, оценивая полученные из данной формулы значения N .

Таблица дает значение Q и вычисленных по нему N для нескольких газов.

Газ	Формула	Q_0	b	N_0
Азот	N_2	18 620	0,001707	$2,01 \cdot 10^{19}$
Аргон	Ar	17 560	1360	2,6 „
Водород	H_2	9 938	977	0,93 „
Гелий	He	6 213	700	0,44 „
Вакись азота	N_2O	28 850	1880	3,15 „
Кислород	O_2	17 250	1405	2,36 „
Крилтон	Kr	22 900	1776	3,45 „
Окись углер.	CO	19 080	1700	2,74 „

N должно по закону Авогадро быть для всех газов одно и то же; как видим, вследствие обстоятельств, уже указанных выше, этого не получилось; все N содержат 19 нулей, но цифры перед нулями колеблются от газа к газу, так что близкое к истинному значение N , мы получим, лишь беря среднее из всех данных. Это дает

$$N_0 = 2,59 \cdot 10^{19},$$

т. е. 25,9 триллионов (миллион в кубе) в 1 куб. сантиметре! В кубике, у которого ребро всего $\frac{1}{1000}$ миллиметра все же молекул окажется 25,9 миллиона!

Но, может быть скажут, все же ведь это число недостоверно; да это так, но что до того; все равно будет перед 19 нулями стоять 1 или 50, это не важно. Важно, что всегда и у всех газов получается непременно число с этим числом нулей, а колебание цифр перед нулями — результат неточности наблюдений и наших вычислений. И какие бы цифры ни стояли перед 19 нулями, подобные числа нам одинаково мало понятны, но им важен, как говорят, порядок полученных величин. Где дело идет о загадках космоса и это уже значительное приобретение положительного значения. Полученное число, наз. числом *Лошмидта* (*Loschmidt*, 1865), можно сказать умопомрачительно; но разве

не умопомрачительны расстояния небесных светил от нас: разве триллион километров нам понятнее, чем триллион молекул?

Зная N мы можем получить и универсальное число \mathfrak{N} , наз. числом *Авогадро*, которое будет в 22 410 раз больше N . Таким образом мы находим

$$\mathfrak{N} = 5,80 \cdot 10^{23}$$

Мы ниже узнаем более точный способ определения N_0 . \mathfrak{N} ; он дает

$$N_0 = 2,70 \cdot 10^{19}, \quad \mathfrak{N} = 6,175 \cdot 10^{23},$$

что мало отличается от полученных нами чисел.

Но пойдем дальше. Если N известно мы можем по нашим формулам вычислить и радиус молекулы газа ϱ . Так получаем в стомилюнных долях сантиметра или в десятимиллионных долях миллиметра

Газы	Формула	ϱ
Азот	N_2	$1,545 \cdot 10^{-8}$
Аргон	Ar	„
Водород	H_2	$1,283$ „
Гелий	He	$1,148$ „
Закись азота	N_2O	$1,596$ „
Кислород	O_2	$1,448$ „
Криpton	Kr	$1,566$ „
Окись азота	NO	$1,391$ „
Окись углер.	CO	$1,543$ „
Селенводород	H_2Se	$1,648$ „
Сероводород	H_2S	$1,601$ „
Фосфорводород	H_3P	$1,711$ „

Число N у нас оказалось умопомрачительно велико, а радиус молекулы газов выходит умопомрачительно мал. Если бы нашлась нить, на которую можно было бы нанизать как бусы молекулы с диаметром, как, напр., у He в 2 десятимиллионных доли миллиметра, то молекулы из одного куб. сант. газа при 0°C и нормальном давлении дали бы нам нить бус в 5,5 миллионов километров длины. Для такой нити единственное подходящим клубком был бы наш земной шар, окружность которого по экватору почти 40 000 километров. И наша нить навилась бы по экватору земли около 140 раз!

Если молекулы одного грамма водорода расположить все рядом на плоскости так, чтобы они касались одна другой, то, склеив их вместе, мы бы получили ткань, которая при ширине в полтора метра, имела бы в длину более 10 километров. И вся эта ткань весила бы всего 1 гр.! А сложенная в 20 000 слоев она дала бы толщину всего только одного человеческого волоса!

Далее, в таблице нашей фигурируют только газы. Но есть много веществ, которых поры нашему исследованию пока недоступны, таковы, напр., металлы. Однако, радиус молекул и этих газов можно найти благодаря вот какому обстоятельству.

Величина b в уравнении $\phi = \frac{RT}{M} + \frac{b}{V}$ есть часть куб. сант., приходящегося на долю об'ема всех молекул газа при „нормальных условиях“, т. е. при 0°C и 760 мм ртутного столба в барометре. В 1 гр. газа на долю молекулы любого газа придется об'ем

$$b = \frac{22410}{4M}.$$

Представим себе теперь, что все молекулы 1 гр. этого вещества сжаты так, что получилось твердое тело с наибольшей его плотностью d_0 (при абсолютном нуле); об'ем этого тела будет очевидно

$$\frac{1}{d_0},$$

и он должен быть неизменно больше об'ема самих молекул — ведь между ними должны быть свободные промежутки. Пусть об'ем будет больше в A раз; тогда

$$A = \frac{b}{4} \cdot \frac{22410}{M} = \frac{1}{d_0}$$

и мы можем отсюда найти A для газов с известным b .

Таким образом находим, напр.

Вещество	Формула	M	d_0	b	A
Азот	N_2	28	1,030	0,001707	2,844
Кислород	O_2	32	1,515	1405	2,684
Сероводород	H_2S	34	1,00	1,897	3,200
Углекислота	CO_2	44	1,665	1,908	2,473
Фосф. водород	PH_3	34	0,89	2,316	2,946
Хлор	Cl_2	70,9	2,04	2,155	2,580

т. е. A оказывается почти постоянным и есть в среднем

$$A = 2,838.$$

Таким образом оказывается возможным вычислить ρ и для таких тел, у которых b неизвестно, при чем неполное постоянство A на таком определении оказывается очень мало, благодаря тому, что при этом вычислении из A приходится извлекать корень третьей степени. Так, ρ, ρ' из формулы

$$\frac{4}{3} \pi \rho^3 N_0 = \frac{b}{4} + A \cdot \frac{4}{3} \pi \rho'^3 N_0 = \frac{M}{22410} \cdot \frac{1}{4d_0}$$

действительно очень близки между собою

Газ	ϱ	ϱ'
N_2	$1,545 \cdot 10^{-8}$	$1,547 \cdot 10^{-8}$
O_2	$1,448$ „	$1,422$ „
H_2S	$1,601$ „	$1,666$ „
CO_2	$1,604$ „	$1,544$ „
PH_3	$1,711$ „	$1,732$ „
Cl_2	$1,670$ „	$1,691$ „

Зная, таким образом, плотность вещества в твердом или жидкоком состоянии и его расширение при нагревании, мы можем вычислить d_0 и затем по A , N_0 , M найти и ϱ .

Вот примеры:

Газ	Формула	M	d_0	ϱ
Хлор. натрий	$NaCl$	58,5	2,241	$1,529 \cdot 10^{-8}$
Хлор. калий	KCl	74,6	2,044	$1,709$ „
Бром. калий	KBr	119,0	2,840	$1,789$ „
Подист. калий	KJ	166,0	3,215	$1,919$ „
Калий	K	39,1	0,924	$1,795$ „
Натрий	Na	23,0	1,023	$1,454$ „
Бром	Br_2	159,8	3,500	$1,842$ „
Иод	I_2	253,9	4,996	$1,908$ „

Наконец, пользуясь N_0 , мы можем определить и массы молекул разных газов. Но так как для всякого газа эта масса дается выражением

$$m = M \cdot m_H,$$

то дело сводится, очевидно, к вычислению лишь массы атома H_2 , но и плотности этого газа

$$\delta_H = \frac{1}{11205} = 2m_H N_0,$$

а это дает

$$m_H = 163 \cdot 10^{-24} \text{ гр.},$$

т. е. один атом водорода весит немногого более, чем 1,6 кварты миллионных доли грамма!

Теперь у нас есть все, чтобы вычислить и универсальную постоянную ϕ в формуле

$$\frac{1}{2} m w^2 = \phi T;$$

это дает

$$\phi = 2,02 \cdot 10^{-16}.$$

Как ни поразительна возможность, даваемая кинетической теорией сосчитать, смерить и взвесить молекулы вещества, недоступные даже нашему взору, все же надо иметь в виду, что подобного рода завоеваний точного знания не мало и в других областях. Ведь ничей человеческий взор не поднимался и в междупланетное пространство, чтобы посмотреть как вращается наша земля, словно веретено, или волчок, около своей оси, несясь вместе с тем по своей орбите вокруг солнца с колоссальной скоростью 30 километров в секунду.

Ведь никто не мерил землемерно целью расстояние от земли до солнца, а мы тем не менее знаем, что оно есть 150 миллионов километров, никто не клал на чашку весов наши земной шар, а мы все же его взвесили, он весит $6,9 \cdot 10^{24}$ грамм! Мы взвесили и планеты, и самое солнце, откуда даже свет со скоростью 300000 километров в секунду доходит до нас в 8 минут! Что же удивительного, что то, что возможно сделать в этой недоступной нам непосредственно области, удалось вычислить и в другой, столь же недоступной?!

Но пойдем в этой области далее.

Если бы каждая молекула с об'емом $\frac{4}{3} \pi \varrho^3$ касалась соседней и приходилась бы на куб с ребром 2ϱ , молекулы были бы расположены в т. п. „кубическом порядке“, и об'ем такого тела был бы больше об'ема одних молекул в отношении 8: $\frac{4}{3} \pi = 1,910$; между тем мы нашли для отношения об'ема тела к об'ему его молекул 2,838, т. е. число в 1,5 раза большее. Это значит, что молекулы твердых тел, даже при наибольшем сжатии тел не касаются друг друга, а между ними есть свободные пространства, очевидно необходимые для молекулярного движения, для зигзагов, описываемых молекулами. И это понятно: ведь, напр., молекула Cl_2 при $0^\circ C$ имеет у этого газа скорость молекулярного движения (средняя скорость)

$$W = 285,6 \text{ m/sec.}$$

и эта величина даже при температуре $0,25^\circ$ абсолютной температуры будет еще

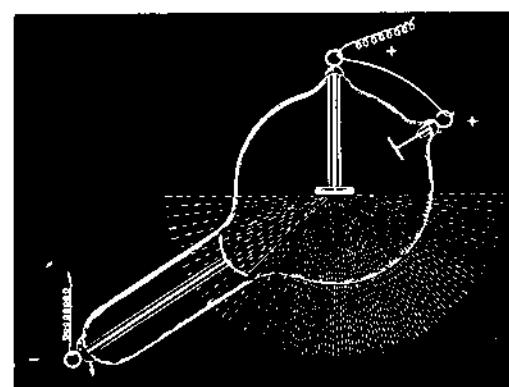
$$16,9 \text{ m/sec.},$$

что дает 62,2 km/час, т. е. скорость хорошего железнодорожного поезда! Нужно же место для такого движения! Возможно тоже, что атомы у твердых и жидких тел дальше отстоят друг от друга, чем те же атомы в молекуле газа. Этот раздвиг обусловлен может быть влиянием соседних молекул, которого нет у газов. Поэтому, да и вообще то, что мы зовем „радиусом“ молекулы, есть нечто условное и неопределенное в тех случаях, когда она слагается из двух и более атомов. Гораздо

более правдоподобно представление об атоме, как шаре определенного радиуса. К сожалению, вещества в газовом состоянии наверно однотипных и доступных изучению очень мало (ртуть, аргон, гелий и редкие газы ксенон, криптон, неон и др.). Да и они трудно доступны изучению. Тем более важно, что исследования последнего времени намечают путь, на котором определение размеров атомов и сложных молекул является вероятно возможным.

Так называемые лучи Рентгена (*W. C. Röntgen*, 1895) или X-лучи получаются, если электрическую искру от электрической машины или т. н. индуктивной катушки *Румкорфа* (*Rumkorff*, 1803—1877), пропускать через стеклянную трубку (черт. 14), в которой давление газа (воздуха) не превышает одной стотысячной атмосферного давления, т. е. 760 миллиметров ртутного столба. Теперь оказывается, что из т. н. антикатода

(широкая пластинка, черт. 14) и выходят X-лучи, проходящие через стекло трубы наружу. Они замечательны тем, что, во-первых, они невидимы, во-вторых, заставляют светиться т. н. флуоресцирующие вещества, и, в третьих, распространяясь прямолинейно и поглощаясь различными телами неодинаково, не отражаются и не преломляются.



Черт. 14.

дерево, через мышцы человеческого тела, стекло и др., но сильно задерживаются металлами, костями. Заставляя поэтому эти лучи падать на кусок дерева с ввинченным в него винтом, или на руку и принимая затем лучи на флуоресцирующий экран или фотографическую пластинку, получим картины, изображенные на черт. 15 и черт. 16.

X-лучи делают возможным видеть глазом то, что ему обыкновенно недоступно.

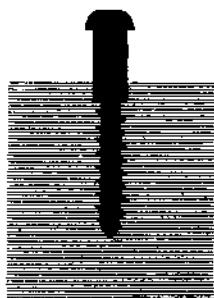
Таинственность этих лучей разъяснилась очень скоро, потому что отсутствие отражения и преломления (точнее очень слабое проявление этих явлений) есть свойство лучей невидимого света, у которых длина волны достаточно мала, точнее, мала сравнительно с молекулярными расстояниями. И действительно, опыты *Гага* и *Винда* (*H. Haga, W. Wind*, 1899—1903) показали, что у X-лучей есть явления дифракции (о ней будет еще речь ниже), и эти явления позволили оценить и

длину волны этих лучей: она — несколько стомиллионных долей миллиметра, напр.

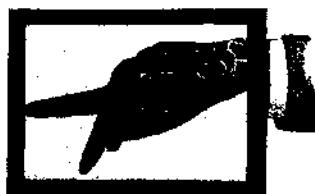
$$\lambda = 5 \cdot 10^{-5} \mu,$$

тогда как крайние ультрафиолетовые лучи наших обычных источников света, не короче $0,1 \mu$ (μ есть $\frac{1}{1000}$ миллиметра, называется микрон). X-лучи оказались имеющими длину волны в 2000 раз короче, это, т. е., ультра-ультрафиолетовые лучи.

Изучая свойства этих-то лучей *Бакла* (*C. C. Bakla*, 1911) нашел, что они распространяются в обычных телах подобно тому, как видимые



Черт. 15.



Черт. 16.

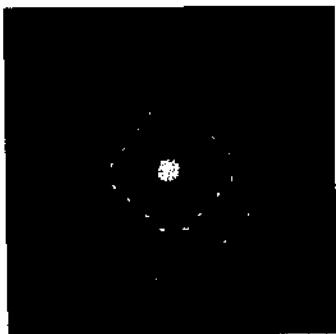
лучи распространяются в т. н. мутных средах и что сверх того в это время сами эти среды испускают те же X-лучи, т. н. вторичные. Это, очевидно, лучи, исходящие из атомов тел и тоже лучи очень короткой волны. С другой стороны, еще в середине прошлого века *Бравэ* (*Bravais*, 1850) установлен взгляд на строение кристаллических тел, сводящий это строение к расположению их атомов в пространстве по известному закону, зависящему от формы и состава кристалла, в виде рядов, образующих т. н. пространственную сетку.

Что будет теперь, если X-лучи падают на кристалл, на такую сетку из атомов? Благодаря известной периодичности в расположении атомов и лучи, ими испускаемые, будут иметь при своем распространении известный характер периодичности, и лучи от разных рядов атомов, сходясь в известных точках пространства, или взаимно усиливают друг друга, или ослабляют (явление интерференции волн). Заставляя поэтому исходящие из атома лучи действовать на флуоресцирующий экран или на фотографическую пластинку, мы должны получить ряд светлых и темных пятен, расположенных по определенному закону. Этот закон можно предсказать, что и сделал впервые *Лауз* (*M. Laue*, 1912), а самое явление вслед затем же и было открыто и исследовано как самим *Лауз*, так и его учениками. Почти одновременно подобные же открытия, этим и иным способом, были произведены английскими

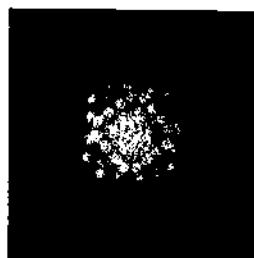
учеными *Браггами* (*W. L.* и *W. H. Bragg*). Черт. 17 и черт. 18 дают изображение первых снимков этих пятен, полученных *Лауз* и его учениками. На фотографической пластине действие лучей оставило черные следы; на наших чертежах для наглядности эти следы представлены светлыми. Примененный кристалл был т. н. цинковой обманкой, ZnS .

С телами, в структуре которых нет правильно и равномерно распределенных атомов (тела аморфные) — нет и рассматриваемых явлений закономерности в расположении пятен.

Вот это-то явление и представляет для нашей цели большой интерес. Именно, изучая вышеуказанные фотографии, оказывается не только возможным определить длины волн исходящих из атомов кристалла



Черт. 17.



Черт. 18.

X-лучей, но и решить вопрос о том, по какой именно системе (решетке или сетке) расположены атомы кристалла. Так, *В. Л. Брагг*, изучая снимки, полученные для каменной соли ($NaCl$), сильвина (KCl), бромистого и иодистого калия (KBr и KI) пришел к выводу, что в этих кристаллах атомы металла и галоида расположены, как это изображено на черт. 19, т. е. чередуются друг с другом на восьми углах куба с некоторым ребром a , длину которого легко найти.

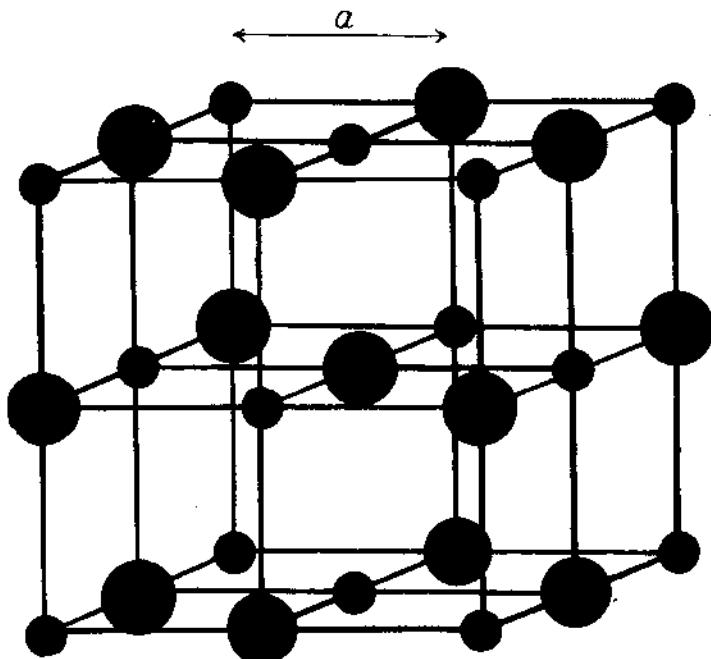
В самом деле из чертежа видно, что в четырех углах куба входят в него по $\frac{1}{8}$ атома металла, а в других четырех углах по $\frac{1}{8}$ атома галоида, т. е. всего в объеме a^3 находится $\frac{1}{2}$ молекулы у каждого из указанных тел. Тогда мы имеем

$$\frac{1}{2} \frac{M}{\pi d^2} = \frac{a^3}{8}$$

и отсюда можем вычислить a . Таким образом, для наших веществ при очень низкой температуре при помощи выше (стр. 56) приведенных данных вычисляем в 10^{-8} см величину a :

Тело	NCl	KCl	KBr	KJ
a	2,765	3,092	3,238	3,471
$r_1 + r_2$	2,259	2,630	2,716	2,749

Если бы соответственно очень малому сжатию твердых тел от охлаждения ниже, напр., 0°C мы предположим, что атомы металла и



Черт. 19.

галоида касаются между собою по ребрам куба, как это изображено на черт. 20 для верхней и для нижней половины куба отдельно, то было бы очевидно

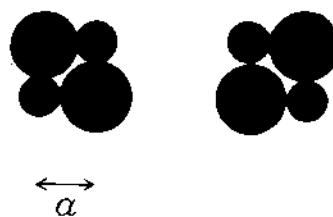
$$a = r_1 + r_2,$$

где r_1 и r_2 радиусы атомов металла и галоида. Мы узнаем позже те соображения, на основании которых в молекулах газов из двух каких-либо атомов радиус молекулы ϱ равен сумме $r_1 + r_2$ радиусов атомов. Поэтому из данных значений ϱ (стр. 56) вычисляем в 10^{-8} см ($r_1 = r_2$)

Газ	Cl	Br	J
r	0,835	0,921	0,954

зная радиусы атомов Na и K из таблицы стр. 56 мы можем вычислить и a по соответственных r_1 и r_2 . Такие суммы приведены выше в нижней строке таблицы под рядом значений a и мы видим, что числа обоих рядов отличаются друг от друга на 15—20 %, так что о

согласии чисел говорить трудно. Можно было бы думать, что мы имеем непосредственное, т. е., доказательство того, что атомы у рассматриваемых тел не находятся между собою в касании. Но тоже следовало бы ждать, что полученные суммы $r_1 + r_2$ совпадают со значением радиусов молекул NaCl и т. п., приведенными в таблице стр. 56. Оказывается,



Черт. 20.

однако, что и этого нет, и эти ϱ раза в полтора выходят меньшие, чем $r_1 + r_2$. Но наблюдения осмотического давления показывают, что NaCl и т. п. вещества в воде диссоциированы только на Na и Cl и что, стало быть, и в газообразном состоянии молекулы этих тел простые; с другой стороны есть данные, указывающие на то,

что Na и K в газообразном состоянии имеют двойные молекулы, т. е. что их формулы суть Na_2 , K_2 . Но в таком случае вычисляем

Газ	M	ϱ	r
Na_2	46	2,833	0,916
K_2	78,2	2,260	1,130

и по этим r , складывая их с радиусами атомов галоидов, находим ϱ , которых и сопоставляем со значениями ϱ (мы их обозначим теперь ϱ'), полученными непосредственно в таблице стр. 56

Газ	$\varrho = r_1 + r_2$	ϱ'
NaCl	1,741	1,529
KCl	1,965	1,709
KBr	2,051	1,789
KJ	2,084	1,919

Теперь числа сходятся между собою гораздо лучше, но все же разница их не случайна, ибо все время $\varrho > \varrho'$. Причина лежит в свойствах легких металлов K , Na , потому что такие же разницы получаются и для соединений галоидов с другими легкими металлами (Li , Rb), но у соединений тяжелых (Ag , Tl) металлов этого нет. Так, напр., для соединений таллия мы имеем, считая и здесь в молекуле металла два атома

Газ	M	d_0	ϱ
Tl_2	408,0	12,2	$1,660 \cdot 10^{-8}$
$TlCl$	239,5	7,02	1,671 ..
$TlBr$	283,9	7,54	1,717 ..
TlJ	330,9	7,07	1,857 ..

Таким образом, получаем для таллия

$$r_{Tl} = 0,830 \cdot 10^{-8}$$

и далее газ

<i>TlCl</i>	<i>TlBr</i>	<i>TlI</i>
1,671	1,717	1,857
1,665	1,751	1,784

при чем теперь согласие чисел прекрасное. И это согласие есть подтверждение числом и мерой излагаемых идей о строении вещества. Иное их подтверждение мы имеем в возможности осуществления, так сказать, усвященной модели атомного строения газов.

Английский патуралист *Brown* еще в 1727 г. заметил, что имющиеся передко в жидкостях частицы твердых веществ, более тяжелых, чем жидкость, не опускаются почему-то на дно, а держатся внутри жидкости, производя при этом хотя и мелкие (видные под микроскопом), но беспорядочные движения, и притом продолжающиеся неопределенно долго. Эти движения схематически представлены на черт. 21.

На это движение не влияет ни нагревание, ни освещение и т. п., но это явление долго оставалось таинственным и обращено было на него внимание, главным образом, под влиянием кинетической теории растворов (*Gouy*, 1884).

Когда тяжелое тело опущено в жидкость, то толчки, испытываемые им со стороны движущихся молекул, с одной стороны слишком слабы, с другой слишком многочисленны и равномерно распределены на всю поверхность, чтобы сообщить телу заметное смещение в какую-либо сторону. Тело, поэтому, подчиняется обычным законам движения тел в жидкости и падает на дно.

Однако, если размеры тела малы, хотя и велики сравнительно с размерами молекул, распределение толчков на всю поверхность тела уже не будет строго равномерным, и масса тела уже не будет столь велика, чтобы не смещаться под действием молекулярных ударов. Тогда такое микроскопическое тело не будет просто падать в жидкости, а придет от толчков молекул в движение, то туда, то сюда, описывая зигзагообразные пути: мы и получим как раз т. н. броуновское движение.

Но если так, то естественно сделать шаг и далее: эти движущиеся частицы являются как бы моделью молекул и их движения; в то



Черт. 21.

же время ведь это очень крупные, колоссальные молекулы растворенного (точнее взвешенного) вещества, и они должны двигаться по законам кинетической теории растворов.

Отсюда следствие: частицы и количественно должны обладать всеми свойствами газа, их давление должно быть осмотическим давлением, определяемым законом *Мариотта-Гэ-Люссака*, их средняя живая сила поступательного движения должна иметь обычное значение

$$\frac{1}{2} m w^2 = \phi T,$$

а их число в грамммолекуле вещества должно быть равно \mathfrak{N} .

Наконец, так как частицы подвержены действию тяжести, то и их распределение по высоте должно быть неравномерно и подчинено тому же закону, как и распределение, напр., молекул воздуха в атмосфере. Каков же этот закон?

Этот закон для воздуха изучен, он может быть и выведен; если в известных пределах над землей температуру можно считать постоянной и у земли давление p_0 , а на высоте h над нею оно p , то, когда h возрастает в n раз, отношение $\frac{p_0}{p}$ возрастает в $(\frac{p_0}{p})^n$ раз. Благодаря формуле кинетической теории

$$p = \frac{1}{3} N m w^2, \quad p_0 = \frac{1}{3} N_0 m w^2 = \frac{1}{3} \delta_0 w^2$$

при одной и той же температуре мы можем отношение давления заменить отношением чисел частиц в 1 куб. сант.

$$\frac{p}{p_0} = \frac{N}{N_0},$$

если h возрастет в n раз, то $\frac{N_0}{N}$ перейдет в $(\frac{N_0}{N})^n$: высота растет в арифметической пропорции, а $\frac{N}{N_0}$ убывает в геометрической. Точнее это соотношение дается формулой, в которую входит масса молекулы воздуха m и ϕ . Именно

$$\log \frac{p_0}{p} = \frac{\delta_0 g h}{p_0},$$

где δ_0 плотность воздуха у земли, а g ускорение тяжести (981). Отсюда получается, что на 1 м поднятия вверх давление воздуха, даваемое высотой столба ртути барометра, уменьшается на 0,1 мм. Так как далее

$$\frac{\delta_0}{p_0} = \frac{3}{m^2} = \frac{3 m}{2 \cdot \frac{1}{2} m w^2} = \frac{3 m}{2 \phi T},$$

то мы имеем

$$\frac{2}{3} \phi T \log \frac{N_0}{N} = m g h.$$

Если бы мы знали массу молекулы воздуха, мы бы нашли из этих формул ϕ ; точно также поэтому, мы знаем m у частиц, совершающих Броуновское движение; на них мы можем, значит, во-первых, проверить справедливость формулы, во-вторых, найти ϕ . И действительно *Перрен* (*J. Perrin*, 1909) под микроскопом считал непосредственно число частиц на разных высотах, приходящихся на единицу и ту же площадь. Частицы были частицами краски гуммигута и имели форму правильных шариков, размеры которых можно было смерить.

Для этого акварельную краску гуммигут (сухой млечный сок индокитайского дерева *Garcinia perella*) стирают с водой в непрозрачной интенсивно желтого цвета эмульсии, в которой микроскоп обнаруживает колоссальное множество совершенно шарообразных желтых зерен, различной величины. При помощи центрифугирования, отделения частей эмульсии и разбавления затем водой можно получить эмульсии «однородные», т. е. такие, у которых все шарики одной величины. В очень низком стеклянном сосуде, дно которого расчерчено на квадраты в $1/20$ мм стороны, вводится под микроскоп слой эмульсии в $1/10$ мм высотой и затем считают число шариков на определенной площади, на разных высотах от дна. Зная плотность эмульсии и чистого гуммигута, найдем массу m шарика, если под микроскопом смерим его радиус R .

Плотность гуммигута есть 1,21; кажущаяся плотность его в воде есть 0,21, а потому масса каждого шарика есть

$$m = 0,21 \cdot \frac{4\pi}{3} R^3.$$

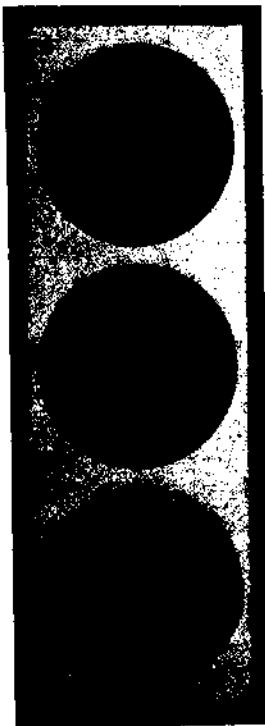
Подсчитывая число частиц в разных плоскостях, получают непосредственно отношение N_0/N , которое по формуле должно быть одно и то же в разных случаях, если h одно и то же. И действительно это на опыте подтвердилось. Так, напр., для шариков радиуса 0,00014 мм = $0,14\mu$ в четырех плоскостях, отстоящих одна от другой на $h = 25\mu$ оказалось

$$\frac{N_0}{N} \text{ равным } 1,18 : 1,16 : 1,26 : 1,16,$$

т. е. неизменным.

Таким образом, частицы распределены действительно как молекулы газа, с тою лишь разницей, что, напр., слой нашей атмосферы в 6 килом. соответствует здесь слою всего в 0,01 мм!

Черт. 22 дает фотографии видимого в микроскопе распределения шариков — зерен радиуса $0,29 \mu$ на четырех уровнях, отличающихся между собою на $h = 10 \mu$. Черт. 23 дает аналогичные фотографии для зерен $0,52 \mu$ радиусом на расстояниях плоскостей в $h = 6 \mu$; но теперь зерна не из гуммигута, а из мастики, дающей с водой молочно-белую



Черт. 22.



Черт. 23.

эмulsionю. Мастика — смола из надрезов коры дерева *Pistacia lentiscus*, на острове Хиосе.

Зная, таким образом, в разных случаях $\frac{N_0}{N}$, h , m , T , можно вычислить ϕ и по нему \mathfrak{N} . Так, напр., оказывается

$$\begin{array}{lll} R = 0,212 & \phi = 1,64 \cdot 10^{-16} & \mathfrak{N} = 7,3 \cdot 10^{21} \\ 0,29 & 2,04 & 6,1 \\ 0,45 & 1,74 & 7,1 \end{array}$$

а массы m шариков будут соответственно

$$0,83 \cdot 10^{-14}, \quad 3,1 \cdot 10^{-14}, \quad \text{и} \quad 8,0 \cdot 10^{-14},$$

тогда как Авогадрово и Пойнтингто числа как среднее из трех значений оказываются

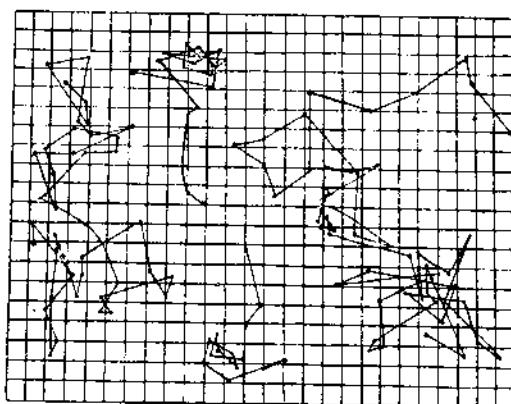
$$\mathfrak{N} = 6,84 \cdot 10^{23} \quad \text{и} \quad N_0 = 3,05 \cdot 10^{19},$$

словом частицы ведут себя совсем как молекулы газа, но с колоссальными молекулярными весами ($m\mathfrak{N}$), измеряемыми числами с десятью пятыми!

Оsmотическое давление, производимое молекулами-шариками, измеряется миллиардными долями атмосферы, и вся «атмосфера частиц», образуемая крупными частицами, имеет высоту всего

$$0,06 \text{ мкм!}$$

Но подтверждение кинетической теории в явлениях, наблюдавшихся у эмульсий, этим не ограничивается.



Черт. 24.

Эмульсии этого рода представляют собою, как уже сказано, как бы газ с очень крупными молекулами, но газ не в пустоте; молекулы воды столь малы, а осмотическое давление шариков тоже столь мало, и молекулы-шарики так далеки друг от друга, что столкновений между ними нет, а есть лишь точечки молекул воды о шар. Поэтому и движение шаров должно носить характер обычного молекулярного движения, т. е. подчиненного законам случайных явлений. И действительно, если замечать через равные промежутки времени (напр. 30 сек.) положение какой-нибудь молекулы-шара и отмечать эти положения на бумаге, при помощи рисовального прибора, надетого на микроскоп, перемещения эти, изображаемые линиями, соединяющими отмеченные точки, должны иметь форму зигзагов, подобных изображенным на черт. 9.

Три таких зигзага изображены на черт. 24.

При чем надо иметь в виду, что за 30 сек., соответствующих одной прямой зигзага, шарик успевает еще много раз проделать подобные же зигзаги.

Далее на наши шарики действует тяжесть, когда они в воде; если же растворить в воде какое-нибудь индифферентное по отношению к шарикам вещество (напр. сахар), то можно подобрать плотность так, чтобы она была одинакова с плотностью шариков, и тогда шарики будут свободны от действия тяжести. С другой стороны, если в формуле *Максвелла*

$$\mu = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{u^2}{u_0^2}} \frac{x}{u_0}$$

для числа частиц со скоростью u по данному направлению, помножить u_1 , u_0 , x на время движения t , то

$$ut = \xi, \quad u_0 t = \xi_0, \quad xt = y$$

будут смещения шариков за время t и теперь

$$\mu = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\xi^2}{\xi_0^2}} \frac{y}{\xi_0};$$

тогда мы можем отсюда вычислить μ для величин ξ лежащих между

$$\frac{\xi - y}{2} \leq \mu \leq \frac{\xi + y}{2}$$

и при том и для тех случаев, когда y не крайне мало сравнительно с ξ . Прилагаемая таблица дает подобные μ , вычисленные и полученные непосредственным подсчетом

ξ между	μ наблюд.	μ вычисл.	μ наблюд.	μ вычисл.
0 и $1,7 \mu$	38	48	48	44
$1,7$ — $3,4$	44	43	38	40
$3,4$ — $5,1$	33	40	36	25
$5,1$ — $6,8$	33	30	29	28
$6,8$ — $8,5$	35	23	16	21
$8,5$ — $10,2$	11	16	15	15
$10,2$ — $11,9$	14	11	8	10
$11,9$ — $13,6$	6	6	7	5
$13,6$ — $15,3$	5	4	4	4
$15,3$ — $17,0$	2	2	4	2

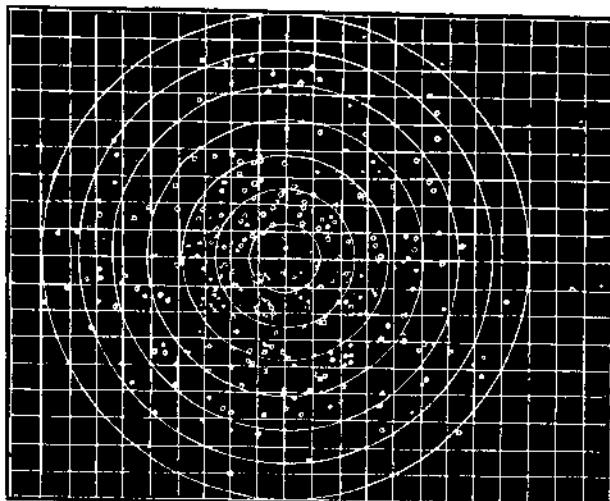
Мы видим, как и надо было ждать, что наибольшее число частиц имеют очень малое движение, благодаря тому, что мы фиксировали направление движения, а оно по направлениям распределено безразлично.

Далее в 365 случаях наблюдались в горизонтальной плоскости зигзаги одного зерна мастики и параллельно себе эти зигзаги наносились на бумагу, так что начало всех зигзагов совмещалось с одной точкой, а концы зигзагов отмечались. Получилась картина, даваемая черт. 25. В этом случае, если r есть расстояние какой-нибудь точки чертежа от центра, а ρ^2 есть среднее всех r^2 , число точек n из общего числа $N=365$, у которых r лежит между

$$r_1 \leq r \leq r_2$$

дастся простым выражением

$$n = N \left(e^{-\frac{r_1^2}{\rho^2}} - e^{-\frac{r_2^2}{\rho^2}} \right), \quad r_1 < r_2$$



Черт. 25.

В данном случае оказалось

$$\rho = 7,16 \mu$$

и таблица снова показывает прекрасное согласие наблюдений с подсчетом.

Эти замечательные опыты выполнены с самыми разнообразными зернами, и очень малыми, о которых была речь выше, и с зернами, которых радиус доходил до 5.75μ , так что масса зерен изменялась в отношении

$$1 : 60000$$

и все результаты согласно привели к одному.

Перрен из всех своих наблюдений вывел

$$N_0 = 3,15 \cdot 10^{19},$$

а ниже следующая таблица дает 12 определений N_0 различными способами, только косвенно стоящими в связи с излагаемой теорией: тут есть и кинетические явления, и явления лучеиспускания, и рассеяние света и, наконец, электрические явления, тоже весьма разнообразные.

v_1	v_2	н набл.	н выч.
0	2	24	27
2	4	76	71
4	6	90	84
6	8	67	76
8	10	45	54
10	12	34	30
12	14	20	14
14	16	4	5
16		5	4

Мы видим из этой таблицы, что действительно величина N очень близко оказывается во всех случаях одной и той же и ее нормальная величина лежит около

$$N_0 = 2,7 \cdot 10^{19}$$

с разницей, быть может меньшей, чем $0,1 \cdot 10^{19}$.

Наблюдатели	Год	N_0
Jäger	1891	$2,10 \cdot 10^{19}$
Planck	1900	2,76
Lord Kelvin	1902	2,47
Einstein	1906	1,90
Lattey	1909	2,77
Perrin	1909	3,15
Regener	1909	2,70
Reingann и Rapedenecker	1909	2,77
Rutherford и Geiger	1909	2,78
" "	1909	2,87
Millikan и Fleischer	1911	2,64
Regener	1911	2,64

Эта таблица результат работы науки в течение 20 лет; а между тем всего на всего 30 лет ранее знаменитый немецкий химик *Кекулé* (*Kekulé*) совершенно убежденно говорил, что „die Atome weder gemessen, noch gewogen werden könnten“ . . .*

* Атомы не могли бы быть ни измерены, ни извесчены.

VI. Молекулярный мир, как хаос.

Sine experientia nihil sufficitur potest*).

Roger Bacon.

Мы получили объяснение того, что носит имя теплоты: это энергия потенциальная — молекулярных и атомных сил и энергия молекулярного и атомного движений, каково бы это движение ни было, поступательное, вращательное или может быть колебательное (у атомов). В этом состоянии основание т. н. механической теории теплоты, первым законом которой является эквивалентность тепла и энергии, эквивалентность, а не тождество, потому что теплоту и энергию измеряют в разных единицах, первую в калориях (теплота, нужная для нагревания 1 гр. воды на 1° С) — вторую в единицах работы, напр. килограммометрах (работа поднятия веса 1 kgm на 1 м высоты). Поэтому E kgm энергии может дать Q кал. тепла, и отношение $E:Q$ и наз. механической эквивалентностью тепла (J). Это отношение определено бесчисленное множество раз и дает число

на 1 калорию $J = 0,427$ килограммометров = $42 \cdot 10^6$ эргов **,) где эрг более мелкая единица энергии, работа $\frac{1}{981}$ gm веса на 1 сант. пути.

Деля поэтому энергию E тела на это число, мы получим выражение для количества Q тепла в теле, т. е.

$$Q = E/J.$$

Пусть теперь у нас одноатомный газ; его молекулы суть атомы, по нашему условию, шары. При столкновениях шары, не имевшие вращения, вообще его получить не могут. Значит естественно допустить, по крайней мере на первых порах, что наши атомы вращения тоже не имеют, и их энергия, т. е. теплота, вся только в поступательном движении. Но мы напали у газов для слагающих скоростей по трем различным направлениям; равенство суммы квадратов их

$$u_1^2 + u_2^2 + \dots + v_1^2 + v_2^2 + \dots = w_1^2 + w_2^2 + \dots$$

*) Без опыта ничего не может быть достаточно познано.

**) Точное число $41,85 \cdot 10^6$.

или, что то же, равенство

$$\frac{1}{2}m(u_1^2 + u_2^2 + \dots) = \frac{1}{2}m(v_1^2 + v_2^2 + \dots) = \frac{1}{2}m(w_1^2 + w_2^2 + \dots),$$

а это есть равенство энергий движений по всем трем направлениям, так что вся энергия K распределена поровну между тремя направлениями движения.

Но ведь

$$k = \mathfrak{N} \cdot \frac{1}{2}mw^2 = \mathfrak{N} \cdot \phi \cdot T,$$

если у нас граммолекулы газа и $\frac{K}{J} = Q$ есть теплота в газе. Следовательно, последняя есть

$$Q = \frac{1}{g} \mathfrak{N} \cdot \phi \cdot T.$$

Множитель $\mathfrak{N}\phi$, как мы знаем, есть универсальное число и оно нам известно из уравнения *Мариотта-Бойля-Гэ-Люссака*, именно вычисление дает

$$\frac{1}{g} \mathfrak{N}\phi = 3 \text{ cal.}$$

С другой стороны количество тепла, нагревающее один грамм вещества на 1° наз. его удельной теплотой (C), при чем надо различать нагревание при неизменном об'еме (C_v) и неизменном давлении (C_p), т. ч. величины C_p , C_v различны. При последнем нагревании тело расширяется, т. е. совершает работу преодоления внешнего давления и сверх того работу преодоления внутримолекулярных и межмолекулярных сил; поэтому всегда

$$C_p > C_v,$$

хотя у твердых и жидких тел их разница ничтожна, соответственно малому расширению этих тел от нагревания. Таким образом, наше Q относится к нагреванию при постоянном об'еме, и для такого нагревания граммолекулы газа надо тепла на каждый градус

$$MC_v.$$

Мы имеем поэтому

$$Q = MC_v T, \quad MC_v = 3 \text{ cal.}$$

и стало быть независимо от температуры. И действительно, напр. для одноатомного аргона MC_r неизменно между 0 и 2500°С и есть

$$MC_r = 0,074 \cdot 39,88 = 2,952,$$

и для He получается 3,06.

У газов, которые мы называли идеальными, молекулярных сил нет; значит, если такой газ нагревается при постоянном давлении, сжатый давлением неизменного груза на поршень, и мы пренебрежем его объемом при абсолютном нуле, то мы можем сказать, что расширяясь газ оказывал на поршень все время силу

$$pS,$$

где S площадь поршня, и переместив поршень на высоту h , так что работа расширения есть

$$pSh = \mu v,$$

ибо $Sh = v$ есть об'ем газа в цилиндре после нагревания от O до T . По закону сохранения энергии эта работа есть мера разницы нагревания $MC_p T$ при постоянном давлении и $MC_r T$ — при постоянном об'еме, т. е.

$$p_c = JM(C_p - C_r) T,$$

т. е.

$$JM(C_p - C_r) T = HT$$

$$M(C_p - C_r) = \frac{H}{J} = 2 \text{ cal.}$$

Опять у нас получилось универсальное число, но теперь для всех газов, сколько бы атомов не было в молекуле и число для разности теплот.

Так, имеем, напр.,

Газ	M	C_p	γ	$M(C_p - C_r)$
H_2	2	3,41	1,41	2,0
NH_3	17	0,51	1,30	2,0
Воздух	28,9	0,238	1,41	2,0
J_2	253,7	0,034	1,30	2,0
Hg	200	0,0245	1,67	1,96
H_2O	13	0,43	1,30	1,99
CO_2	44	0,202	1,30	2,05

и т. д. Уклонения велики там, где газы являются не идеальными. Из этого замечательного соотношения не следует однако, что в отдельности

$$MC_p \quad \text{или} \quad MC_r$$

одинаковы для всех газов, ибо, вводя вместо C_v величину $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$, имеем

$$MC_p = \frac{2\gamma}{\gamma-1}, \quad MC_v = \frac{2}{\gamma-1},$$

а γ как показывает таблица у разных газов различно.

Далее, если N есть число молекул в грамммолекуле газа, то живая сила поступательного движения всех молекул есть

$$Ew = \phi T N;$$

но мы нашли

$$\phi N = \frac{3}{2} H, \quad H = JM(C_p - C_v);$$

поэтому

$$Ew = \frac{3}{2} JM(C_p - C_v) T;$$

вся же энергия газа, измеряемая теплом, нужным для нагревания M_{gr} от 0 до T при постоянном объеме, есть

$$E = JMC_v T.$$

Делая выражения эти друг на друга, имеем

$$\frac{Ew}{E} = \frac{3}{2} \left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) = \frac{3}{2} (\gamma - 1).$$

Это значит: для всякого данного газа отношение энергии поступательного движения и полной есть величина неизменная, т. е. вся теплота газа измеряется кинетической энергией поступательного движения молекул.

Наш подсчет показывает, что энергия или теплота одноатомного газа, благодаря равенству энергии по трем направлениям, распределена так сказать на 3 разных вида энергии поровну по 1 cal. на каждый вид, а затем и поровну в среднем на каждую молекулу. Говорят в данном случае, что молекулы имеют 3 степени свободы. Если молекулы имеют вращательное движение, как целое, и вращение возможно около произвольной оси, то его можно, как и прямолинейное движение, разложить на три вращения около трех взаимно перпендикулярных осей, и такие 3 вращения дадут еще 3 степени свободы, три вида энергии; точно также в случае колебательного движения по определенному направлению ему соответствует два вида энергии (кинетическая и потенциальная), т. е. две степени свободы, а при возможности колебания по любому направлению, которое тоже можно

разложить на 3 взаимно перпендикулярных колебания, мы получим 6 видов энергии, 6 степеней свободы.

Справивается теперь, как же распределяется энергия молекул газа по этим видам энергии или степеням свободы в общем случае многоатомного газа? A priori мы этого не знаем. Сделаем самое простое допущение, совпадающее с тем, что мы нашли у одноатомных газов: что это распределение равномерно. Тогда у этих газов энергия их поступательного движения E может быть написана в виде

$$E_{\text{ст}} = \frac{3}{2} HT,$$

мы можем сказать, что на одну степень свободы приходится энергии в грамммолекуле

$$\frac{1}{2} HT.$$

Нусть вообще молекула имеет q степеней свободы; полная энергия, распределившись поровну (в среднем) на все эти степени, будет

$$E = \frac{q}{2} HT,$$

а, для подобченные выражения, имеем

$$\frac{E_{\text{ст}}}{E} = \frac{3}{q},$$

но раньше мы нашли

$$\frac{E_{\text{ст}}}{E} = \frac{3}{2} (\gamma - 1),$$

следовательно

$$\frac{3}{q} = \frac{3}{2} (\gamma - 1), \quad \gamma - 1 + \frac{2}{q}.$$

Это замечательное соотношение показывает, что величина γ определяется просто числом степеней свободы.

Наименьшим это число у молекул газа может быть три: это будет, когда энергия молекулы газа может быть обусловлена только поступательным движением. Это возможно лишь у одноатомных газов, и полученное согласие с опытом для них (Af , He) показывает, что вращательного движения у них действительно нет: иначе число степеней было бы больше трех.

Поэтому у одноатомных газов должно быть

$$q = 3, \quad \gamma - 1 + \frac{2}{3} = 1,667.$$

И действительно, у одноатомных газов, как пары ртути (при высокой температуре), аргон и др., γ как раз таково!

У двухатомных молекул (H_2 , O_2 , N_2 и др.), если атомы соединены крепко, всего пять степеней свободы: три — поступательного движения и две, обусловленные вращением молекулы около двух осей. Вращение около оси симметрии неустойчиво. Тогда должно быть

$$q = 5, \quad \gamma = 1 + \frac{2}{5} = 1,40,$$

что мы и видим действительно в таблице. Если же два атома друг относительно друга подвижны, прибавятся еще две степени свободы (колебательное движение) и будет

$$q = 7, \quad \gamma = 1 + \frac{2}{7} = 1,29$$

и т. д.

Но мы можем идти и далее. У твердых тел молекулы должны быть очень сближены между собою, так что поступательное движение молекул почти невозможно; но зато эту роль тогда будут выполнять атомы путем их колебательного движения; эти их пути будут представлять те зигзаги, которые схематически изображены на черт. 9. И такое представление согласно с результатами опытов *Брэггов*, о которых была выше речь. А так как каждый атом может, очевидно, колебаться по всем возможным направлениям (зигзагообразное движение), то у такого атома будет 6 степеней свободы (три направления, по две степени для каждого). Пусть в молекуле тела n атомов, все одинаково свободны; тогда молекула имеет очевидно

6n

степеней свободы.

Но при смешении двух тел в любом агрегатном состоянии также не меняется их температура, если она была до смешения одинакова, как она не меняется и при смешении двух газов.

Это уже дало нам право распространять соотношение

$$\frac{1}{2} m \omega^2 = \phi T$$

на любое тело: тогда и у любого тела на всякую степень свободы следует приписать граммолекуле количество

$$\frac{1}{2} HT$$

энергии; стало быть, и MgT твердого тела, имея энергию

$$E = J M C_v T,$$

имеют ее в виде

$$E = \frac{q}{2} n HT,$$

если q число степеней свободы у атома.

Отсюда следует

$$JMC_v = \frac{q}{2} n H,$$

или вводя вместо $\frac{H}{J}$ его величину (2 cal), получаем (при $q = 6$)

$$MC_v = qn = 6n.$$

У твердых тел C_v почти не отличается от C_p : далее

$$\frac{M}{n} = a$$

есть средний атомный вес тела. Итак, у всех твердых тел должно быть

$$aC_p = 6 \text{ cal}.$$

Этот закон был открыт эмпирически и носит имя закона *Дюлонна* и *Ити* (*Dulong, Petit*, 1818). Он был подтвержден сперва на химических элементах, а потом распространен *Нейманном* (*E. Neumann*, 1865) на тела сложные.

Вот значения aC_p для некоторых простых тел:

<i>Al</i>	5,79	<i>J</i>	6,84	<i>Mg</i>	6,12
<i>Br</i>	6,72	<i>Cd</i>	6,11	<i>Cu</i>	5,91
<i>Bi</i>	6,42	<i>K</i>	6,48	<i>As</i>	6,10
<i>Fe</i>	6,36	<i>Ca</i>	6,25	<i>Ag</i>	6,13

и aC_p для сложных:

<i>MgO</i>	4,96	<i>FeO</i>	5,45	<i>HO</i> (жидк.)	6,00	<i>KSO</i>	4,73
<i>MnO</i>	5,57	<i>BiO</i>	5,62	<i>ZnCl</i>	6,20	<i>AgNO</i>	6,10
<i>NiO</i>	5,63	<i>AsO</i>	5,06	<i>HgCl</i>	6,13	<i>NaNO</i>	5,90

Только у немногих тел, напр., у льда или у алмаза (C_v) закон не соблюдается при низких температурах ($aC_p = 2,78$ и $aC_p = 1,35$), но при высоких и для алмаза получается

$$5,50.$$

Вообще, уклонения от этого замечательного закона объясняются изменчивостью C_p и C_v с температурой, долго остававшейся неизвестной, но недавно напечатанное себе объяснение при помощи явлений из совсем иной области. Но об этом речь будет ниже.

К жидкостям, вообще, закон не применим, ибо здесь движение молекул и не столь свободно, как у газа, и не столь стеснено, как у твердых тел, да и кроме колебательного движения здесь возможно и движение вращательное, так что степень свободы иногда более 6 на атом.

У шариков *Перрена* тоже в микроскоп видно кроме поступательного и вращательное движение (у крупных шариков $R=6,5\mu$) и это движение можно исследовать. Оказалось и здесь, что в среднем (из подсчета для многих шариков) энергия этого движения и движения поступательного равны между собою!

Надо опять только иметь в виду, что энергия распределена равномерно в известном условном смысле. «Она распределена между членами молекулярий общиной так, что определенными долями общего достояния владеет всегда определенное число индивидов». Но к этому закону присоединяется еще существенный признак хаотичности, «как идеальная демократическая черта: определенная доля богатств (т. е. энергии) не приурочена к определенному индивиду, а переходит от одного к другому. Таким образом, данная молекула в одно время является совершенно пеимущей (она в покое), затем становится нищей: далее владеет средним достатком, наконец — богатством, даже чрезмерным, переходя притом без всякой последовательности из одного из этих состояний в другое. Ни одна молекула не имеет преимущества перед другой: ее участь жестока в смысле полного господства случайности, но зато для всех одинакова. Эта демократичность молекулярного быта и называется равномерным распределением энергии между ними» (*Н. А. Умов*).

Но возникает вопрос, отчего же создается такое распределение? Представим себе, что количество энергии E мы распределили на отдельные молекулы некоторым вполне произвольным образом, при чем мы распределили и эти молекулы в данном объеме произвольно.

Будет наш газ находиться в устойчивом состоянии, или нет? Иными словами, будут действительно всюду у газа в среднем одно и то же давление и одна и та же температура, соответствующие наблюдаемым свойствам газа?

Нетрудно видеть, что ответ на этот вопрос должен быть отрицательным, ибо устойчивое состояние газа имеет место лишь в том случае, когда молекулы распределены в объеме в среднем равномерно, когда величины скоростей распределены по молекулам соответственно закону *Максвелла*, направления скоростей безразличны и т. д.

Следовательно, в силу столкновений молекулы нашего газа будут обмениваться скоростями и изменять свои скорости при ударах до тех пор, пока не установится нужное распределение скоростей, и на пути

такого перехода из данного в конечное состояние газ находится последовательно в ряде состояний, очевидно, отличных друг от друга.

Но такой переход из начального состояния в конечное произошел потому, что заданное нами состояние газа было неустойчиво, а конечное — устойчиво, и газ, очевидно, переходил последовательно от состояний более неустойчивых к состояниям менее неустойчивым.

Эти соображения можно применить и к любому состоянию любого вещества, т. е. ко всякому процессу молекулярного характера: всякий молекулярный процесс должен протекать сам по себе так, что система переходит последовательно все к менее и менее неустойчивым состояниям, стремясь к конечному — устойчивому.

По легко догадаться, что в молекулярных явлениях, где случайность играет такую важную роль, неустойчивы те состояния, которые мало вероятны, и тем более неустойчивы, чем менее они вероятны.

Поясним это опять примером газа. Вследствие молекулярного движения, и движения беспорядочного, несомненно может в некоторое мгновение случиться, что, напр., все молекулы данного объема как раз занимают только половину его, а другая половина пустая. В какой мере, однако, это вероятно?

Ответ на этот вопрос требует определения, что такое вероятность какого-либо события. Это отношение числа шансов (случаиностей, статочностей), благоприятных данному событию, ко всему числу возможных для события шансов.

Поэтому вероятность выпуть, напр., из колоды в 52 карты наудачу туза бубен определяется так: туз бубен дает один единственный благоприятный шанс, а вынуть мы можем любую из 52 карт, т. е. всех шансов у нас 52. Стало быть искомая вероятность есть

$$\frac{1}{52} :$$

вероятность же вынуть, напр., просто красную карту или одного из королей будет соответственно

$$\frac{26}{52} \quad \text{и} \quad \frac{4}{52},$$

ибо красных карт у нас 26, королей 4 и т. д.

Это — вероятность одиночного или простого события. Если опыт с выниманием наудачу карты повторен достаточно большое число раз, окажется, как об этом уже была речь выше, что, напр., из 1040 вынутых карт будет около 20 тузов ($\frac{20}{1040} = \frac{1}{52}$), около 520 красных

карт $\left(\frac{520}{1040} = \frac{26}{52}\right)$, около 80 королей $\left(\frac{80}{1040} = \frac{4}{52}\right)$ и т. д. и эти числа «около» тем менее будут отличаться от 20, 520, 80, чем более число всех вынутых карт.

Если спросим себя, а какова вероятность P двух независимых между собой одновременных событий, для каждого из которых в отдельности вероятности суть P_1 и P_2 , то ответ прост:

$$P = P_1 \cdot P_2,$$

Действительно, пусть у нас две колоды карт, и мы вынимаем по одной карте из каждой колоды: вероятность вынуть, напр., одного из королей первой колоды есть

$$P_1 = \frac{4}{52},$$

а вероятность вынуть красную карту из второй колоды есть

$$P_2 = \frac{26}{52}.$$

Вероятность же P того, что одновременно мы вынем и короля, и красную карту, определяется так: каждый из четырех королей первой колоды может совпасть с любой из 26 красных карт второй. Стало быть, всех благоприятных для совпадения шансов у нас

$$4 \cdot 26;$$

с другой стороны любая карта одной колоды может совпасть с любой же картой — другой, т. е. всего шансов у нас

$$52 \cdot 52.$$

Итак, искомая вероятность есть

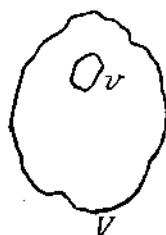
$$P = \frac{4 \cdot 26}{52 \cdot 52} = P_1 \cdot P_2.$$

В случае любого числа событий (независимость одного от другого) вероятность их одновременного наступления есть

$$P = P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \dots$$

Пусть теперь имеем газ в некотором объеме v (черт. 26).

Обратим внимание на «каких-либо определенных» молекул и спросим себя, какова вероятность, что эти n молекул в данный момент времени находятся в объеме v , взятом внутри V .



Черт. 26.

Пренебрегая размерами молекул, мы можем сказать, что какая-нибудь данная молекула может совпасть с любой точкой в объеме V , так что число всех возможных положений молекулы в этом объеме равно числу точек объема, т. е. пропорционально V и есть, напр.,

$$kV;$$

подобным же образом, число благоприятных для нас положений молекулы в объеме v будет

$$kv;$$

значит, вероятность того, что одна молекула (данная), находится именно в v есть

$$\frac{kv}{kV} = \frac{v}{V},$$

а вероятность того, что не одна, а n молекул лежат в v будет

$$P = \frac{v}{V} \cdot \frac{v}{V} \cdots = \left(\frac{v}{V} \right)^n.$$

Мы видим отсюда: чем менее объем v и чем более молекул мы хотим найти в ней, тем это невероятнее, и вероятность, чтобы N молекул объема V очутились все сразу лишь в объеме

$$v = \frac{1}{2} V,$$

будет равна

$$\left(\frac{1}{2} \right)^N.$$

У газов при 0°C и 760 мм, как мы видели, для куб. сант.

$$N = 2,76 \cdot 10^{19};$$

таким образом, искомая вероятность оказывается равной

$$\left(\frac{1}{2} \right)^{2,76 \cdot 10^{19}} = \frac{1}{2,76 \cdot 10^{19}}.$$

Состояние, нас интересующее, до чрезвычайности мало вероятно и столь же неустойчиво.

Если поэтому мы сумеем характеризовать чем-либо, т. е. какой-либо доступной опыту и измерению величиной, неустойчивость состояния системы, мы даже получим возможность судить о направлении процессов в природе и находить условия теплового равновесия системы.

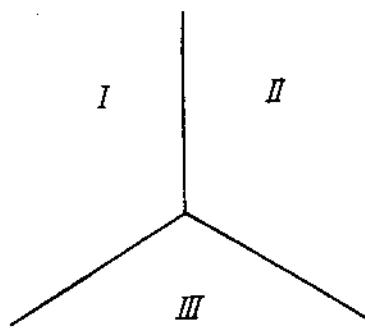
Таким образом, неустойчивость состояния вещества при данной, неизменной его энергии измеряется вероятностью этого состояния, а потому все процессы в природе протекают сами по себе так,

что тела переходят от менее вероятных состояний к более вероятным, т. е. при этом вероятность возрастает. Устойчивое состояние будет, таким образом, при максимуме вероятности, соответствующей данным условиям.

Как же найти эту вероятность?

Представим себе, что в игре вроде рулетки, бросают пять шариков на доску, разделенную на три равные поле (черт. 27).

Спросим себя, сколькими различными способами могут упасть наши шарики на поля, при чем поля для нас безразличны. Очевидно, распределений пяти шариков по трем полям всего 5, именно



Черт. 27.

5	0	0	а число способов v есть	1
4	1	0		5
3	2	0		10
3	1	1		20
2	2	1		30.

Очевидно далес, что первое распределение может быть осуществлено всего единственным способом, но уже второе — пятью, ибо оставаться одним может каждый

из 5 шариков; следующее распределение осуществимо 10 способами, четвертое — двадцатью *), а последнее тридцатью.

Таким образом, при очень большом числе бросаний шариков на наши поля последнее распределение будет случаться в 30 раз чаще, чем первое, и в полтора раза чаще, чем четвертое. Последнее распределение будет наиболее вероятным, так сказать, наиболее устойчивым.

А так как у нас всего различных распределений 66, то

$$\frac{30}{66}$$

и будет математической вероятностью последнего распределения.

Теперь легко сообразить, как выразится эта вероятность и в том случае, когда у нас вообще N шариков и n полей.

*) Перенумеровав шарики цифрами I, II . . . V имеем следующие комбинации при выборе 3-х шариков из 5:

I	I	I	I	I	I	I	II	II	II	II	III
II	II	II	III	III	IV	IV	III	III	IV	IV	IV
III	IV	V	IV	V	V	IV	V	V	V	V	V

(остающиеся от каждой комбинации два шарика могут быть взяты двумя способами (напр. IV, V и V и IV в первой группе); поэтому число всех комбинаций и будет 20).

Пусть при каком-либо распределении на полях

$$1 \quad 2 \quad 3 \dots n$$

входится шариков:

$$N_1 \quad N_2 \quad N_3 \dots N_n,$$

причем, конечно,

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N.$$

Очевидно, N_1 шариков можно выбрать из их общего числа N столькими способами, сколько можно составить сочетаний из N элементов по N_1 т. е. числом

$$\frac{N(N-1)\dots(N-N_1+1)}{1\cdot 2\dots N_1}$$

способов (так, напр., в вышеприведенном случае $N=5$, $N_1=3$ число способов есть $\frac{5\cdot 4\cdot 3}{1\cdot 2\cdot 3}=10$, как это мы и нашли простым подсчетом всех этих способов), но когда мы выделили из N шариков группу N_1 , у нас осталось всего $N-N_1$ шариков и из них группу в N_2 шариков можно составить числом

$$\frac{(N-N_1)(N-N_1-1)\dots(N-N_1-N_2+1)}{1\cdot 2\dots N_2}$$

способов (в нашем примере $N-N_1=2$, $N_2=1$, число способов будет $2\cdot 1=2$). А так как каждая группа в N шариков, может совпасть с каждой же группой в N_2 шариков, то число способов, какими можно одновременно составить из N шариков группы N_1 и N_2 представится, очевидно, произведением

$$\frac{N(N-1)\dots(N-N_1+1)}{1\cdot 2\dots N_1} \cdot \frac{(N-N_1)(N-N_1-1)\dots(N-N_1-N_2+1)}{1\cdot 2\dots N_2}$$

что дает

$$\frac{N_1(N-1)\dots(N-N_1-N_2+1)}{1\cdot 2\dots N_1\cdot 1\dots N_2}.$$

Принимая теперь во внимание следующие группы в N_3 и т. д. шариков, мы получим число способов, какими из N шариков можно составить данное распределение их по n полям (в нашем примере распределение 3, 1, 1)

$$\gamma = \frac{N(N-1)\dots(N-N_1-N_2-\dots-N_n+1)}{1\cdot 2\dots N_1\cdot 1\cdot 2\dots N_2\dots 1\cdot 2\dots N_n} = \\ \frac{N(N-1)\dots 3\cdot 2\cdot 1}{1\cdot 2\dots N_1\cdot 1\cdot 2\dots N_2\dots 1\cdot 2\dots N_n}.$$

или сокращенно, если $1 \cdot 2 \cdots N$ обозначить $N!$,

$$r = \frac{N!}{N_1! \cdots N_n!},$$

при чем если какое-либо $N_i! = 0$, то надо принять, что $N_i! = 0! = 1$.

Теперь очевидно: если N и n очень большие числа, то самое большое r мы получим для случая, когда все N_1, N_2, \dots равны между собой, т. е. когда шарики распределены по полям равномерно*).

Если N делится на n — это распределение будет осуществлено вполне, если не делится — лишь приблизительно, и немногие поля будут содержать число шариков, отличное от того, которое содержит большинство полей.

Отсюда вот какое важное следствие. При очень большом N и n и очень большом числе бросаний равномерное (вполне или почти) распределение шариков по полям будет встречаться в громадное число раз чаще, чем какое-либо иное. Если поэтому мы вообразим себе, что бросает шарики какое-либо нам неведомое и невидимое одухотворенное существо, а мы время от времени взглядываем то на ту, то на другую случайную группу полей, то всякий раз, когда наблюдаемые поля будут заняты шариками, мы увидим распределение их равномерным, и нам придется производить наблюдения долго, очень долго. — практически неосуществимо долго, чтобы случайно начать как раз на поля с неизвестным числом шариков. Поэтому в результате таких наблюдений мы бы пришли к заключению статистического характера: раз шарики на доске, они распределены равномерно — это, так сказать, их устойчивое состояние.

И если v_0 есть общее число всех возможных распределений N шариков по n полям, то вероятность данного распределения

$$N_1, N_2, N_3, \dots, N_n$$

будет

$$W = \frac{v}{v_0}$$

и для равномерного распределения эта величина есть максимум.

*). Напр. при 25 шариках и 5 полях будет всего одно распределение при $N_1 = 25, N_2 = N_3 = \dots = N_5 = 0$; при $N_1 = 24, N_2 = 1, N_3 = N_4 = N_5 = 0$ число распределений очевидно 25; при $N_1 = 21, N_2 = N_3 = N_4 = N_5 = 1$ оно будет 303 600, а для случая равномерного распределения число способов дается числом, у которого первые цифры 6234, а затем идет еще 10 цифр!

Теперь от шариков мы можем перейти и к любой системе хаотического характера (газ, твердое тело), состоящей из N элементов (молекул, атомов). Пусть в такой системе группы

$$N_1, N_2 \dots N_n$$

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N$$

элементов имеют энергию элементов очень мало отличные от

$$E_1, E_2, \dots E_n.$$

Вероятность такого распределения вычисляется так же, как мы ее вычисляли для шариков, и результат будет тот же: в хаотической системе энергия в среднем распределена по степеням свободы и элементам равномерно. В то же время нам теперь ясно, что все явления в хаотической системе представляются нам, при нашем статистическом способе наблюдения, совсем иначе, чем они протекают в действительности. Для нас, которым доступны наблюдения лишь части хаоса, содержащие очень много элементов, явления природы протекают так, что состояния тел меняются сами по себе, переходя от неустойчивости к устойчивости, т. е. эти процессы свободно текут лишь в определенном направлении; так развивается тепло от трения, падает камень с горы, но напр., „не течет река обратно“; или так же стираются от трения части наших машин, переходит теплота от горячего тела к холодному — все это свободные процессы природы.

В них, как и во всех явлениях, энергия не теряется и не приобретается, но меняет лишь свою форму, свой вид. Но разные виды энергии для нас неодинаково полезны, неодинаково ценные, потому что мы их не в одинаковой степени можем утилизировать для совершения механической работы. Это обстоятельство стоит в связи с тем, что все процессы в природе, строго говоря, необратимы, т. е. не могут быть по нашему произволу выполнены и в одном, и в прямо противоположном направлениях при прочих равных условиях.

Напр., мы сжимаем быстро газ и тем его нагреваем; очевидно, расширяя газ в тех же пределах, мы его охладим. Повидимому, этот процесс обратим, однако, на самом деле, это один из процессов, лишь почти обратимых, ибо, как бы мы ни осуществляли такое сжатие и расширение газа, будет, напр., стираться и нагреваться поршень и т. п. Энергия, затраченная на сжатие, не восстановится целиком при расширении газа; ее часть, хотя и малая, уйдет непроизводительно для нас: мы ее собрать не можем, она растрата, рассеяна, хотя закон сохранения энергии и не нарушен. Чем менее это рассеяние энергии, тем совершеннее обратимость процесса, и, с этой точки зрения, смешение горячей воды с холодной есть пример процесса совершение необра-

тимого; из полученной смеси некоторой средней температуры, без затраты работы, мы не можем получить прежнее количество горячей воды. Здесь энергия рассеялась не только потому, что нагрелись стекки сосуда и т. п.; энергия рассеялась, обесценилась для нас потому еще, что теплота высокой температуры превратилась в теплоту низкой. 1000 калорий тепла при 100°C и 1000 калорий при 0° — это те же 423 килограммометра энергии; закон эквивалентности теплоты и энергии, так называемый первый закон механической теории тепла, не делает никакого различия между этими количествами теплоты: в выражении этого закона о температуре речи нет. Однако, теплота при 100°C и теплота при 0°C не одно и то же, и в установлении этого положения заключается одно из великих открытий XIX века, называемое вторым законом механической теории тепла. Этот второй закон не менее важен, чем первый.

Именно, он указывает направление, в котором протекают процессы природы.

В чем же различие между двумя равными количествами теплоты неодинаковой температуры? В неодинаковой возможности их утилизировать для получения механической работы.

В самом деле, ничего нет легче, как превратить механическую работу в теплоту, это один из свободных процессов природы (трение, напр., удар и т. п.). Но к началу XIX века уже в течение двух веков (с 1695 г. *Папэн, Papin*) люди умели делать и обратные превращения из теплоты получать механическую работу: на этом основании все наши паровые, газовые и т. д. машины, в которые теплота пара или газа, заставляя эти тела расширяться, приводят в движение поршни; его движение затем тем или иным способом и утилизируется. Разумеется для нагревания пара или газа нужен очаг, из которого и берется некоторое количество тепла Q для совершения работы. Но одного очага мало: нужен непременно еще холодильник (холодная вода, воздух): поэтому из взятого количества тепла Q количество q переходит в этот холодильник, а в работу превращается тепло лишь в размере $Q - q$. Имея в распоряжении теплоту Q мы не можем ее целиком превратить в работу, часть ее q остается теплотой и температурой именно низшей температуры. Обратно, затрачивая работу и превращая ее в теплоту, мы можем, взяв q из холодильника, передать очагу Q .

Опыт показывает, однако, что это было бы невозможно, если бы температуры очага и холодильника были равны. Поэтому, напр., нельзя получить механическую работу, пользуясь только теплотой океана или воздуха! А это и значит, что для целей получения работы теплота для нас тем малоценнее, чем ниже ее температура, т. е. понижением температуры теплота обесценивается.

Один из преобладающих процессов в природе (свободный) это превращение энергии разных видов в теплоту и переход тепла с теплых тел на холодные, так что все свободные процессы в природе имеют такое направление, что энергия обесценивается, рассеивается; второй закон теории тепла может быть поэтому назван и законом рассеяния энергии. А так как мы видим, что свободные процессы идут с возрастанием устойчивости, вероятности состояния тел, то рост этой вероятности есть и мера рассеяния, обесценения энергии. Второй закон, таким образом, состоит именно в росте вероятности состояний при всяком необратимом, т. е. свободном процессе. Если процесс обратим, этого роста нет, вероятность остается при процессе постоянной.

Таким образом, согласно этому закону, мы не можем без соблюдения известных условий перевести теплоту с более холодного тела на менее холодное, а стало быть, не можем сделать так, чтобы, напр., изменить распределение температуры в газе, нагревая одну его часть на счет другой. Но представим себе с *Максвеллом* газ в сосуде, не могущем ни получать теплоту извне, ни терять ее наружу. При таких условиях температура газа мечется со временем не может. Пусть в сосуде имеется маленькое отверстие, через которое может пролететь молекула, и это отверстие закрывается форточкой со стеклом. *Максвелль* воображает себе далее микроскопическое существо, одаренное нашей психикой, но способное видеть молекулы и манипулировать с форточкой, закрывая и открывая ультрамикроскопическое отверстие в сосуде. И вот, это существо, этот „демон“, как его называет *Максвелль*, видит, как к форточке подлетает молекула с малой скоростью, ударяет о форточку и улетает. Но подлетает молекула с большой скоростью: демон открывает для нее форточку и выпускает молекулу вон из сосуда. В результате в сосуде останутся одни медленные молекулы (вне его можно собрать остальные скорые молекулы), и *Максвеллевский* демон таким путем перенес теплоту из одной части тела одной температуры на другую, т. е. несомненно нарушил второй закон механической теории тепла, совершив этот перенос, так сказать, даром. Работа открытия и закрытия форточки здесь, разумеется, в счет не идет, так как она может быть мыслима как угодно малой.

Таким образом, для нас второй закон есть закон, для демона *Максвелля* — нет, потому что мы наблюдаем явления статистически, а демон *Максвелля* — нет.

Второй закон, как видим, есть истина статистического, так сказать, характера, и потому иного, чем напр., закон сохранения энергии; и когда условия, необходимые для вероятности применения статистических соображений нарушены, возможны и нарушения 2-го закона.

Нарушения эти в природе, таким образом, возможны, но только имеют чрезвычайно малую вероятность появления и столь же малую вероятность возможности их наблюдений нами.

Весь газ может собраться и в течение беспредельного времени мог собираться в половине сосуда, им занимаемого, но заметить это появление мы могли бы, лишь непрерывно наблюдая все беспредельное время. Вероятность же заметить это при наших способах наблюдения фактически равна нулю. *Маковель* воображал своего демона наблюдающим одиночные молекулы газа; в положении такого демона оказывается наблюдатель, изучающий под микроскопом движение шариков *Перрена*. Он видит, как шарики то ускоряют свое движение, то замедляют, каковое явление должно сопровождаться соответственно охлаждением и нагреванием жидкости по соседству с шариками, так что, вообще говоря, температура жидкости в разных местах становится разной, теплота переходит с холодных мест к теплым, сама по себе! Под микроскопом *Перрена* мы можем, таким образом, следить за отдельными участками того, что мы в общем зовем хаосом, и что здесь, в этих уголках уже не хаос, здесь движение не носит уже хаотического, нестройного, беспорядочного характера. Здесь сами по себе возникают стройные движения, но сами же и пропадают; и эти стройности, здесь возникающие, не имеют для нас практического значения; в природе же, когда мы имеем дело с хаосом, процессы текут в направлении превращений как раз энергии стройных движений, в энергию движений нестройных, в энергию хаоса.

Как видим движение, движение и движение лежит в основе объяснения всех тех явлений, о которых пока у нас была речь; и в дальнейшем мы не обойдемся снова без движения: не даром же еще *Аристотель* за 23 века до нас утверждал, что „*ignoratio motu, ignoratur natura*“ *) . . .

*) Не зная движения, не познать природы.

VII. Непрерывность состояния веществ.

La science marche vers l'unité et la simplicité!*)

H. Poincaré.

До сих пор мы представляли себе газ, состоящим из совершенно одинаковых зерен-молекул. Было естественно думать, что размеры, масса молекулы есть нечто характерное, раз навсегда установленное для данного газа, и на это обстоятельство обратил особенное внимание *Максвелль* (1873), высказавший мысль, что на молекулах, если не всех тел, то по крайней мере элементов, лежит отпечаток определенного шаблона, как на всяком сформированным продукте. И *Максвелль* поэтому считал эти молекулы «сегодня, как и в момент творческого акта, совершенноими в числе, мере и весе». Этот вывод *Максвелля* был основан на том опытном факте, что если бы, напр., воздух состоял из молекул разных размеров, массы и т. п., то, вводя в воздух пористую перегородку с такими порами, чтобы через нее мелкие молекулы могли бы проходить, а крупные нет, мы бы могли разделить воздух таким образом, путем диффузии на два сорта, ибо более мелкие молекулы, при общей одной температуре, имели бы большие скорости, чаще попадали бы на перегородку и проникали в поры. Мы бы имели явление совершенно аналогичное тому, которое мы имеем, когда, напр., смесь водорода и воздуха находится в сосуде с пористыми стенками, проницаемыми лишь для водорода. Из такого сосуда весь водород уйдет. Однако, опыт показывает, что разделить воздух на два сорта, таким путем не удается. Однако, это не есть еще доказательство справедливости идеи *Максвелля*; напротив, факты говорят против нее.

В самом деле, существуют явления, носящие название диссоциации. При достаточно высокой температуре сложные тела распадаются на свои составные части, химически разлагаются: напр..

*) Наука стремится к единству и простоте.

водяной пар распадается на водород и кислород; дерево, раньше чем расплываться, разлагается на уголь, древоточь и воду и т. д. Это — в сущности, процессы химические, так как из данного тела получаются тела иного состава. Однако, аналогичные явления наблюдаются и на элементах, и на сложных телах, но без резкого изменения их состава. Это имеет место, когда молекулы тела соединены по несколько в группы (явление ассоциации, о которой уже упоминалось выше), и эти группы распадаются. Эти процессы сказываются на физических свойствах тел и, напр., известно, что при низкой температуре молекулы жидкой воды соединены попарно, а с повышением температуры эти пары постепенно распадаются. В явлениях этого рода лежит причина таких аномалий, как, напр., сжатие воды при нагревании от 0° до 4°C, когда плотность воды наибольшая. Причина ассоциации, очевидно, — в преобладании сил сцепления, а диссоциации — в преобладании движения: при достаточно больших скоростях атомы удаляются от общего центра масс, удары групп молекул друг о друга эти группы разрушают тогда. Отсюда становится ясной и роль температуры: ее повышением увеличивается скорость движения. Диссоциация нередко наблюдается и в газах и здесь о ней легко судить; раз меняется масса молекул, молекулярный вес газа, это сейчас же сказывается на плотности газа. И вот, напр., пары иода между 300—800°C имеют плотность (относительно воздуха при тех же условиях) 5,8, а при 1400—1500°C всего 4,4. Ясно, что молекулы иода при нагревании до 1500° распались на равные части и формула иода стала вместо J_2 просто J . И таких примеров много. Но ведь мы знаем, что и при низких температурах есть молекулы с очень большими скоростями: стало быть, строго говоря местная, так сказать, диссоциация должна иметь место при всякой температуре, как и обратно процесс ассоциации молекул очень медленных в группы.

Следовательно нет основания считать вообще молекулы какого-либо тела все тождественными между собою; наоборот, здесь возможно весьма большое различие и, когда мы говорим о молекулах газа или какого-либо тела, мы говорим лишь о срединной молекуле, а не об истинной.

Теперь спрашивается, как же быть с неразделимостью воздуха на два сорта при помощи пористой перегородки? А дело в том, что такое разделение будет: только оно не сохранится, потому что наиболее быстрые из оставшихся по одну сторону перегородки крупных молекул распадутся на мелкие, а наиболее медленные из мелких молекул по другую сторону ее будут соединяться в крупные молекулы. И в результате мы получим по обе стороны воздух одной и той же плотности, т. е. с одной и тою же средней молекулой.

Диссоциация молекул уже у нас встретилась в явлении осмотического давления, обусловленного *HCl*; это явление весьма обычно при явлениях испарения или таяния, а ассоциация — при явлениях осаждения пара в жидкость и замерзания.

Остановимся несколько на процессе испарения. Если пространство, в которое выделяется пар, не ограничено, то вся жидкость очевидно должна рано или поздно испариться, и это при всякой температуре и независимо от того, находится ли над жидкостью пустота или какие-нибудь газы. Присутствие газов лишь уменьшает скорость испарения. Что же будет, если испарение совершается в закрытом пространстве, и жидкости достаточно много? Легко видеть, что теперь вся жидкость в паре обратиться не может. Действительно, по мере того, как в пространстве над жидкостью будет накапляться все более и более молекул пара, им будет становиться все теснее и теснее, столкновения между ними будут все чаще и чаще, и в результате все более и более будет получаться таких молекул, скорость которых направлена как раз в сторону жидкости: такие молекулы вернутся в жидкость, попав в сферу притяжения ее молекул. Таким образом, будут итти параллельно два процесса: процесс испарения — отлет молекул — и возвращение их назад — процесс осаждения пара в жидкость. По мере накопления пара, скорость испарения все замедляется, но зато возврат молекул в жидкость все учащается. Очевидно, должен наступить момент, когда действия обоих взаимно друг друга уничтожающих процессов сравняются, и с этого времени дальнейшего увеличения количества пара над жидкостью не будет. Нам будет казаться, что испарение прекратилось, хотя на самом деле и испарение, и осаждение будут продолжать итти параллельно. Таким образом, при данной температуре и объеме мы можем получить не более определенного количества пара над жидкостью; пока это количество растет, упругость пара, очевидно, тоже возрастает. Но когда количество пара достигает максимума, будет максимум и упругости пара: мы получим наибольшее возможное давление пара при данной температуре. Мы имеем в этом случае газ в соприкосновении с его жидкостью и газ в особых условиях: он не подчиняется закону Бойля-Мариотта-Гэ-Люссака, потому что у этого газа, при неизменной температуре, объем не зависит от давления и обусловлен лишь температурой, а с температурой это давление пара растет гораздо быстрее, чем растет при тех же условиях давление настоящего газа.

Мы говорим, что у нас насыщенный пар жидкости; когда же максимум упругости еще не достигнут, мы имеем пар и ненасыщенный, и этот последний по своим свойствам тем ближе к идеальным газам, чем он далее находится от своего состояния насыщения.

Мы говорили об испарении жидкостей; в общежитии более нам знакомы явления кипения. Жидкость кипит, когда испарение совершается не только со свободной поверхности жидкости, но и внутри жидкости, где мы видим образование пузырей газа, вскывающих вверх и приводящих жидкость в бурное состояние. Откуда же будут эти пузыри? Это воздух при обычных условиях, всегда находящийся в жидкости в виде маленьких пузырьков; внутри этих пузырьков тоже идет испарение жидкости, так что пузырьки наполняются паром, раздуваются и выпыхивают наверх или даже лопаются внутри жидкости, «взрывая» ее. Таким образом, в то время как испарение есть неизбежное свойство жидкостей, кипение оказывается случайным явлением, обусловленным наличием какого-либо газа внутри жидкости; и если такого газа нет, кипения не будет.

Но одного присутствия газа в жидкости и достаточной температуры для кипения мало: надо для всякой температуры соответственное давление. Именно для того, чтобы пузыри газа в жидкости могли стать достаточно большими и бурно выделяться, надо, как это можно доказать, чтобы жидкость была под внешним давлением, равным упругости насыщенного пара той температуры, при которой мы желаем иметь кипение.

При 0° упругость насыщенного пара воды есть 4,6 мм, а при 100°C она равна 760 мм. Следовательно, вода будет кипеть при 0° , если на нее действует давление 4,6 мм, а при 100°C — при 760 мм. Разумеется, если давление меньше, чем нужно, это кипению лишь помогает; но кипения не будет, если давление больше, чем нужно. Достаточно высоко над землей кипение воды в открытом сосуде происходит при такой низкой температуре, что, напр., в такой воде нельзя сварить яйца. С другой стороны, повышая искусственно давление на жидкость, мы повышаем и ее температуру кипения; поэтому, напр., при давлении в 40 атм. вода не будет кипеть и при 240°C ее температура кипения при этом давлении 250°C . Если газа в жидкости достаточно, то вся притекающая к ней теплота идет лишь на испарение, и потому температура пара во все время кипения остается неизменной; в таком паре мы имеем источник постоянной температуры. Относительно жидкости этого, вообще, сказать нельзя: здесь в разных местах может быть температура слегка разная, и распределение ее меняется со временем, потому что пузыри пара и воздуха, находясь на разных глубинах, находятся под различными гидростатическими давлениями жидкости, а стало быть в этих местах жидкость, в сущности имеет разные температуры кипения.

Из всего того, что сказано о газах и парах, мы должны прийти к идее, что тела, которые мы называем газами, суть вообще ничего

как ненасыщенные пары некоторых жидкостей. Это уже ясно из того, что ненасыщенные пары обладают с одной стороны всеми свойствами газов: подчиняются законам *Бойля-Марнотта-Го-Люссака*, *Дальтона*; с другой же — они могут стать парами насыщенными и осесть в жидкость. Чтобы обратить ненасыщенный пар в жидкость мы можем или понизить температуру, или увеличить давление (получится насыщенный пар, который обратится в жидкость), или, наконец, применять одновременно и то, и другое. Повидимому все эти способы равноправны, и, напр., водяной пар одинаково легко превратить в жидкость и тем и иным способом. Если газы — действительно ненасыщенные пары, значит и их можно тоже превратить в жидкость или охлаждением, или давлением. Так и поступил знаменитый английский ученый *Фарадей* (*M. Faraday*). Он впервые обратил в жидкость углекислый газ (1823).

Оказалось, что этот газ обращается в жидкость при 0° и 38,5 атм. давления. Если температура была бы комнатная, давление понадобилось бы большее. Угольная кислота может быть жидкостью только под большим давлением. При давлении же одной атмосферы и температуре -79° она является уже твердым телом. Таким образом углекислый газ в твердом состоянии под нормальным давлением при нагревании не плавится, а сублимирует, прямо испаряется, подобно углю, иоду и другим телам. Заставляя углекислый газ испаряться под колоколом воздушного насоса, получим при 30 мм ртутного давления температуру -110° С.

Углекислота явилась в руках *Фарадея* могущественным источником холода. Но ниже -110° ни *Фарадей*, ни другие ученые долго после него ити не могли. Это заставило пользоваться при склонении газов главным образом давлением. *Фарадей*, где мог, употреблял оба способа и ему удалось обратить в жидкое состояние все известные в его время газы, кроме кислорода, азота (и, конечно, воздуха), водорода, углекислого газа, оксида азота. Причину этого явления долго не могли найти (25 лет) и все пытались увеличивать давление, хотя уже *Фарадей* догадывался, что не всегда можно одним давлением обратить газ в жидкое состояние. Так это и оказалось на самом деле.

Вопрос сразу разяснился, когда в 70-х годах прошлого века английский ученый *Андрьюс* (*Andrews*) исследовал свойства углекислоты.

Оказалось, что если углекислый газ при некоторой температуре, напр., 13° С начать скимать, то он под давлением несколько меньше 50 атмосфер осаждается в жидкость, при чем об'ем жидкости при той же температуре и давлении меньше об'ема пара в 5,65 раз. Если же опыт делается при $21,5^{\circ}$ С и 60 атм. давления процесс идет также, но

это отношение об'емов оказывается всего 3,67, так что об'ёмы жидкости и пара сближаются при повышении температуры. Наконец, при $35,1^{\circ}\text{C}$ и 77 атм. давления оба об'ёма становятся равными, так что CO_2 не получается уже вовсе в жидком виде, как не получается она в жидком виде и при 35° , и выше, как бы велико ни было давление. Поэтому температура $31,1^{\circ}$ для углекислого газа получила название критической; соответственные ей давление и об'ём тоже называют критическими и это состояние газа вообще называют критическими. Для CO_2 таким образом

$$t_k = 31,1^{\circ}\text{C}, \quad p_k = 77 \text{ atm}, \quad v_k = 2,22 \text{ см}^3 \text{ на 1 gr.}$$

При более высоких температурах, как бы CO_2 ни сжимать, она в жидкость не обращается. Таким образом, опыты *Андрюса* показали, что нельзя углекислый газ превратить в жидкость никаким давлением, пока температура газа выше критической. Естественно ожидать, что и у всякого тела есть критическое состояние. Его можно определить, как такое, когда исчезает различие в свойствах жидкости и ее пара. И действительно, еще за полвека почти до *Андрюса*, французский ученый *Каньяр-Латур* (*Cagniard-Latour*), наблюдая нагревание жидкостей в запаянных стеклянных трубках заметил, что при известной температуре прощадает т. н. мениск, разделяющий обычно жидкость от ее пара, и все вещество в трубке оказывается чем-то однородным, что с таким же правом можно назвать жидкостью, как и газом. У жидкостей эта температура высока, у воды напр., выше, 360°C .

Таким образом, мы приходим к такому заключению: те тела, которые мы называем жидкостями, характеризуются высокими критическими температурами; те же тела, которые мы называем газами, характеризуются критическими температурами столь низкими, что их трудно достичь. Теперь понятно, почему не удавалось одним только давлением превратить в жидкость воздух и т. п. газы, лаванные поэтому постоянными. Применяемая температура была всегда выше критической температуры газа.

Значит, чтобы превратить в жидкость кислород, азот и т. п. газы надо понизить температуру. Обычными охлаждающими смесями здесь ничего сделать не удается, так как ниже -110°C их нельзя получить. Но можно получить очень низкие температуры, если охлаждаемому и сильно сжатому газу дать сразу расшириться. Эта простая идея была осуществлена одновременно и независимо французскими учеными *Кайет* (*L. Cailletet*) в Париже и *Пикте* (*R. Pictet*) близ Женевы (1877).

Этим было доказано, что нет газов, не обращающихся в жидкость, т. е. что все газы суть пары некоторых жидкостей; с другой стороны,

изучение критических состояний было распространено и на тела, при обычных условиях — жидкые.

Вот несколько критических данных для веществ, при обычных условиях газообразных:

O_2	$t_k = -118^\circ C$	$p_k = 50 \text{ atm.}$
N_2	-146	35
Воздух	-140	39
H_2	241	15

Эти температуры низки. У веществ, при обычных условиях жидких, имеет место обратное:

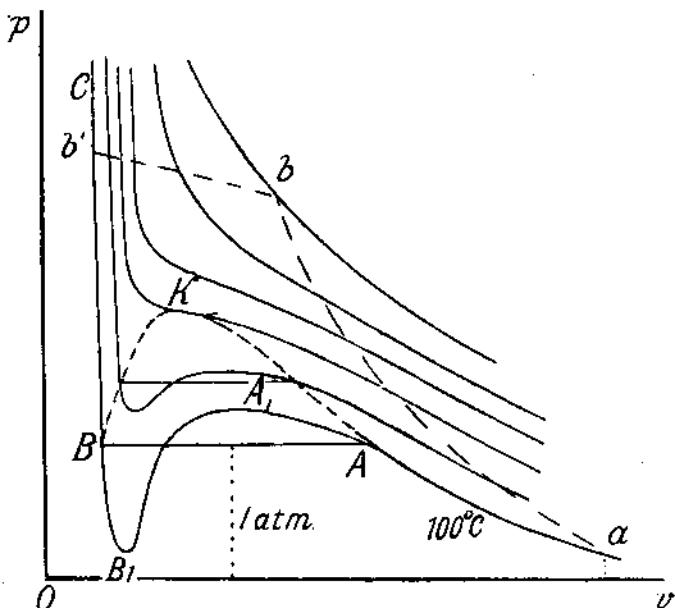
Эфир	$t_k = 194^\circ C$	$p_k = 35,5 \text{ atm.}$
C_2H_2	273	78
H_2O	365	200 (?)

Так как с понижением температуры уменьшается давление насыщенного пара, то при достаточно низкой температуре мы можем иметь жидкими кислород, азот, воздух, водород и при давлении в одну атмосферу, т. е. можем их иметь в открытом сосуде. Так, воздух имеет при этом температуру $-191^\circ C$. При температуре $-252,5^\circ$ и 1 atm. давления можно иметь и жидкый водород. Под колоколом воздушного насоса температура жидкого водорода доходит до -260° .

Теперь возникает естественно вопрос: что же в сущности это за состояние, которое мы зовем критическим, чем оно вызывается и обусловлено. Ответ на этот вопрос получится, если мы примем во внимание влияние температуры на физические свойства жидких тел. Именно, это влияние таково, что при критической температуре особые упругие свойства поверхностного слоя жидкости т. п. поверхностное натяжение, обращается в нуль, скрытая теплота парообразования тоже становится нулем, а два об'ема, которые может иметь вещество при всякой данной температуре и данном давлении, об'ем вещества в жидком состоянии и об'ем его в состоянии газа, становятся одинаковыми. Отсюда заключаем, что при критической температуре молекулярные скорости настолько велики, что молекулярные силы не в состоянии удержать молекулы в таком их расположении какое соответствует жидкому состоянию: в этом и лежит значение критической температуры. И как бы мы ни увеличивали давление, иными словами, как бы ни сближали молекулы между собой, раз температура выше t_k , движение молекул всегда оказывается столь быстрым (ведь ω обусловлена только температурой и от давления не зависит), что молекулярные силы остаются до известной степени как бы не существующими. Мы говорим до известной степени: это потому, что совсем они не исчезают, потому что ведь и в газах они

есть. Но эти молекулярные силы изменяются так, что нет поверхностного натяжения, молекулярное же давление *Лапласа* остается. Равже на поверхности тела нет натяжения, не нужно и работы на преодоление этого натяжения, а эта работа как раз и проявляется в так называемой скрытой теплоте испарения.

Мы подошли, таким образом, к идею о непрерывности жидкого и газообразного состояний вещества, идею, высказанной еще в середине прошлого века *Джесемом Томсоном* (*James Thomson*) и окончательно установленной голландским ученым *фран дер Ваальсом*.



Черт. 28.

в 1876 г. Именно *ф. д. Ваальс* принадлежат те поправки к закону *Бойля-Мариотта*, с которых была речь выше; именно, он принял во внимание размеры молекул и роль молекулярного давления и дал т. н. уравнение *ф. д. Ваальса*, т. е. формулу, которой записана, так сказать, непрерывность жидкого и газообразного состояний, и эта непрерывность есть тоже один из чрезвычайно важных результатов научного синтеза в XIX веке.

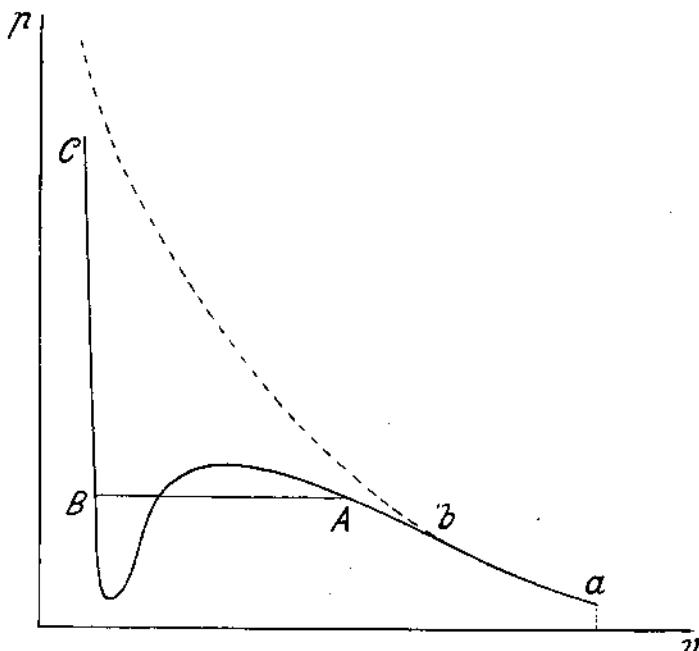
Зададимся в уравнении *ф. д. Ваальса*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{R}{M} T, \quad \frac{a}{v^2} = p,$$

определенной температурой, будем откладывать по горизонтальной линии об'емы (*v*), а на вертикальных — давления (*p*), вычисленные из этой

формулы. Затем соединим концы перпендикуляров сплошной линией. Мы получим кривые черт. 28, называемые изотермами. Как видим для низких температур — это волнистые кривые, волны которых стягиваются при повышении температуры; кривая линия, проходящая через точку K , есть изотерма критической температуры, а при достаточно высокой температуре волны и вовсе проходят. Что же это все значит?

Пусть наш чертеж относится к воде. Точка a изотерма, соответствующая очень большому об'ему и малому давлению, изображает собою.



Черт. 29.

очевидно состояние иенасыщенного пара воды, т. е. воду, как газ, подчиняющийся закону *Бойля-Мариотта-Гэ-Люссака*. Отсчитывая на чертеже для a об'ем и давление и зная температуру, для которой начертчена кривая, мы имеем полное определение состояния вещества. У такого газа p_0 личточно сравнительно с p и b в сравнении с v . Если бы пар все время при дальнейшем увеличении давления и все время при температуре 100° С оставался идеальным газом, его состояние изображалось бы при этой t точками, лежащими между a и b , и далее на идущей правее пунктирной линии, без всяких перегибов — изотермой газа (черт. 29).

Но при увеличении давления иенасыщенный пар приближается мало по маду к состоянию насыщения, получаются уклонения от за-

кона идеальных газов и поэтому, начиная, напр., с точки *b* состояние пара изображается точками силошной кривой, уклоняющейся от пунктирной все более и более, по мере повышения давления, согласно с опытами Реньо над газами. Наконец, под давлением в 1 атм. пар становится насыщенным. Это точка *A* черт. 28 и 29.

Если теперь мы охлаждаем пар при 100° С и 1 атм. давления, то если в нем есть хоть малейший пузырек воздуха или крупинка чегонибудь (пылинка), пар начнет оседать в воду, об'ем его будет уменьшаться, и эти состояния смеси жидкости и ее пара изобразятся точками прямой между *AB*, ибо этот процесс идет при неизменном давлении в 1 атм.

В *B* мы будем иметь сплошь одну воду. Наш чертеж, однако, не может соответствовать действительности, ибо об'ем насыщенного пара воды при 100° С, т. е. в точке *A* в 1500 раз более об'ема жидкости в точке *B*. Если бы мы изобразили этот об'ем лишь в 1 мм длины, для точки *A* нам пришлось бы удлинить чертеж до 1,5 метра!

Далее, если бы начиная с состояния воды, изображаемого точкой *B*, мы продолжали ее сжимать, ее об'ем изменялся бы столь мало, что его нельзя было бы изобразить на чертеже, и линия *C* была бы отвесной прямой.

Так протекает изотермическое осаждение пара в жидкость при обыденных опытах. Но если бы пар (насыщенный) был без примеси газа или каких-либо крупинок, он бы в точке *A* в жидкость не переходил, даже более того, мы бы могли значительно его сжать, повысив давление, без осаждения (т. н. перегретый пар). Точно также, если чистая жидкость (без газа) при постоянной *t* будет освобождаться от давления, она не испаряется (т. н. переохлаждение жидкости). Эти давно известные факты указывают, что в первом случае состояние пара изобразится точками, лежащими выше линии *AB* вблизи *A*, а во втором — состояние жидкости изобразится точками, лежащими ниже линии *AB* вблизи *B*, и из этого факта уже в середине XIX века Джесем Томсон и заключил, что кроме т. с. обыденной изотермы пар-жидкость в виде прямой есть еще другая — волнистая, для которой явление перегреваний пара дает часть *AA₁*, а переохлаждение воды — часть *BB₁*; но в сплошной изотерме эти части должны быть соединены одна с другой некоторой линией *CD* — и что такая линия есть, хотя ее и трудно наблюдать, видно из того, что перегретый пар в конце концов сразу переходит в жидкость, очень быстро и наоборот тоже происходит с переохлажденной водой (черт. 28).

Таким образом, немосредственный опыт привел нас к изотерме жидкость — пар в виде волнистой линии и как раз эту-то изотерму и дает нам уравнение ф. д. Вальса!

Оно приложимо как к газообразным, так и к жидким состояниям вещества, правда, под условием брать тела не чересчур далеко от критического состояния. Что касается a и b , то их можно вычислить по критическим данным. Если же известно a , то известно и p_0 , т. е. молекулярное давление, которое непосредственно недоступно опытным определениям. Таким образом оказалось при 20°C *ф. д. Вальсу*:

	p_0
Эфир	1430 атм.
Алкоголь	2400 ..
Сероуглерод	2890 ..
Вода	10700 ..

Получается, как видим, крайне любопытный результат, что это молекулярное давление у жидкостей колоссально. В газообразном же состоянии, благодаря малой плотности, оно ничтожно. В то же время такие большие значения для p делают понятным, почему жидкости так мало сжимаемы: они уже сжаты давлением в тысячи атмосфер: понятно, прибавка какого-нибудь десятка или сотни атмосфер лишнего давления большего эффекта вызвать не может. У газов p_0 мало, и они сжимаются сильно.

С повышением температуры описываемые волны делаются плосче и уже и при критической температуре волны вовсе нет; при дальнейшем повышении температуры у изотермы остаются только еще изгибы, пока, наконец, и они не исчезают, и изотермы принимают тогда форму изотерм идеального газа, потому что тогда и давление высоко, и стало быть снова p_0 можно пренебречь.

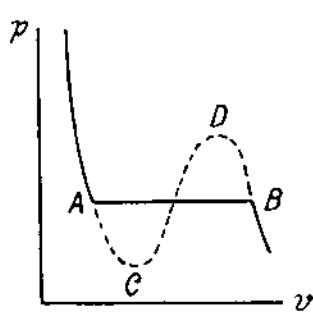
Если теперь соединить все точки *A* и точки *B* сплошной линией, она пройдет и через точку *K* (черт. 27) — критического состояния — и даст т. н. «пограничную линию» (пунктир черт. 27). Здесь точки чертежа левее ее изображают состояния несомненно жидкие, все точки правее — несомненно газообразные. Точки внутри кривой суть промежуточные состояния.

Но тогда очевидно, что взяв несомненный газ в состоянии, изображенном точкой *a* (черт. 28), мы можем повысить у него температуру и давление так, что он, оставаясь несомненным газом, достигнет температуры и давления несомненно выше критических *b*, а затем из *b* мы можем перевести наше тело в состояние *b* несомненно жидкое, нигде не нарушая непрерывности. Стало быть действительно жидкое и газообразное состояния вещества непрерывны.

Почти все сказанное о переходе тел из жидкого состояния в газообразное можно повторить и относительно перехода тел из твердого состояния в жидкое, или обратно. И здесь наблюдаемая обычно изотерма

состоит из трех частей: часть, соответствующая твердому состоянию, часть, соответствующая жидкому состоянию, и часть, соответствующая переходу из одного состояния в другое. Так как и жидкие и твердые тела очень мало сжимаемы, то первые две части представляют собой почти отвесные прямые; средняя же часть представляет собою горизонтальную прямую (давление при плавлении не меняется). Черт. 30 представляет собою изотерму воды. Точки левее и выше A соответствуют жидкой воде, правее и ниже B твердой воде (лед); AB изображает процесс плавления.

Но явление перестужения жидкостей указывает на то, что и здесь изотерма AB случайного характера, что настоящая изотерма между A и B имеет вид волнистой линии. Состояния между A и C соответствуют перестуженной воде, между B и D — так называемому перегретому льду. Чем ниже — температура, тем изотерма воды будет на нашем чертеже выше (ибо у воды с повышением давления температура плавления понижается), тем менее будет прямолинейная часть AB , и есть основание думать, что при достаточно низкой температуре и достаточно высоком давлении мы получим то же критическое состояние.



Черт. 30.

но теперь как границу между твердым и жидким состояниями.

До сих пор мы видели подтверждения уравнений ф. д. Ваальса только качественные; одно из любопытных количественных подтверждений заключается вот в чем.

Полагая для краткости $\frac{H}{M} = R$ приведем уравнение ф. д. Ваальса к одному знаменателю и расположим члены уравнения по возрастающим степеням об'ёма v ; мы имеем тогда

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0,$$

Отсюда видим, что для данных p и T уравнение дает не более трех корней, ибо уравнение наше кубическое. Эти три корня, и корня действительных и положительных, дают нам три об'ёма, которые вещество может иметь при данных p и T ; два из этих об'ёмов мы знаем: это v_1 — об'ём чистой жидкости в момент начала испарения. v_2 — об'ём сухого пара в момент начала сжижения. Что же касается третьего об'ёма (v_3), то это очевидно только пересечение прямолинейной части изотермы с частью волнистой — это неустойчивое состояние.

Таким образом, наши уравнения можно написать и так:

$$(v - v_1)(v - v_2)(v - v_3) = 0.$$

Но при повышении температуры об'емы v_1 и v_2 становятся все ближе и ближе друг к другу, и при критическом состоянии они равны между собой. Иначе говоря, в этом состоянии все три об'ема сливаются в один v_k , и мы имеем тогда

$$v_1 = v_2 = v_3 = v_k.$$

С другой стороны, перемножая скобки нашего уравнения, имеем

$$v^3 - (v_1 + v_2 + v_3)v^2 + (v_1 v_2 + v_2 v_3 + v_3 v_1)v - v_1 v_2 v_3 = 0$$

и, сравнивая это уравнение с прежним, видим, что коэффициенты при одинаковых степенях v должны быть у обоих уравнений одинаковыми, ибо оба уравнения дают одно и то же.

Итак,

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p}$$

$$v_1 v_2 + v_2 v_3 + v_3 v_1 = \frac{a}{p}$$

$$v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p}.$$

Приложим эти соотношения к критическому состоянию, когда

$$p = p_k, \quad T = T_k;$$

имеем

$$3v_k = b + \frac{RT_k}{p_k}$$

$$3v_k^2 = \frac{a}{p_k}$$

$$v_k^3 = \frac{ab}{p_k}.$$

Деля последнее уравнение на предыдущее, получаем

$$v_k = 3b.$$

Тогда, подставляя это значение v_k во второе уравнение, получаем

$$p_k = \frac{a}{27b^2},$$

а из первого уравнения затем находим и

$$T_k = \frac{8a}{27b} = \frac{1}{R} \quad \text{и далее} \quad b = \frac{1}{8 \cdot 273} \frac{T_k}{p_k}.$$

Зная, таким образом, a , b из наблюдений при низких температурах, можно предсказывать критические данные, и обратно, зная последние, находим a и b . Так, уже сам ф. д. Ваальс вычислил для углекислоты (1 грамм)

$$v_k = 3,3 \text{ см}^3, \quad p_k = 61 \text{ атм.}, \quad t_k = 32,5^\circ \text{ С.}$$

тогда как опыт дает

$$v_k = 2,2 \text{ см}^3, \quad p_k = 73 \text{ атм.}, \quad t_k = 31,1^\circ \text{ С.}$$

Это сравнительно плохое согласие обусловлено отчасти тем, что a и b по наблюдениям при низких температурах трудно найти точно, да и само уравнение выведено при известных допущениях, не всегда соблюдаемых при таких определениях; точнее поступать обратно, по критическим данным находить a , b . И числа для b , которыми мы пользовались для вычислений N и φ у газов именно найдены этим путем. При этом $v_k = 2,56$, если об'ем измеряется в частях об'ема газа при 0°С и 760 мм давления. Для всех газов этот об'ем есть

$$\frac{M}{22410} \text{ см}^3.$$

Подставляя значения p_k , v_k , T_k в уравнение ф. д. Ваальса вместо a , b имеем

$$p_k v_k = \frac{3}{8} R T_k,$$

а делая уравнение ф. д. Ваальса на это, получим

$$\left(\frac{p}{p_k} + \frac{a}{p_k v_k^2} \right) \left(\frac{v}{v_k} - \frac{b}{v_k} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k},$$

или же, вводя сюда вместо $\frac{a}{p_k}$ и b их выражения через v_k ,

$$\left(\frac{p}{p_k} + 3 \frac{v_k^2}{v^2} \right) \left(\frac{v}{v_k} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \frac{T}{T_k}.$$

Положим теперь

$$\frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \nu, \quad \frac{T}{T_k} = \tau;$$

тогда уравнение принимает вид

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) (3\nu - 1) = 8\tau.$$

и в этом уравнении нет никаких постоянных, которые бы характеризовали вещество. Это уравнение есть поэтому универсальное для всех веществ одно.

Это — уравнение состояния всех веществ вблизи их критических температур (уравнение *фан-дер-Ваальса*) и выведено при условии, что $r < 2b$ и оно показывает, что при таких p , v , T , которые составляют одинаковые части p_k , v_k , T_k , все свойства тел одинаковы.

Эти состояния называются соответственными. И что замечательно, так это то, что, хотя уравнение *ф. д. Ваальса* строго и неверно, тем не менее выводы, сделанные из уравнения для соответственных состояний верны.

Вот немного примеров. Эфир кипит при 35° С и 1 atm. У него

$$T_k = 468^{\circ}, \quad p_k = 36 \text{ atm}.$$

Отсюда вычисляем т. н. приведенные температуру и давление у эфира

$$\tau = 0,66, \quad \pi = 0,028,$$

у CCl_4

$$T_k = 557^{\circ}, \quad p_k = 45 \text{ atm}.$$

и найденные τ и π у CCl_4 соответствуют

$$\tau = 556 \cdot 0,66 = 367,0. \quad \pi = 45 \cdot 0,028 = 1,26 \text{ atm}.$$

При этих условиях CCl_4 находится в соответственном эфиру состоянии и должно кипеть, что и есть на самом деле.

Об'емы жидкости и ее насыщенные пары зависят только от температуры; значит и „приведенные“ об'емы ω_1 и ω_2 тоже зависят только от τ ; но эти об'емы суть

$$\omega_1 = \frac{v_1}{v_k}, \quad \omega_2 = \frac{v_2}{v_k},$$

Стало быть, при соответственных температурах каждая из этих величин, или что то же, каждая из величин

$$\frac{\rho_1}{\rho_k} \quad \text{и} \quad \frac{\rho_2}{\rho_k},$$

где об'емы заменены плотностями должны быть однаковой для всех тел. Таким образом, выбирая, напр., за образец кислород критической температуры

$$t_k = 118, \quad T_k = 155$$

и беря

$$\tau = 0,5,$$

имеем для кислорода температуру — 195,5° и составляем нижеследующую таблицу для 26 веществ самых разнообразных свойств.

Вещество	$t^{\circ}\text{C}$	ϱ_1	ϱ_k	$\varrho_1:\varrho_k$
Азот	— 210	0,86	0,32	2,69
Аргон	— 196	1,42	0,50	2,84
Ацетон	— 19,3	0,81	0,28	2,89
Бензол	7,7	0,87	0,30	2,90
Бром	14,6	3,12	1,08	2,89
Бромбензол	62,0	1,52	0,48	3,17
Вода	46,0	0,99	0,33	3,00
Закись азота	— 122	1,30	0,43	3,02
Иод	118,5	3,71	1,34	2,77
Иодбензол	97,5	1,86	0,58	3,21
Кислород	— 195,5	1,17	0,43	2,72
Метилалког.	— 16,5	0,81	0,27	3,00
Нафталин	97,6	0,97	0,36	2,69
Окись углер.	— 206	0,86	0,30	2,87
Протидалког.	— 4,7	0,82	0,27	3,04
Сернист. ангидр.	— 58	1,60	0,51	3,14
Серн. водород	— 87,5	0,96	0,31	3,10
Толуол	24	0,90	0,30	3,00
Уксус. кисл.	24,3	1,07	0,35	3,06
Уксус. метил	— 20	0,97	0,32	3,03
Фторбензол	6,7	1,02	0,35	2,91
Хлор	14,6	1,58	0,56	2,82
Хлорбензол	43,5	1,11	0,37	3,00
Хлороформ	— 6,5	1,53	0,53	2,89
Этилалик.	— 14,9	0,80	0,28	2,86
Эфир	— 39,3	0,72	0,26	2,77

Сюда входят тела, которые при обычных температурах газы (напр. азот и др.), жидкости (напр. бензол и др.), твердые тела (напр. иод); плотности этих тел в жидком состоянии при выбранных температурах колеблются от 0,72 до 3,71 — а отношение $\varrho_1:\varrho_k$, которое по теории должно быть для всех тел одинаково колеблется всего в пределах от 2,69 до 3,21 и в среднем это отношение получается

$$2,94.$$

При этом надо иметь в виду, что при выводе уравнения ф. д. Ваальса предполагалось, что молекулы вещества при изменении внешних условий и агрегатных состояний остаются неизменными по составу, т. е. не принималось во внимание явление ассоциации и диссоциации. Этим

отчасти об'ясняются те неполные согласия с опытом, которые мы здесь встречаем. Существование соответственных состояний указывает нас на особую роль, какую в явлениях молекулярной природы играет критическое состояние вещества и на тождественность физических свойств всех тел между собою, раз эти тела, так сказать, находятся в одинаковых условиях, каждое относительно своих критических состояний. Это указывает с одной стороны на особую важность названного состояния, с другой на какую-то общность, на какое-то единство, на какую-то универсальность в свойствах тел, кажущихся нам при обычных наблюдениях безмерно разнообразными.

Так, по мере все большего проникания мысленного взора человечества в глубь молекулярного мира он в нем открывает все новые и новые закономерности, совокупность которых и обуславливает то, что мы зовем прогрессом человеческого знания.

VIII. Атомы энергии.

A doubtful knowledge is the early morning light of every advancing science and is essential to its development.*)

M. Faraday.

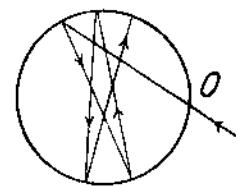
Кинетическая теория требует, чтобы MC_v у газов не изменялось с температурой; это с опытом не согласно; с другой стороны при помощи равномерного распределения энергии по степеням свободы мы пришли к величине

$$aC_v = 6$$

для твердых тел. но это оказалось верно только в определенных границах температуры, вне их aC_v бывает и меньше, и больше 6. Ясно, что в этой области наши знания молекулярного мира, как раз «сомнительные», по выражению *Фарадея*, и в этом обстоятельстве *Лорд Кельвин* (тогда еще *сэр Вильям Томсон, Sir William Thomson*) (*Lord Kelvin*) видел давно одно из «облаков», затмевающих горизонт, открываемый кинетической теорией. И, как это часто бывает в науке, это облако рассеялось не углублением наших исследований в области названной теории, а при помощи работы человеческой мысли совсем в иной области, на первый взгляд ничего не имеющей общего с вопросами об удельных теплотах газов и твердых тел. Эта область — процессы излучения энергии, лучеиспускания света, видимого и невидимого (т. н. ультракрасные и ультрафиолетовые лучи). Когда лучи света в воздухе попадают на какое-либо тело, в котором скорость света иная, чем в воздухе, часть лучей проникает внутрь тела (преломляется), часть же отбрасывается назад, отражается. Если поверхность тела гладкая, лучи отражаются по определенным только направлениям, тогда поверхность является нам зеркалом, и мы видим в этом зеркале предметы,

*). Сомнительное знание есть свет ранней зары для всякой идущей вперед науки и составляет сущность ее развития.

из которых лучи вышли, направляясь к зеркалу, но последнего, если оно хорошо, не видим. В других случаях поверхность тела отражает лучи диффузно, по всем направлениям, такая поверхность не будет зеркалом, но за то мы ее видим. Тело, которое не отражает вовсе падающие на него лучи света, наз. абсолютно черным; до некоторой степени таким телом является уголь, сажа. Но идеально черное тело мы получим в случае замкнутой со всех сторон полости, с маленьким отверстием в 0 (черт. 31). При произвольной форме полости, если только луч света падает на отверстие не перпендикулярно к стенке полости, лежащей против отверстия, он испытает на стенах полости много отражений, а так как при каждом отражении часть света входит внутрь тела, поглощается, то в конце концов луч из полости назад, через 0 не выйдет: мы имеем абсолютно черное тело, если примем меры к тому, чтобы и поглощенные стенками полости лучи сквозь стенки паружу не выходили.



Черт. 31.

Далее *Кирхгофф* (G. Kirchhoff, 1860) доказал, что, если черное тело поддерживать при постоянной температуре, то оно излучает энергию больше, чем всякое иное тело при тех же условиях — это т. н. черное излучение. На практике оно осуществлено при помощи полости (черт. 31) *Люммером* и *Вином* (O. Lummer, W. Wien, 1895); тогда из 0 выходят лучи света, видимого и невидимого, и их энергия (полная) зависит только от размеров отверстия и абсолютной температуры T полости. Энергия, испускаемая 1 кв. сант. отверстия, значит, зависит только от T ; при низких T , лучи будут только ультракрасные, т. е. невидимые, при более высоких T к ним присоединятся видимые, а затем и невидимые ультрафиолетовые.

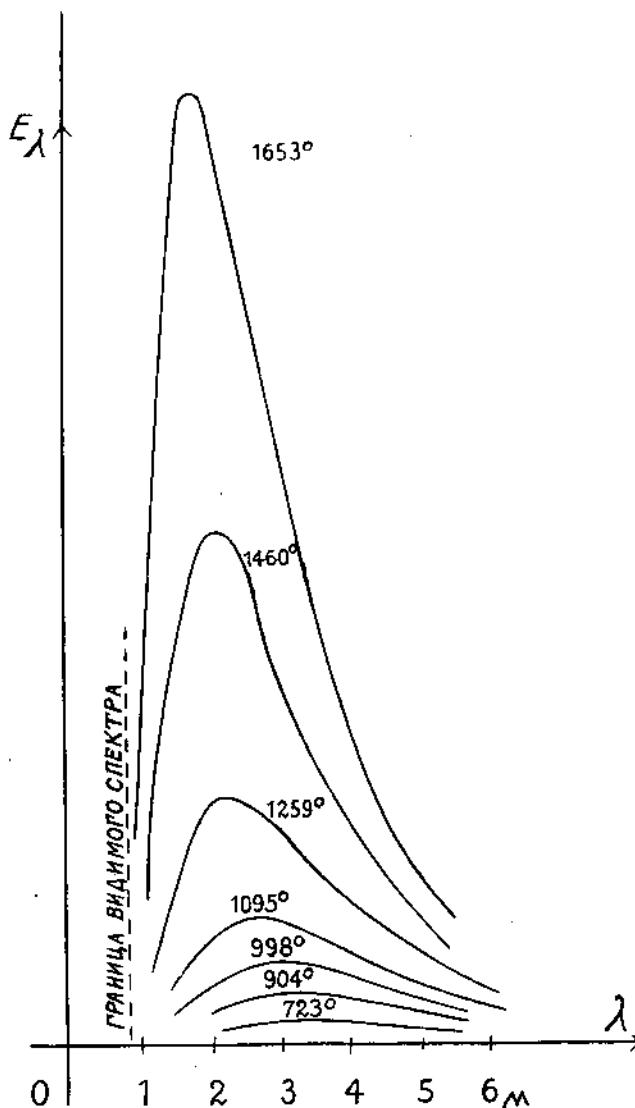
Свет есть периодический процесс колебательного характера, идущий волнами, процесс похожий на явления звука, при чем как в звуке высота тона определяется числом звуковых колебаний в 1 сек., так в волнах света цвет определяется тоже числом колебаний ». Путь, проходимый волною со скоростью C за время одного колебания, наз. длиной волны (λ), так что

$$\lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Лучи невидимые — ультракрасные имеют сравнительно малые ν и большие λ (более 0,656 μ); у лучей видимых λ лежит между 0,656 μ (красные лучи) и 0,400 μ (фиолетовые лучи), тогда как невидимые ультрафиолетовые лучи имеют λ менее 0,4 μ . Совокупность всех этих лучей черного излучения производит на глаз впечатление белого света, а пройдя через призму (напр. стеклянную) белый

свет развертывается веером в т. н. спектре из лучей всех цветов «радуги».

Современная физика делает возможным не только получить спектр



Черт. 32.

черного излучения, но и точно измерять энергию E лучей определенной длины волны λ (точнее, крайне мало отличных от λ). Такие измерения выполнены Люммером и Принсгейном (Pringsheim) в 1899 г. и их результат графически изображен кривыми (черт. 32). Все кривые эти

дают энергию равную нулю для $\lambda = 0$ и для $\lambda = \infty$ и обнаруживают максимум при длине волны λ_m тем меньшей, чем выше T , так что оказывается

$$\lambda_m T = 2940 \text{ } \mu.$$

Это — т. н. закон *Вина* (1893):

Вся площадь каждой из кривых между горизонтальной линией и кривой, дает полную энергию излучения E всех λ для данной T . Оно оказывается пропорциональным T^4 и это знаменитый закон *Стефана* (*J. Stefan*), выведенный из теоретических соображений еще в 1879.

Как и закон *Вина*, он заключается в т. н. законе *Планка* (*M. Planck*) черного излучения (1900). Именно 1 кв. сант. черного тела излучает по всем направлениям при температуре T энергию длины волны λ в количестве

$$E_\lambda = \frac{b}{\lambda^5} : \left(e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1 \right)$$

а полное излучение есть

$$E = a T^4,$$

где a , b , c постоянные числа, определяемые из опыта.

Представим себе теперь пустую полость (черт. 31), внутренние стекки которой идеальные зеркала (отражают все) на них падающую энергию). Если поддерживать полость при постоянной T , внеся в нее «признаки» какого-либо вещества напр., несколько молекул газа, кручинку угля и т. п., в ней по закону *Кирхгоффа* установится черное излучение. Внесение вещества необходимо, иначе вообще не будет излучения, так как ни «пустота», ни идеально зеркальные поверхности энергии нелученспускают; с другой стороны молекулы газа сами по себе, хотя и излучают энергию, но лишь вполне определенных только λ (подобно тому как струна, напр., излучает звуки тоже только определенных тонов). Образование, таким образом, в полости черного излучения, т. е. излучения всех возможных λ , возможно потому, что только оно устойчиво и какое бы ни было начальное излучение в полости, благодаря наличности вещества это излучение поглощающего и излучающего; оно в конце концов превратится в черное. Таким образом, в полости получится неизменное со временем и равномерное в среднем распределение лучистой энергии по объему, при чем число колебаний v будет всевозможных величин. Состояние будет иметь характер хаоса: стало быть к нему приложимы те же способы расчета, какие мы применяли в кинетической теории газов.

Пусть теперь

и

есть средняя энергия единицы объема (плотность энергии) черного излучения, соответствующая частоте колебания v .

Эта энергия будет слагаться из энергии одиночных световых (видимых и невидимых) колебаний, и средняя энергия одного такого колебания пусть будет U_v .

Тогда, если C есть число таких простых колебаний в единице объема, то очевидно

$$u = C U_v.$$

Значение C можно вычислить разными способами и оказывается (c — скорость света)

$$C = \frac{8\pi v^2}{c^3}, \quad u = \frac{8\pi v^2}{c^3} U_v.$$

Но множитель при U_v , есть число колебаний, т. е. число пар степеней свободы; на одно колебание (линейное) их приходится две степени. По закону распределения энергии по степеням свободы должно быть

$$U_v = 2 \cdot \frac{1}{2} k T = k T,$$

где $k = \frac{H}{\mathfrak{W}}$, а H , \mathfrak{W} знакомые нам величины, и мы получаем закон черного излучения

$$u = \frac{8\pi v^2}{c^3} k T.$$

Как видим, плотность энергии зависит лишь от v и T : это так и должно быть по закону Кирхгоффа. Тем не менее, полученный нами закон опыта не соответствует вовсе. В самом деле у нас u растет с возрастанием v пропорционально v^2 и растет стало быть все время, тогда как по опыту для всякой T из закона Вина следует, что u должно иметь максимум при

$$v_m = \frac{c}{L_m}.$$

Таким образом, наш счет привел нас к неверному результату, нами допущена какая-то ошибка. Ее, однако, нет в счете числа колебаний — это, очевидно; ее как будто нет и в применении закона равномерности распределения энергии по степеням свободы, так как с точки зрения механики этот закон и его приложимость к излучению сомнений тоже не возбуждает. И такой взгляд был недавно настолько установленным,

что когда *Лоренц* (*H. A. Lorentz*) путем, подобным приведенному только что, пришел к нашему результату и противоречию с опытом, то он заключил: в опытах есть ошибки, максимума энергии быть не может!

Однако, в опытах на деле ошибок этого рода нет; максимумы излучения для всякого T действительно существуют, и не опыты не верны, а наша теория.

В чем же здесь дело? Да, очевидно, в том, что нельзя брать

$$U_v = kT;$$

почему-то и как-то, но для U , должно получиться иное выражение, содержащее нее только T , но и v .

Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы оказывается, таким образом, не приложим к системе, состоящей из материи и излучения. И можно догадаться почему. Ведь вещество состоит из хотя большего, но конечного числа молекул, имеет оно, стало быть, конечное число степеней свободы, между тем энергия излучения должна распространяться на число колебаний, т. е. и число степеней свободы, которое бесконечно. Но ведь очевидно, что при равномерном делении чего бы-то не было между некоторым конечным числом элементов одного сорта и бесконечным числом элементов другого сорта на долю первых ничего не прийдется. «Излучение», по выражению *Н. А. Умова*, «ограбит материю при дележе!» И устранена эта т. с. ненормальность может быть тем, что в излучении существует какая-то прерывность, т. е. или носитель лучистой энергии, т. из. эфир, который по классической теории, если передает их, имеет сам зернистое, прерывное строение, подобно веществу; или энергия излучения слагается как бы из зерен или порций — как бы атомов энергии; или, наконец, обмен энергии между эфиром и молекулами идет прерывно, скачками, перемежаясь. Идея зернистого строения эфира уже полвека тому назад высказывалась *Лордом Кельвином*, затем позже (1910) ее развивал *Ленард* (*F. Lenard*), но настоящего приложения она в физике пока не получила; доущение атомного строения лучистой энергии ведет, на первый взгляд, к некоторым странным выводам, с опытом как будто несогласным. Пусть, напр., свет обыкновенной электрической «дуговой» лампы, освещающей наши улицы волнами, исходящими от раскаленных электрическим током углей — пусть этот свет падает на далекую стену: свет расходится, как мы знаем, коническим пучком лучей, и лучи его освещают тем большую поверхность, чем она дальше от источника света. Если теперь энергия лучей имеет атомное строение, освещение площади будет не силошим, а пятнистым, чего мы на опыте ни разу нигде не наблюдали. Приходится допустить, стало быть, что атомы энергии расширяются, растут в объеме по мере распространения света и потому

на достаточно большом расстоянии они должны оказаться столь велики, что только один атом придется на известную площадь поверхности какого-либо тела. Тогда, если это тело невелико, чтобы было возможно отражение и преломление, атом должен как будто расколоться на части! Дело, однако, в том, что этот атом энергии может и быть поглощенным телом, а отраженные лучи содржать дуатом, выделившийся из тела. Итак, в нашем распоряжении остаются лишь два последних предположения: обмен энергии идет порциями, получившими в теории, созданной Планком (1900), название *квант*, и из этих квант состоит вся лучистая энергия. Теперь, очевидно, что мы можем всю энергию черного излучения U раздробить на очень малые части, размером ϵ , которых будет очень много P , так что

$$U = P\epsilon.$$

Из таких ϵ мы можем составить энергию для любого числа колебаний U_r , если только ϵ достаточно мало (в пределе — равно нулю). Вычисляя вероятность W распределения энергии по колебаниям разных r , как это мы делали выше, мы получим, как и там, W для устойчивого распределения, т. е. того, которое соответствует черномулученому испусканнику. Подсчет дает, что в этом случае будет

$$U_r = \frac{\epsilon}{e^{kT} - 1}.$$

Но чтобы иметь возможность из элементов энергии ϵ составить любое значение для энергии колебания, мы должны взять ϵ как угодно (бесконечно) малым; следовательно, и в полученном выражении для U_r надо взять ϵ бесконечно малым.

По в алгебре доказывается, что

$$e^x = 1 + x + \dots$$

если x достаточно мало, и этим пользуются при вычислении логарифмов. Поэтому при ϵ очень малом будет

$$e^{kT} = 1 + \frac{\epsilon}{kT} = 1 + \frac{U_r}{kT}.$$

Тогда получается

$$U_r = kT.$$

Итак, новым путем мы пришли к прежнему выражению для средней энергии одного колебания: она опять получилась у нас независящей от r т. е. в сущности мы пришли к прежнему решению задачи, заведомо

неверному. Возникает вопрос, отчего получился у нас такой странный результат? Да, очевидно, оттого, что мы взяли в конце концов

$$\varepsilon = 0.$$

ибо, пока ε не нуль, мы имели

$$U_v = \frac{\varepsilon}{\frac{\varepsilon}{ekT} - 1},$$

и, если окажется, что ε зависит от v , мы и получим для U выражение, которое может оказаться согласным с опытом.

Мы приходим, таким образом, к открытию: нельзя брать ε бесконечно малым, иначе говоря, энергия черного излучения представляется нам как бы не делимой на какие угодно малые части; она, как и материя, слагается из конечного числа, конечных по величине, элементов ε или квант, так что энергия черного излучения имеет своего рода как бы атомную структуру!

Возникает лишь вопрос, зависит ли ε от v и как найти эту зависимость, если она есть?

А для этого стоит только вычислить всю энергию черного излучения, для всех возможных v ; в результате должен получиться закон *Стекфана*. А это получается лишь тогда, если будет ε пропорционально v т. е.

$$\varepsilon = h\nu,$$

где коэффициент пропорциональности h есть опять универсальные постоянные.

Тогда для плотности энергии u получается для числа колебания v выражение

$$u = \frac{6\pi\nu^3 h}{c^3} : \left(\frac{h\nu}{ekT} - 1 \right),$$

и для плотности энергии U всех возможных чисел колебаний

$$E = U = 51.93 \frac{\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 = a T^4$$

и полученные формулы прекрасно согласуются с опытом в очень широких пределах изменения T и v .

Путем измерения энергии черного излучения для разных v и затем полной, для всех v возможно найти обе наши неизвестные универсальные постоянные k и h . Оказывается

$$k = 1,34 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}, \quad h = 6,415 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec},$$

при этом, так как

$$k = \frac{H}{\mathfrak{N}} = \frac{2}{3} \phi,$$

то оказывается'

$$\phi = 2.02 \cdot 10^{-16}$$

и по нему мы вычисляем

$$N_0 = 2.76 \cdot 10^{19},$$

$$\mathfrak{N} = 6.175 \cdot 10^{23}.$$

Это и есть наиболее точный способ определения этих постоянных, имеющих, как мы видели, универсальное значение.

Полученная формула черного излучения показывает, что лишь при достаточно малом $\hbar\nu$ сравнительно с kT для U_v получается классическое выражение

$$U_v = kT.$$

Вообще же средняя энергия одного колебания есть иная, зависящая и от v .

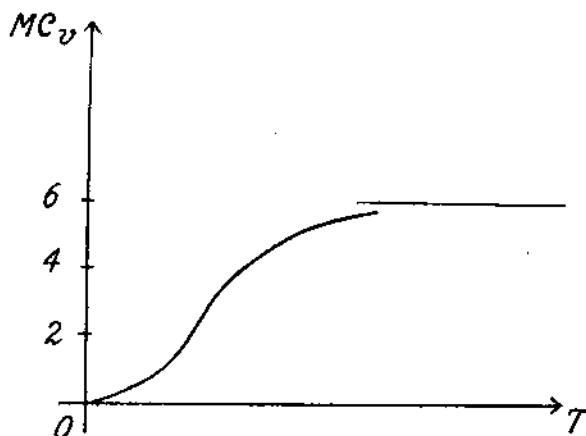
$$U_v = \frac{\hbar\nu}{\frac{\hbar\nu}{ekT - 1}}.$$

Классическая формула является, таким образом, лишь предельным случаем для очень высоких T , когда плотность энергии очень велика и когда атомная структура лучистой энергии как бы сглаживается и становится незаметной, подобно тому, как и материя при достаточно большой плотности может быть рассматриваема, как сплошная.

В то же время мы видим, что кванты энергии не все одинаковы, что они крупны для больших v и мелки для малых, и что классический закон равномерного распределения энергии хаотических процессов по степеням свободы своей силы в общем не теряет, но получает ограничение. Распределение энергии остается равномерным, но лишь по равноценным, так сказать, степеням свободы, каковыми являются степени свободы, относящиеся к одному определенному числу v . Степени же свободы для разных v оказываются неравноценными, и на такие степени свободы энергия приходится в неодинаковых количествах. Этими квантами по красивому сравнению Н. А. Умова «в демократический быт молекулярного мира как будто вносится принцип бережливости. Вместо прежней случайной растраты своей энергии, своего достатка, молекулы начинают его расходовать только доводя его до известного предела — одной или несколько квант. Но мы имеем здесь дело не только со сбережением, но и с захватом и притом в зависимости от

личных свойств индивида. Из падающей на тело лучистой энергии те индивиды, которые обладают крепкой связью своих частей, сильным внутренним единением (большие ν) накапливают или берут из общего достояния большую долю, потому что их кванты больше; индивиды со слабой внутренней связью получат меньше. Идея Планка преобразила быт молекулярного мира, на место равенства участия и непрерывности явились сильные и слабые, богатые и бедные, расточители богатства и расточители нищеты! Tout comme chez nous!»^{*)}

Но идею атомности энергии мы можем перенести и в область атомов и молекул вещества. Например, колебания атомов, о которых была



Черт. 33.

речь при вычислении атомной теплоты твердых тел, ведь суть ничто иное, как акустические колебания, иссылающие волны звука в воздух, только очень слабые, нам не слышные. А тогда и здесь мы должны иметь дело с квантами энергии, только число колебаний с определенным ν , теперь получится иначе зависящим от ν , а средняя энергия одного колебания снова должна зависеть от кванты ϵ как и прежде: т. е. она пропорциональна

$$\epsilon : \left(\frac{\epsilon}{ekT} - 1 \right), \quad \epsilon = h\nu.$$

Такой подсчет выполнил Дебай (P. Debije, 1912): оказывается, что

$$E = 3\pi kT$$

$$aC_v = 6,$$

для одноатомных твердых тел и здесь получается как предельный случай при достаточно высокой T : вообще же $MС_v$ изменяется с T по

^{*)} Совсем, как у нас.

закону схематически изображенному на черт. 33 и для разных T величину MC_v по формуле, данной Дебайем, можно вычислить.

Эйкен и Шверс (A. Eucken и F. Schwers, 1913) дают такое сопоставление теории с наблюдением для свинца.

Свинец (Pb) aC_v

T	наблюд.	выч.	T	наблюд.	выч.
15,95	1,87	1,87	47,2	5,08	5,03
18,90	2,35	2,47	47,6	5,07	5,04
21,22	2,76	2,88	49,74	5,13	5,11
22,4	3,00	3,06	50,9	5,18	5,15
23,52	3,16	3,23	54,5	5,26	5,25
25,53	3,50	3,50	83,13	5,64	5,63
27,55	3,68	3,70	86,23	5,65	5,66
30,24	4,06	4,03	88,9	5,66	5,67
31,3	4,12	4,13	92,0	5,67	5,70
33,55	4,33	4,32	273,3	5,81	5,90
40,0	4,72	4,73	276,0	5,84	5,90
40,4	4,74	4,75	предел		6,00

Этот предел достигается у свинца около $5-15^{\circ}\text{C}$, а затем, вследствие присоединения новых степеней свободы (вращательное движение) aC_v начинает расти и далее, доходя до 7 при 300°C и возрастая далее при переходе свинца в жидкое состояние.

Что касается твердых тел многоатомных, как элементов, так и химических соединений, то если на каждые N атомов любого вещества приходится 6 cal. теплоты для нагревания тела на 1°C и в молекуле вещества всего n атомов (одинаковых или нет, безразлично), то для нагревания грамммолекулы вещества на 1° при постоянном об'еме надо очевидно, 6 n cal., и потому в этом случае будет, как мы это нашли и ранее,

$$MC_v = 6n, \quad \frac{MC_v}{n} = 6.$$

Отсюда, между прочим, следует, что свинец может быть в твердом состоянии и неодноатомен; это вероятно, судя по величине aC_v при 300°C .

Таким образом, напр., для плавикового шпата (CaF_2),

$$M = 40,1 + 2,19 = 78,1, \quad n = 3$$

и предельное значение будет

$$MC_v = 18;$$

любопытно, что и для этого вещества, хотя оно неодноатомно и не изотропное, а кристаллическое правильной системы, тоже получается отличное согласие теории Дебайя с опытами, которые произвели Эйкен и Шверс.

Плавиковый шпат (CaF_2), MC_v .

T	набл.	выч.	T	набл.	выч.
17,3	0,067	0,070	52,6	1,824	1,902
19,9	0,103	0,103	55,1	2,029	2,136
21,5	0,137	0,130	57,4	2,253	2,334
23,5	0,167	0,171	59,5	2,468	2,526
25,6	0,218	0,220	66,5	3,306	3,276
27,6	0,276	0,277	67,9	3,465	3,435
29,1	0,331	0,325	69,7	3,595	3,660
44,0	0,536	0,515	81,6	5,044	5,080
36,8	0,663	0,652	72,1	5,082	5,162
37,5	0,713	0,690	82,7	5,172	5,270
39,8	0,836	0,825	83,9	5,261	5,370
42,0	0,987	0,957	86,9	5,537	5,620
45,2	1,222	1,167	83—189	9,61	10,00
47,9	1,390	1,407	236,5	14,60	14,74
50,3	1,594	1,668	328,0	16,16	16,12

Приведенная таблица дает изменение MC_v для плавикового шпата в 250 раз (!), когда T изменяется от 17,3 до 328,0, при чем предельное значение MC_v оказывается при 55°C еще недостигнутым, как оно недостижено и у свинца при 3°C .

Теперь обратимся к другому интересному подтверждению теории квант: оно касается свойств газов.

Именно, как мы видели, классическая теория требует для двухатомных газов величины

$$MC_v = 5$$

и независимой от T . Опыт показывает, что это соотношение верно лишь в небольших пределах температуры (напр. между 100° и 300°C), а при дальнейшем повышении температуры, как это нашли Нернст (*W. Nernst*, 1910) и его ученики, MC_v сильно растет, достигая, напр., у водорода величины 6,5 при 2000°C и величины 7 при 1200°C у хлора и т. д. Очевидно, при таком повышении T возникают новые виды энергии, начинают играть роль новые степени свободы, напр. колебательное движение. А так как линейные колебания соответствуют 2 степеням свободы, то станет ясно, что, напр., у хлора мы имеем как раз случай такого колебательного движения атомов внутри молекул. Если же у водорода получается MC_v не 7, а меньше, и переход MC_v от

5 до 7 совершаются вообще непрерывно, то это очевидно, потому что колебательное движение возникает постепенно, а не сразу у всех молекул, или если и сразу у всех, то энергия его, сначала малая, постепенно лишь растет. Однако, численной зависимости от T , как уже было сказано, классическая теория не дает.

Опыт показывает далее, что и при понижении T начальная (при сравнительно высокой T) величина MC_v убывает, становясь менее 5, доходя, напр., до величины 3, как у одноатомных газов. И этого явления классическая теория не объясняет: ясно лишь, что потеря двух калорий происходит от того, что при понижении T мало и малу прекращается вращательное движение молекул.

Эти-то недочеты теории, «облака», по выражению лорда Кельвина и устраняет теория квант, открывая нам новые возможности проникать мысленным взором в мир атомов и молекул.

И для этого достаточно лишь предположить, что энергия вращательного движения молекул слагается точно также из подходящих квант! И мы получаем тогда не только объяснение того, чего не объясняла классическая теория, но и ряд новых явлений, оптического характера, доказывающих верность теории. К сожалению рассмотрение этих явлений завлекло бы нас слишком далеко за пределы нашей темы.

Планк получил свою формулу для энергии черного излучения с фигурирующей в формуле величиной

$$\varepsilon = h \nu,$$

но не обратил особого внимания на тот смысл, который имеет такое введение в счет конечного элемента энергии, и только позже Эйнштейн (A. Einstein) указал, что без гипотезы квант нельзя получить верного закона для энергии черного излучения.

Вопрос о квантах вызывает у современных физиков такой интерес, что в Брюсселе состоялся даже в 1911 г. международный конгресс ученых, работающих в этой области, конгресс, посвященный исключительно черному излучению, квантам и связанным с ними вопросам.

Однако, любопытнее всего то, что идея о квантах, в сущности, должна была зародиться еще полвека тому назад, когда создавалась кинетическая теория вещества, ибо эта идея неразрывно связана с молекулярным строением материи, и, если угодно, является даже по существу дела ничем иным, как своеобразным выражением этой молекулярности структуры.

В самом деле, когда мы имеем беспорядочную систему или из N молекул газа, или просто из N колебаний черного излучения и когда

мы делим все число N элементов нашей хаотической системы на отдельные группы

$$\frac{N_0, N_1 \dots N_n}{N_0 + N_1 \dots + N_n = N},$$

то очевидно при всяком конечном, хотя и громадном N , число таких групп n не может быть бесконечно большим, ибо $N_0, N_1 \dots$ по существу дела или нули, или целые числа, да притом еще, как это принимается обычно, большие числа.

Отсюда следствие: если вся энергия системы N элементов E распределена между нашими группами так, что какая-нибудь группа с N_i элементами имеет энергию E_i , при чем

$$E_0 + E_1 + \dots E_n = E,$$

то опять очевидно: так как E и n конечны, то такими же должны быть и $E_0, E_1 \dots$.

Поэтому и средние энергии одного элемента в каждой группе должны разниться друг от друга на некоторые, хотя бы и малые, но конечные величины, так что эти энергии изменяются от группы к группе не непрерывно. Переход от E_0 к $E_1, E_2 \dots$ не может совершаться непрерывно, а должен итии скачками. Но ведь это и значит, что энергия отдельных элементов не может быть какова угодно, а должна слагаться из квант энергии!

Таким образом, в сущности говоря, и закон

$$\frac{1}{2} m \omega^2 = \phi T$$

должен иметь ограниченное значение, являясь частным случаем более общего закона. Кинетическое определение температуры остается, но оно будет более сложно. Вместо «единства и простоты» наука как будто идет к разнообразию и усложнению. Но это только так кажется. Ведь чем шире та область явлений природы, какую мы желаем охватить сразу одним взглядом, чем больше видимое различие и кажущаяся независимость между собою явлений в этой области, тем сложнее должны быть детали того механизма, которым эти явления управляются, но вместе с тем проще становится дело, чем лучше нам удается свести ряд отдельных механизмов всего лишь к одному.

Было время, когда законы движения жидкостей и упругие свойства твердых тел пытались об'яснить, разлагая эти тела на молекулы и допуская между молекулами действие известных сил. Эти попытки большого успеха не имели. Зато эти явления получили себе сразу об'яснение, когда Коши (*A. Cauchy*, 1789—1857), Стокс (*G. Stokes*, 1819—1910) установили просто наличие в этих телах известных

давлений, оставив в стороне до поры до времени вопрос, откуда эти давления берутся. Точно так же уже в 20-х годах прошлого века *Фурье* (*J. B. Fourier*) дал прекрасную и очень совершенную теорию явлений теплопроводности, совершенно не касаясь вопроса о том, что же такое теплота, а исходя из одного факта, что теплота есть количество и что теплота может двигаться по телу.

Всё это было как будто очень просто; но рассматривая жидкость и твердое тело, как сплошные тела, «мы должны отказаться от об'яснения их свойств; эти последние, подобно давлению, должны быть даны догматически, потому что они не об'яснимы математическим путем» (*Максвелль*). Только молекулярность строения и движение молекул дают возможность свести свойства тел к элементарному основному понятию — движению. Но молекулярный хаос — это очевидное усложнение дела, если, так сказать, смотреть на него поверхность, с точки зрения непосвященного в детали, с точки зрения большой публики. Между тем возможность из одной идеи зерен вещества и его движения об'яснить все свойства тел в трех его состояниях разве это не простота, хотя бы она по существу и представляла бы большие трудности, напр., при вычислении давлений в жидкости и твердом теле подобно тому, как это уже выполнено для газов. Но еще в начале прошлого века *Френель* (*A. Fresnel*, 1787—1827) сказал, что «природа не беспокоится о математических трудностях». Аналогично этому об'яснение физических свойств тел с точки зрения молекулярно-атомных движений долго стояло совсем особняком от об'яснений явлений излучения световых и звуковых волн. И там и тут, с известной точки зрения дело было просто. Но науке понадобилось свести эти явления, т. е., на очную ставку, и в результате явились кванты энергии. И там, и тут как будто дело усложнилось; между тем этой идеей квант все эти явления, стоявшие разрозненно и особняком, об'единились, так сказать, под одним флагом молекулярности и материей, и энергии. И в то время, как математика продолжает быть «действием мысли», две или даже более глав физики стали одним и тем же — «пляской молекул» . . .

IX. ЧТО ТАКОЕ МОЛЕКУЛЫ И АТОМЫ?

Entendrons-nous, que Dieu, en contemplant son œuvre (les gaz), éprouve les mêmes sensations que nous en présence d'un match de billard?**) H. Poincaré.

Эти слова сказаны знаменитым французским ученым всего лишь 20 лет тому назад (1900). И подобные речи за последнее двадцатилетие встречаются часто.

Блестящие успехи естествознания надают, главным образом, на XIX столетие, особенно на вторую его половину. Между тем методы современного изучения природы по существу те же, что и тысячелетия тому назад: это — наблюдение, опыт, гипотеза, теория. И длинный ряд греческих ученых от *Эвклида* (*Euclides*, 300 до Р. Х.) через *Гиппарха* (*Hipparches*, II в. до Р. Х.) и *Герона* (*Heron*, II в. до Р. Х.) до *Птоломея* (*Ptolomaeos*, 150 по Р. Х.) на протяжении пяти веков, представлял ученых в нашем современном смысле этого слова, наблюдателей и испытателей природы. Теория, гипотеза появились еще ранее; однако, от древних греков до *Галилея* и *Ньютона* протекло более двадцати веков; от геометрической оптики *Эвклида* до изобретения очков прошло более 16 веков; открытия движущей силы пара *Героном* до *Папэна* (*Papin*) — 18 веков. В то же время от *Галилея* и *Ньютона* до нас прошло едва два-три века; от очков до трубы *Галилея* — 300 лет, от *Папэна* до локомотива и локомобиля — 100.

Таким образом, сначала на приобретение известных знаний нужны были человечеству тысячелетия, потом — столетия, теперь же успех виден чуть ли не с каждым новым годом, так что ход прогресса знания справедливо сравнивают со взрывом.

Причина этого явления лежит во многих обстоятельствах: с одной стороны, изучение природы получило, если можно так выразиться,

**) Или мы будем думать, что бог, созерцая свое творение (газы), испытывает те же ощущения, что и мы, присутствуя при партии игры на биллиарде?

технический, фабричный характер; занятие наукой по общему признанию считается серьезным делом, и нам кажутся смешными протестующие слова *Мальбранш* (*Mallebranche*) — современника *Ньютона* и *Гейгенса* (*Huyghens*): «*Les hommes ne sont pas faits pour considérer des moucherons...* Il est permis de s'amuser à cela quand on n'a rien à faire et pour se divertir.»*) Ныне подобным занятиям люди посвящают исключительно всю свою жизнь и это не считается забавой. С другой стороны, изменились и внешние условия жизни: уже более 100 лет в культурных странах не было процессов ведьм (последний в Гларусе 1783 г.) и теперь не слышно уже речей вроде той, какая была сказана последним римско-германским императором профессорам в Лайбахе: «*Ich brauche keine Gelehrten, ich brauche brave Bürger. Wer mir dient, muß lehren, was ich befehle; wer das nicht kann, kann gehen!*» (O. Lehmann) **).

Наконец, к нашему времени люди научились более умело пользоваться и опытом, и гипотезой, выработали и усовершенствовали самые способы исследования природы.

И все это вместе взятое открыло нам такой богатый мир явлений, что мы удивляемся теперь, как наши предки ничего этого не видели и не знали.

Казалось бы поэтому, что в деле изучения природы мы стоим на верном пути; что наши методы блестящее себя оправдали, открыв нам необозримое поле и для мечтаний в будущем. Казалось бы, что именно XIX век научил нас, как надо пользоваться совокупным применением теории и опыта для срываания завес с тайн природы, что именно здесь мы научились правильно думать и верно надеяться. Увы, как раз в конце этого блестящего «века естествознания» раздались речи о банкротстве науки, а со стороны самих людей науки этой началась «переоценка научных ценностей» и на рубеже XX века раздались из уст людей точного знания странные речи. Так, напр., *Пойнтиг* (*Poynning*) спрашивает: «ставить ли атомы и эфир на один уровень с явлениями, наблюдаемыми при помощи наших органов чувств, считать ли их за истины, исследуемые ради них самих?» Для *Маха* (*E. Mach*) мнение, что механика должна рассматриваться как основа всех отраслей физики и что все физические процессы следует объяснять механически, является просто «предрассудком»! По *Оствальду* (*W. Ostwald*) «механическая гипотеза соответствует детскому состоянию интеллекта»; для этого химика идеал — «наука без гипотез», и механические предста-

*) Люди не для того сотворены, чтобы рассматривать мухек... Этим позволительно заниматься тогда, когда нечего делать, и для развлечения.

**) Мне не нужно ученых, мне нужны честные граждане. Кто служит мне, должен учить тому, что я приказываю; кто этого не может, может уходить. (О. Леман).

вления классической физики для него — «заранее обреченные на бесплодие фантазии, являющиеся ненужными путами зрелого ума и мешающими свободному развитию науки». «Истинные физики — и только физики, — провозглашает *Лойнтинг*, — должны довольствоваться описанием лишь того, что мы наблюдаем в изменениях энергии», и, вместо старого идеала величественного механического синтеза, *Планка* в 1900 г. выдвинул на сцену сомнение в возможности всякого познания природы; для этого математика и астронома, не невозможный результат всех наших трудов и усилий — это просто — «запись бесчисленных рецептов» (*l'enregistrement d'innombrables recettes . . .*).

Эта реакция против классической физики с одной стороны, имела своей причиной разочарование широких кругов, большой публики в успехах точного знания, так как они не пошли тем скорым темпом, как это ожидалось в средине XIX века, и не оправдали тех надежд, какие на это движение возлагалось, и привело к мысли, вышедшей из этих широких кругов, о банкротстве науки (*la faillite de la science*): с другой стороны и в кругах деятелей точного знания неудача механического объяснения цикла явлений электромагнитных тоже породила известное разочарование — и молекулы и их движение, вместе с иными представлениями классической физики были обявлены проблематическими, простыми «образами» нашего мышления и потому совсем не соответствующими действительности.

Но насколько плодотворен для знания здоровый скептицизм натуралиста, стремящегося опровергнуть поспешный вывод, ложную теорию рядом новых опытных фактов или наблюдений, настолько мертвящим и парализующим прогресс знания является скептицизм, основанный не на фактах, а на голословном сомнении в силах человечества, на аргументах *a priori*. И как иезуиты времен *Галилея* не желали смотреть в его зрительную трубу, чтобы не увидеть на небе того, чему, по их априорному мнению, быть не полагалось (слутники у планеты Юпитера, фазы, подобные фазам луны, у планеты Венеры), так современные научные скептики с каким-то злорадством отвергают добывшие данные знания, низводя их на роль каких-то фантастических видений, играющих чисто служебную роль. Ничего не знаем, ничего не будем знать . . .

И любопытнее всего, что весь разговор об «образах» есть сколастический спор о словах. Что можно по существу возразить против кинетической теории материи? Ничего, кроме голословных утверждений такого рода: «не может быть, чтобы все было так просто и ясно», или «а может быть, современем удастся обойтись и без кинетической теории» и т. п. Но разве же это возражения?

Конечно, когда физик уподобляет молекулы биллиардным шарам, сталкивающимся между собой, он пользуется фиктивным представлением, образом, заведомо не соответствующим действительности; это делается, чтобы иметь возможность подсчитать, например, хотя бы величину давления в газе: и если в результате подсчета получается полное количественное согласие с опытом, то является доказательством. Конечно, не того, будто молекулы действительно биллиардные шары, а лишь того, что свойства молекул, проявляющиеся при столкновении, таковы, как будто бы молекулы были этими шарами. Молекулы могут иметь очень сложное строение, очень сложные свойства; законы, проявляющиеся при сближении молекул, могут быть в частности совсем не похожи на законы теории упругости, но результат комбинации этих свойств и этих законов с известной степенью приближения таков же, как если бы мы имели дело с биллиардными шарами. Комбинаций подобного рода физика знает не мало; но проще всего вспомнить, какие колоссальные для нас размеры имеют земля и планеты; а между тем при решении многих задач о движении мы считаем эти тела «точками».

Но когда физик говорит, что молекулы и атомы — это неоднородность в структуре материи, что эти неоднородные с окружающей средой части движутся, сближаются, расходятся, проявляя при этом некоторые видимые силы, какие же здесь «образы» и что можно подставить вместо них?

Кинетическую теорию, как образ, сравнивают (*Варбург, E. Warburg, 1900*) с хорошо написанным портретом живого человека: видя портрет, нельзя отождествить его с человеком. Я пойду даже далее *Варбурга*; я представляю себе, что мы наблюдаем и экспериментируем с этим портретом, производим над ним разного рода измерения и никогда не наталкиваемся ни на какое противоречие. Неужели же, чтобы решить вопрос, портрет это или живое тело, мы должны непременно ощупать его? Ведь образ, картина, бутафорская принадлежность могут симулировать природу только в известных, узких границах. Но как раз этого-то и нет по отношению к кинетической теории: строение тел, явления тепла, трения, диффузии; явления света и электричества все укладывается в рамки этой теории, все, всякий новый факт является лишним ее подтверждением. Какой же это образ? Или это образ мельчайших деталей, похожий на оригинал? Но тогда это двойник, тогда он тождествен с оригиналом . . .

В кинетической теории не все равно достоверно, это бесспорно.

«Мы можем, — говорит *Максвелль*, — разделить окончательные результаты кинетической теории газов на три категории соответственно полноте нашего о них знания. К первой категории принадлежат: относительная масса молекул разных газов и скорости молекул в метрах

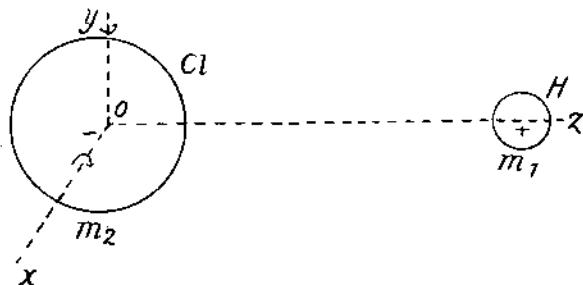
в секунду. Эти данные получены из опытов над давлением и плотностью газов и известны с высокой степенью точности. Во вторую категорию мы должны поместить относительные размеры молекул разных газов, длину их свободного пути и число столкновений в секунду. Эти величины выведены из опытов над тремя родами диффузии (диффузия масс — смещение газов; диффузия количеств движения — явления трения, диффузия кинетической энергии — теплопроводность).

«Полученные величины должны быть рассматриваемы как грубое приближение, потому что экспериментальные методы не совершенны. Но есть еще ряд величин, которые мы должны отнести к третьей категории, потому что наше знание о них и не точно (как в первой категории), и не приближенно (как во второй), но пока является вроде вероятного предположения (*conjecture*): это абсолютная масса молекулы, ее абсолютный диаметр и число молекул в кубическом сантиметре». Это было сказано в начале 70-х годов. С тех пор прошло почти полвека: те опыты, относительно грубоści которых высказывался *Максвелль*, повторялись и повторялись все более и более совершенными средствами и приборами; полученные числа исправлялись (немного, в процентах), но суть дела осталась неизменна. Даже величины третьей категории, наиболее загадочные, были оценены самыми разнообразными способами, ничего общего, не имеющими с кинетической теорией, и результаты оказались, «кажется, достаточно надежны», даже по выражению *Варбурга*.

И справедливость и правильность точки зрения классической физики оказались подтвержденной теми фактами, что как раз в то время, когда раздавались речи о нереальности молекул, наука пришла к молекулярной или атомной структуре энергии, т. е. реальность молекул подтвердилась фактами совсем из другой области физики.

Таким образом, зернистая структура того, что мы называем веществом, реальна и бесспорна. Возникает вопрос, какова же форма этих зерен, что такое они собою представляют? Для простоты вычислений мы рассматривали все молекулы как шары из слоновой кости, биллиардные шары — это схема; раз она привела нас к согласным с опытом результатам, эта схема верна, хотя это вовсе не значит, что молекулы — шары. Дело в том, что молекулы одноатомного газа могли быть какой угодно и неправильной формы; при столкновениях между собою молекулы сближались бы разными, неодинаковыми сторонами. Но в среднем, на большом числе столкновений это различие должно сгладиться: нам будет казаться, как будто, молекулы — шары. Ведь мы взираем на молекулярный хаос, т. с., «из прекрасного далека», молекулы как бы вертятся перед нашими глазами, поворачиваясь к

нам, и очень быстрым темпом и так, и сяк — и они нам являются как бы шарами, вроде того, как все планеты для наблюдателя на солнце представляются точками невооруженному глазу. Далее у многоатомных газов молекулы имеют сложную структуру; молекулу H_2 , HCl , O_2 нельзя представить себе шаром, представляя себе атомы H , Cl как шары. Но дело в том, что как мы это уже знаем, эти молекулы находятся во вращении. Молекула хлороводорода из нашего далека представится нам как два шара (черт. 34). Если такая система вращается как твердое тело, она может вращаться только около осей, отмеченных на чертеже буквами x , или y . Вращение около оси z — неустойчиво, его не будет. Вращение идет около общего «центра тяжести», и он лежит почти в центре атома хлора (на $1/36,5$ всего расстояния между центрами шаров); притяжение шаров дает нужную для



Черт. 34.

такого вращения «центростремительную силу», подобно тому, как притяжение луны землей и земли солнцем удерживает эти планеты на их орbitах соответственно около земли и солнца. При этих условиях система наша действительно может вращаться, как неизменяемое тело. Тоже будет в случае H_2 , O_2 , O_3 и т. д.; только там шары одинаковые. В частности у HCl и тому подобных веществ, в которые входят атомы большой массы (Cl) и малой (H), возможно, что большие массы и не вращаются, и вращается лишь малая масса, около большой, как луна около земли, земля — около солнца.

Такие системы могут иметь и иметь вращение около двух осей (x , y); но тогда при столкновениях такие системы, обращаясь к другой подобной то той, то другой стороной, в среднем должны на нас производить тоже впечатление шара некоторого радиуса, и этот кажущийся радиус кажущегося шара будет переменным в зависимости от расстояния атомов, т. е. от величины силы их притяжений, меняющихся при изменении скорости поступательного движения. И с такой изменчивостью молекулярного радиуса мы как раз и встретились!

Вот проверка приведенных соображений. Если m_1 , m_2 массы, а r_1 , r_2 радиусы двух атомов и мы предположим (иначе ничего разложить нельзя) что атомы почти касаются друг друга, то общий их центр тяжести, около которого вращается молекула, находится от центра первого атома на расстоянии

$$(r_1 + r_2) \frac{m_1}{m_1 + m_2},$$

а от центра второго на расстоянии

$$(r_1 + r_2) \frac{m_2}{m_1 + m_2}$$

и край первого атома, лежащий на линии центров, описывает при вращении молекулы около ее центра тяжести круг радиуса

$$\varrho' = r_1 + (r_1 + r_2) \frac{m_1}{m_1 + m_2},$$

а такой же край второго атома описывает круг радиуса

$$\varrho'' = r_2 + (r_1 + r_2) \frac{m_2}{m_1 + m_2},$$

за кажущийся радиус ϱ молекул надо принять среднее значение

$$\varrho = \frac{1}{2} (\varrho' + \varrho'') = r_1 + r_2.$$

т. е. просто сумму радиусов атомов, как это было уже указано выше. Теперь мы можем обстоятельнее проверить это соотношение. Так у нас известны радиусы атомов O и N и радиусы молекул CO и NO : радиус атома C легко найти по A и C надо считать одноатомным потому, что его кристаллическая форма та же, что у $NaCl$ и т. п., а потому в черт. 19 и 20 просто надо представить себе у C атомы одинаковыми.

Тогда при $M = 12$, $d_0 = 3.56$ для алмаза, имеем $a = 1.761$

$$r_C = 0.772 \quad \text{и} \quad r_N = 0.772, \quad r_O = 0.724$$

так что мы имеем

$$\varrho_{NO} = r_N + r_O = 1.496, \quad r_{CO} = r_C + r_O = 1.496.$$

тогда как таблица стр. 54 дает непосредственно

$$\varrho_{NO} = 1.391 \quad \text{и} \quad r_{CO} = 1.543.$$

Возьмем теперь газы HCl , HBr , HJ ; у первого из них b известно, у последних найдем его по A , и вычислим для всех трех ϱ ; с другой

стороны r для Cl , Br , J мы нашли выше, а для водорода он будет $\frac{1}{2} \varrho$, т. е.

$$r_N = 0,641 \cdot 10^{-8}.$$

Так находим

Газ	b	ϱ	$r_1 + r_2$
HCl	0,001763	$1,562 \cdot 10$	$1,476 \cdot 10$
HBr	1949	$1,616 \cdot ..$	$1,562 \cdot ..$
HJ	2422	$1,737 \cdot ..$	$1,595 \cdot ..$

Согласие чисел последних двух столбцов получается, как видим, хорошее. И теперь нам легко угадать вероятную причину найденного выше несогласия подобных чисел у легких металлов (K , Na и др.). Атомы в их молекуле лежат по какой-то причине далес друг от друга, чем у тяжелых металлов, чем и обусловлена повидимому сравнительная «легкость» этих металлов.

Далее мы нашли для атома водорода его радиус

$$r_N = 0,641 \cdot 10^{-8};$$

однако поглощение света газом HCl указывает, что радиус атома не может быть таким, а должен быть вдвое менее, т. е.

$$r_H = 0,320 \cdot 10^{-8}$$

Дело в том, что из явления поглощения света выходит, что молекула HCl не вращается, как целое, а в ней только атом H вращается около тяжелого (в 35,5 раз) атома Cl , почти около его центра тяжести, ибо общий центр тяжести такой системы, как уже сказано выше, лежит на 1 : 36,5 расстояния $r_{Cl} + r_H$. Тогда при достаточно быстрым вращении N радиус (кажущийся) молекулы будет

$$\varrho = r + 2r_H,$$

а это и значит, что r_H вдвое менее, чем следует по нашим прежним подсчетам.

Разумеется все это верно и для HBr , HJ ; а если так, то очевидно что у водяного пара (H_2O) и аммиака (NH_3) тоже находят во вращении лишь одни атомы водорода, а значит и теперь должно быть

$$\varrho_{H_2O} = \varrho_O + 2r_H, \quad \varrho_{NH_3} = \varrho_N + 2r_H.$$

Это дает при

$$r_O = 0,724, \quad r_N = 0,772, \quad r_H = 0,3205$$

значения молекулярных радиусов

$$H_2O \quad \varrho = 1,365 \cdot 10^{-8}, \quad NH_3 \quad \varrho = 1,413 \cdot 10^{-8}.$$

Но для этих газов мы имеем непосредственно

Газ	M	b	ϱ
N_2O	18	0,001362	$1,434 \cdot 10$
NH_3	17	1622	$1,520 \cdot 10$

и получаем опять хорошее согласие ϱ с $r_1 + r_2$.

Мы можем поэтому сделать и еще шаг далее, обратившись к телам с еще более сложной структурой молекул. Примерами таких тел мы возьмем серу (S), фосфор (P) и селен (Se). При низких температурах пары этих тел имеют сложные молекулы, именно сера молекулу из 8 атомов, фосфор и селен — из 4 атомов, при чем при повышении температуры эти пары диссоциируют, и молекулы постепенно распадаются. Химические формулы этих газов, таким образом, будут



и по ним по плотностям этих веществ в твердом состоянии мы вычисляем радиусы молекул ϱ . Именно получаем

Газ	M	d_o	ϱ	r
S	256	2,10	$2,554 \cdot 10$	$0,935 \cdot 10$
P	124	1,85	$2,093 \cdot 10$	$0,940 \cdot 10$
Se	316,8	4,85	$2,475 \cdot 10$	$0,933 \cdot 10$

По этим радиусам молекул легко найти радиусы атомов, раз мы допускаем, что атомы касаются друг друга и находятся во вращении вместе с молекулой, как одно целое. Тогда молекула S_8 представляет собою ничто иное как куб с ребром $2r$, у которого в восьми углах — вершинах и лежит центр восьми атомов серы. Шар, в котором поместится такой куб при вращении, имеет радиус, равный половине диагонали куба $+r$, т. е.

$$\varrho_8 = r(1 + \sqrt{3}).$$

У фосфора и селена мы расположим центры атомов в вершинах правильного четырехгранника (тетраэдра), у которого все стороны тоже правильные треугольники, а ребра длины опять $2r$ (черт. 35). Длина перпендикуляра, опущенного из центра одного из шаров на плоскость противоположного треугольника, есть

$$h = r\sqrt{8:3},$$

ябо сторона всякого треугольника есть $2r$, а радиус круга, около него описанного, будет

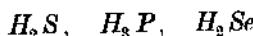
$$2r\sqrt{3}.$$

На расстоянии $0,75 h$ от центра взятого шара (т. е. на расстоянии $0,25 h$ от плоскости треугольника) и лежит центр тяжести всей нашей молекулы. А искомые радиусы каждого шара — молекулы ϱ мы получим, если соединим центр тяжести прямыми линиями с центрами атомов и продолжим их далее до краев атомов. Все эти радиусы будут опять равны, и мы имеем

$$\varrho_p = r_p (1 + \sqrt{3/2}) \quad \text{и} \quad \varrho_{se} = r_{se} (1 + \sqrt{3/2}).$$

По этим формулам и вычислены радиусы атомов r для серы, фосфора и селена, приведенные в последней таблице.

Зная же эти r , мы, подобно тому, как это делали ранее, можем вычислить радиусы молекул водородных соединений этих тел

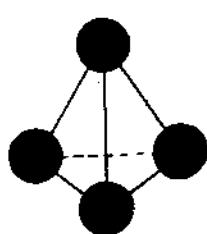


по формулам

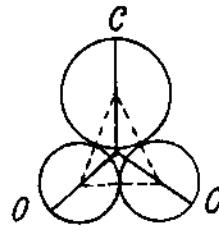
$$\varrho = r + 2r_H, \quad 2r_H = 0,641 \cdot 10^{-8}.$$

Это дает

$$H_2S \varrho = 1,574 \cdot 10^{-8}, \quad H_3P \varrho = 1,581 \cdot 10^{-8}, \quad H_2Se \varrho = 1,574 \cdot 10^{-8}.$$



Черт. 35.



Черт. 36.

тогда как выше (стр. 54) из свойств этих газов (по b в уравнении $\phi. d. Ваальса$) мы нашли

$$H_2S \varrho = 1,601 \cdot 10^{-8}, \quad H_3P \varrho = 1,711 \cdot 10^{-8}, \quad H_2Se \varrho = 1,648 \cdot 10^{-8},$$

и числа «наблюденные» с числами «вычисленными» опять совпадают вполне хорошо.

Далее для углекислоты (CO) мы нашли разными путями (стр. 54 и 56) два близких значения ϱ

$$CO_2 \quad 1,604 \quad \text{и} \quad 1,544 \quad \text{среднее} \quad \varrho = 1,574 \cdot 10^{-8}.$$

Молекула этого газа должна иметь строение, указанное на черт. 36, где малые круги изображают атомы O , а больший — атом C . Центр

тяжести атомов O лежит посередине между их центрами, а общий центр тяжести на высоте равнобедренного треугольника h , равной

$$h = 1,310$$

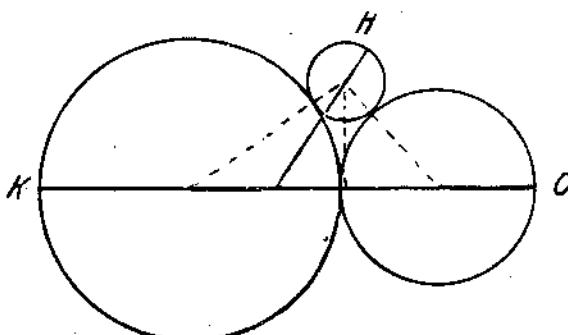
при $r_o = 0,724$, $r_e = 0,772$, как найдено выше. На $\frac{2}{3}$ этой высоты от линии центров атомов O и лежит центр тяжести молекулы (он отмечен на чертеже) и три радиуса (они тоже проведены на чертеже), с которыми мы будем иметь дело при вращении молекулы около h и около двух осей, перпендикулярных к h , будут

$$1,599, \quad 1,599, \quad 1,591,$$

что дает в среднем для кажущегося радиуса молекулы CO_2

$$\rho = 1,596 \cdot 10^{-8}$$

и что согласно с вышеприведенным ρ



Черт. 37.

Наконец, как последний пример мы возьмем едкий калий (KOH), твердое тело, для которого по

$$d_o = 2,044, \quad M = 56,1$$

вычислили

$$\rho = 1,554 \cdot 10^{-8}.$$

С другой стороны молекулы этого тела в газообразном состоянии имеют строение, указанное на черт. 37, и ее центр тяжести лежит почти на линии центров атомов K и O на расстоянии $0,539 \cdot 10^{-8}$ от первого. Из отмеченных на чертеже пунктиром прямоугольных треугольников легко вычислить три радиуса (сплошные линии чертежа),

$$1,701, \quad 2,007, \quad 1,369,$$

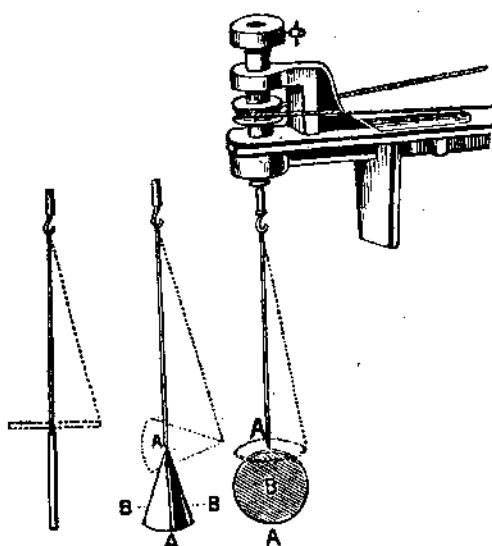
из которых среднее

$$\rho = 1,692 \cdot 10^{-8}$$

и есть кажущийся радиус молекул. Согласие чисел опять удовлетворительно.

Не следует всетаки переоценивать это согласие чисел, как и точность абсолютных знаний r . При пользовании другими, несколько отличными от наших, соотношениями можно получить тоже недурное согласие, но числа будут несколько отличны. Здесь, как и везде в области молекулярно-кинетических данных, подобные расчеты всегда до известной степени приближены: но, напр., несомненно, что радиус атома серы не будет $5 \cdot 10^{-8}$ или $0,25 \cdot 10^{-8}$ ст., а что около 10^{-8} ст. есть его несомненная величина.

Далее, чтобы обяснить явление молекулярных столкновений, мы рассматривали молекулы как упругие тела; между тем упругость тел



Черт. 38.



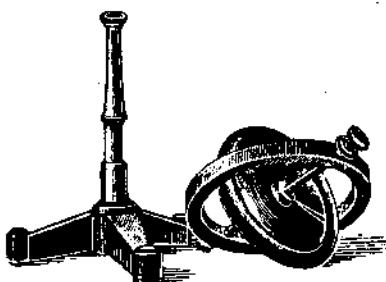
Черт. 39.

есть их свойство, как раз обусловленное молекулярым строением и движением. Ясное дело, что и здесь эти упругие свойства должны быть опять кажущимися только, ибо было бы нелепо приписывать молекулам те самые свойства материи, которые молекулы же должны об'яснять. Но мыслима ли подобная кажущаяся упругость?

Опыт показывает, что такая упругость не только мыслима, но и может быть наблюдаема в целом ряде явлений. Дело в том, что материя, находясь в движении, проявляет благодаря этому движению новые свойства, не существующие у материи в покое: ничего нет легче, как погрузить, напр., саблю в воду; очень, однако, трудно прорезать саблей сильную струю воды: движение сообщает «мягкой» воде свойства твердого тела. Особенно любопытны явления этого рода в случае движения вращательного. Прежде всего вращение, напр.,

твёрдого тела может итти, т.е. быть устойчивым, лишь около определенных осей вращения: если поэтому привязать тяжелый диск (черт. 38) к вертикальному шнурку и привести шнурок и диск во вращение около вертикальной оси, то такое движение будет неустойчиво, нить скоро отклонится от вертикали, станет описывать конус, а диск ляжет горизонтально. То же происходит и при вращении конуса или стержня. Аналогичный опыт можно сделать, взяв вместо диска связанные концами цепочку: при вращении она примет форму горизонтального кольца (черт. 39). Нить отклоняется от вертикали, чтобы дать возможность телам этим вращаться около их центров тяжести (напр., цепочки, около ее геометрического центра).

Представим себе теперь волчок, концы оси которого укреплены в рамке (черт. 40). «Запустим» такой волчок и возьмем рамку в руки..



Черт. 40.



Черт. 41.

Пока мы двигаем, напр., переносим рамку так, что ось волчка остается параллельной себе, мы не замечаем ничего особенного, но, как только мы пытаемся наклонить ось вращения волчка, мы чувствуем со стороны рамки некоторое сопротивление: она как бы вырывается у нас из рук, стремясь сохранить положение оси вращения в пространстве.

Это явление выступает тем резче, чем больше скорость вращения; если, напр., волчок вращается неведомо для нас в закрытой коробке, то мы об этом вращении узнаем по странным свойствам, обнаруживаемым коробкой, которая одним движениям будет подчиняться обычным образом, другим — нет. Если запустить волчок внутри шаровой оболочки (черт. 41) и положить шар, закрывши обе его половины, на стол, то при толчке шара он не катится, если это качение изменило бы направление оси волчка в пространстве. Если же шар толкнуть так, чтобы получилось движение с неизменным в пространстве положением оси вращения волчка, шар покатится обычным образом, и его движение не позволит нам и подумать, что внутри шара есть что-то необычное.

При плавании на кораблях можно пользоваться волчками вместо компасов; точно также есть проект воздушной железной дороги с одним

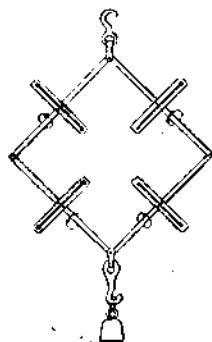
рельсом, и вагон, катящийся по одному рельсу, не падает с него благодаря тому, что в вагоне есть вращающийся быстро тяжелый волчок, удерживающий положение своей оси, а значит и не позволяющий вагону свалиться с рельса. Таких применений волчка немало, хотя они пока мало вошли в жизнь.

Из подобных свойств вращающихся тел вытекает много иных очень любопытных явлений. Так, напр., пользуясь волчками, можно

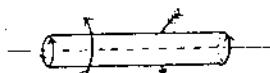
устроить, как показал *Кельвин*, пружинные весы, обыкновенные домашние весы, без помощи всяких пружин, если на четырех прутьях, соединенных между собою шарнирами (черт. 42), поместим на каждом в соответственной рамке по волчку. Вращение волчков сообщит нашей системе кажущуюся упругость, совсем подобную упругости пружины в весах; и если скорость вращения волчков достаточно велика, мы могли бы на этих «весах» производить взвешивание, как и на обыкновенных пружинных весах. Если мягкий круг, напр., лист бумаги или круг из холста и т. п., привести в быстрое вращательное движение в плоскости листа или круга.

и бумага, и холст как бы отвердевают; на кораблестроительных заводах быстро вращающиеся железные диски режут сталь, а бумажным кружком можно, напр., разрезать карандаш. Точно также отвердевает и приобретает свойства, подобные свойствам слоновой кости, и вращающийся быстро около оси шар из мягкой глины и т. д. Если металлическую и гибкую цепь при помощи, напр., палки привести в быстрое вращательное движение, цепь принимает форму круглого обруча и как бы отвердевает, так что будучи сброшена с палки на землю, катится по ней, как детский обруч. Аналогичные опыты можно сделать и с жидкими телами и что любопытнее всего, и с газами. Для этого надо жидкости или газу сообщить т. н. вихревое движение. Простейший случай такого

движения — это, когда цилиндрический столбик жидкости (черт. 43) вращается около своей оси, как целое, на подобие твердого тела. Такой столбик есть т. н. вихревой шнур (кратко — вихрь). И кругом него и вся жидкость приходит во вращательное движение, тем более медленное, чем далее лежат части жидкости от оси вихря. Если у нас несколько вихрей, то движение жидкости, обусловленное каждым из них, будет вызывать движение каждого из остальных, и вихри не останутся в покое, а будут известным образом двигаться среди остальной массы жидкости. Вихрь может быть и зам-



Черт. 42.



Черт. 43.

кнут, имея форму кольца; если же он не замкнут, то его концы всегда должны находиться на свободной поверхности жидкости. Раз возникший вихрь всегда состоит из одних и тех же частиц жидкости, и с ними он может иметь движение в остальной жидкости (*Гельмгольц*, 1858). Если жидкость обладает трением, вихревое движение не может быть вечно и рано или поздно прекратится; но если трения нет, а мы можем вообразить себе такую идеальную жидкость, вихри могут существовать вечно, хотя при известных условиях они могут и в этом случае исчезать, и возникать вновь. Всякий видел кольца дыма, пускаемые курильщиками, — это как раз вихревые кольца в воздухе, видимые, благодаря подмешанным к воздуху частицам угля, образующим т. н. дым. В большом виде такие вихревые кольца легко получить, если взять коробку (той или иной формы), у которой одна сторона затянута холстом, а у противоположной ей стороны имеется круглое, напр., отверстие. Наполнив такой ящик хотя бы дыром и ударяя по холсту, мы заставим выходить из отверстия круглые вихревые кольца дыма (черт. 44), которые будут двигаться поступательно от отверстия. И вот подобные вихри обладают кажущейся упругостью. Они отскакивают от поднесенных к ним сбоку препятствий, отталкиваются и друг от друга, если они встречаются (не параллельно друг другу), как если бы они были из упругого материала. Из четырехугольных отверстий получаются вихревые кольца дрожащие, меняющие свои размеры, как дрожит, напр., от удара твердое кольцо. Такие вихри могут быть сплетены друг с другом попарно или по нескольку вместе, могут иметь самую разнообразную форму, размеры и т. п.

Таким образом, мы видим, что проявление в неупругих телах кажущейся упругости вполне возможно; упругость тогда является следствием движения, в частности вращательного. Вращающийся быстро шар, не имеющий собственной упругости получит таковую как результат движения и при встрече такого летящего шара с другим подобным они оттолкнутся вроде того, как если бы они были из слоновой кости. Подобными же свойствами обладают и вихри.

Представим себе теперь идеальную несжимаемую жидкость, как сплошное тело, и в ней подобные вихри. Жидкость эта может и не иметь характера, определенного нами словом «материя», она может быть и без инерции, т. е. не иметь массы. Но в такой жидкости существуют вихри, вихревые кольца и это движение дает этим кольцам характер материи. Никаких сил, как действий на расстоянии,



Черт. 44.

не существует; но между вихрями, которые не могут быть в покое и всегда находятся в движении, между вихрями есть кажущиеся силы взаимодействия, обусловленные движением их, и окружающей их жидкости. Эти вихри могут быть двух, напр., типов. Один тип — это очень мелкие вихри, другой — гораздо более крупные и сложные; движение первых является причиной движения вторых и может служить для объяснения всемирного тяготения. Вторые вихри — это атомы и молекулы тел. Их разнообразие в размерах, форме, комбинациях может служить для объяснения разнообразия в свойствах атомов и молекул химических элементов. Если обратим внимание на эти крупные вихри-молекулы и представим себе их много в некотором замкнутом сосуде, они будут обладать всеми свойствами молекул газа; распределение скоростей поступательного движения у них будет подчинено закону *Максвелла*, вихри будут сталкиваться между собою, будут оказывать давление на стенку по знакомым нам законам и т. д.

Эта вихревая теория материи создана *Кельвином* (1867) почти полвека тому назад*), но представляет и до сих пор крайне математические трудности, для своей разработки. Много сделал в этом направлении другой английский физик *Д. Д. Томсон* (теперь *сэр Джозеф Томсон, Sir Joseph Thomson*) в 80-ых годах прошлого века. Однако, еще более осталось сделать и развить вихревую теорию газов. Рассмотреть молекулы, как упругие шары, до сих пор не оказалось возможным. Во всяком случае нельзя не согласиться с *Максвеллом*, возлагавшим на эту теорию громадные надежды, что понять молекулу и атом можно лишь как вихрь или иначе говоря лишь как часть некоторой среды, отличающуюся от остальной среды своим состоянием движения.

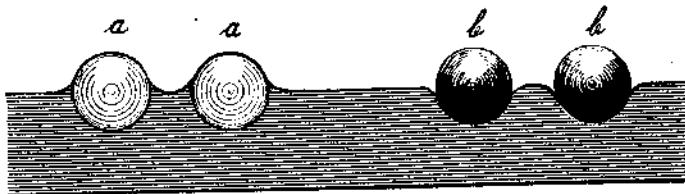
Далее, между молекулами и атомами есть силы тяготения и сцепления; разные это силы или это различное проявление одной и той же силы, все же возникает вопрос, что же это за силы? Отчего их действие стоит в связи с расстоянием? Ведь когда мы говорим, что тела притягиваются по такому-то закону, мы лишь описываем то, что видим; видим движение одного тела по направлению к другому. движение неравномерное — отсюда заключаем, что есть сила. Здесь нет объяснения явления, нет ответа на вопрос, что же тянет, напр., камень к земле, землю и планеты к солнцу и т. п. Можно ли при-

*) У Кельвина идеальная жидкость обладала массой, и потому его теория не объясняла, что такое масса. И до сих пор вихревая теория этого вопроса не решает. Этот вопрос решается современной физикой в связи с электромагнитными явлениями. Движение идеальной жидкости без массы было последней предсмертной работой Гельмгольца.

мириться на том, что это стремление взаимно притягивающихся тел двигаться, которое мы описываем словом сила, есть нечто реально существующее, исходящее из одного тела и приложенное к другому, нечто действующее на расстоянии, с давних пор известное под именем — *actio in distans*?

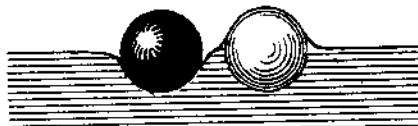
Известный философ Джон Стюарт Милль (*J. S. Mill*) удивлялся, в чем видят люди затруднение в допущении действия на расстоянии, т. е. в допущении, чтобы одно тело действовало на другое на расстоянии, через пустое пространство, без посредства чего-либо третьего, промежуточного, через что передавалось бы действие одного тела к другому. Между тем уже самому *Ньютону* подобное допущение представлялось «столь большою нелепостью, что его не может допустить ни один человек, сколько-нибудь способный мыслить философски». Правда, *Ньютон* сейчас же за этими словами добавлял, что тяготение должно быть обусловлено каким-нибудь агентом, действующим по определенным законам, но «материален ли этот агент или не материален, об этом он, *Ньютон*, предоставляет судить читателям». И *Бентли* (*Bentley*), к которому было обращено письмо с этими рассуждениями по поводу тяготения, видел в тяготении доказательство того, что «живой нематериальный дух направляет мертвую материю». Естествоиспытатели не только XX-го, но и минувших веков не помирились, конечно, с философией *Бентли*, как не помирились они и на философии *Цельнера* (*Zöllner*), для которого вещество состояло из частиц, одаренных охотой и неохотой. Тем не менее, с действием на расстоянии мирились долгое время, мирились с ним, напр., даже еще в средине XIX века. Почему не помириться с ним и теперь, хотя бы не останавливаясь и перед упреком в «неспособности мыслить философски?» Ведь доказать, что действие на расстоянии невозможно, мы не можем; правда, «понять» что либо в действии на расстоянии мы тоже не можем, но это не возражение. Мало ли что люди долгое время не понимали, да и мало ли что мы и теперь не понимаем в природе! Однако, при суждениях о вещах этого рода, мыслящему уму приходится считаться не с одними лишь голыми фактами, но еще и с соображениями, справедливость которых хотя столь недоказуема, как и неопровергима, но которыми в сущности управляется вся человеческая жизнь. Это — соображения о большей или меньшей вероятности явлений. Достоверного в мире очень мало, вообще. Не достоверно, что в данную минуту, когда я пишу эти строки, не погасло солнце, потому что весть об этом дойдет до меня только через 8 минут; не достоверно, что мы будем живы завтра, через неделю и т. п. Однако, мы строим свою жизнь так, как если бы эти факты были достоверны, пользуясь тем, что они в высшей степени вероятны. И вот, в высшей степени вероятно, что действия

на расстоянии, в настоящем смысле этого слова, не существует, и это потому, что в современной физике известно чрезвычайно много случаев, где подобные взаимные притяжения тел являются кажущимися, обусловленными состоянием или движением среды, в которой «притягивающиеся» или «отталкивающиеся» между собою тела находятся. Так два вынутых из стекла шарика, плавающие на воде (черт. 45 а) представляются нам взаимно притягивающимися, равно как и два подобных же шарика, но покрытые на поверхности слоем масла.



Черт. 45.

или лучше парафина (черт. 45 б). Наоборот стеклянный шарик и парафиновый на воде (черт. 46) взаимно отталкиваются. Если бы жидкость была недоступна нашим органам чувств, мы бы говорили о взаимодействии шариков на расстоянии; между тем здесь не шарики притягиваются и отталкиваются, а вода их в одном случае сближает.



Черт. 46.

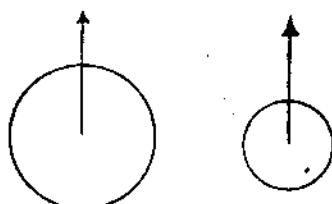
в другом отдаляет друг от друга. В случае черт. 45 оба шарика водой в *a* смачиваются, а в *b* не смачиваются; взаимное притяжение молекул воды с молекулами стекла сильнее, а молекул воды с молекулами парафина слабее, чем притяжение молекул воды между собою; вследствие этого поверхность водяной пленки у стекла становится вогнутой, у парафина — выпуклой, и эта пленка стремится сократиться. Этим сокращением в обоих случаях *a* и *b* шарики сближаются; в случае же черт. 46 сокращение пленки отталкивает шарики.

Мы имели кажущееся взаимодействие твердых тел, плавающих на поверхности жидкости: оно обусловливалось свойствами поверхностной пленки. Но такого рода взаимодействия имеют место и тогда, когда тела целиком погружены в жидкость: в таких случаях оно обусловлено движением жидкости. Теория этих явлений очень

трудна. Обнаруживаются при этом крайне любопытные результаты, которые быть может со временем разъяснят нам и иные случаи кажущегося взаимодействия тел.

Пусть, напр., мы имеем два шара, движущиеся равномерно по линии их центров в очень большой (теоретически говоря, безграничной) массе жидкости (черт. 47) — такие шары действием жидкости друг от друга отталкиваются; если же они движутся перпендикулярно линии центров, то притягиваются.

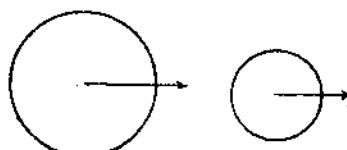
Шар, движущийся равномерно нормально к неподвижной стенке, ею отталкивается, а идущий параллельно стенке, притягивается.



притяжение



притяжение



отталкивание



отталкивание

Черт. 47.

Черт. 48.

Если в жидкости находятся два неподвижных шара, на большом сравнительно с их размерами расстоянии, и если они пульсируют, т. е. то раздуваются, то сокращаются, то движением жидкости создается кажущееся притяжение шаров, если они пульсируют согласно, т. е. оба одновременно имеют максимальный об'ем; шары отталкиваются, если максимум об'ема одного совпадает с минимумом об'ема другого (черт. 48). И что замечательно, закон этого притяжения и отталкивания подобен закону тяготения *Ньютона*. Сила взаимодействия прямо пропорциональна только не массам, а об'емам и обратно пропорциональна квадрату расстояния центров шаров. Подобного же рода кажущиеся взаимодействия проявляются в известных случаях и между вихрями в жидкости и эти кажущиеся силы, обусловленные движением жидкости, тоже зависят от расстояния взаимодействующих как будто тел, обратно пропорционально квадрату расстояния, тогда как в других случаях зависимость от расстояния может быть и иная.

И здесь, если бы мы не видели жидкости, а лишь вихри, мы говорили бы о силах, из них как бы исходящих.

Понятие силы в до-Ньютона время было до известной степени метафизическим; силу рассматривали, как свойство вещества. Только в механике Ньютона сила перестала быть таковой в том смысле, что она определяется как причина, нарушающая прямолинейное и равномерное движение (покой — частный случай движения со скоростью нуль); эта причина измеряется изменением в движении, но ближе сила в механике не определяется.

Вот существование в природе кажущихся сил и делает весьма вероятным, что и все силы — только кажущиеся, они не реальны в том смысле, что не связаны с телом. Одно и то же тело в одних условиях силы обнаруживает, в других — нет. С этой точки зрения и то, что мы назвали энергией потенциальной, энергией положения, т. е. энергией, обусловленной действием на тело известных сил, эта энергия только кажется нам принадлежащей тем телам, которым мы ее приписываем. На самом же деле энергия может быть только кинетической и то, что мы зовем потенциальной энергией есть по всем данным реальная кинетическая энергия, т. е. энергия движения, но совершающегося вне данных тел, движения от нас скрытого, т. е. движение скрытых от нас тел.

И физика наших дней все более и более проникает мысленно туда, где находятся скрытые от нашего физического взора массы и движения, и все с большим и большим успехом постигает то, что, казалось бы, навеки должно остаться неизвестным человечеству.

И как можно сомневаться в прогрессе точного знания, окинув лишь мельком взором все его завоевания за последний век! Ведь только немногим больше ста лет тому назад великий творец Фауста писал Шиллеру: «Wußt' nichts, was sie besseres erfinden könnten, als Lichter, die ohne Putzen brennten.»*)

*) «Я бы не знал, что бы они могли выдумать лучше свеч, которые бы горели не нуждаясь в снятии нагара».

Свечи в то время (1807) сальные, с них номинутно надо было снимать нагар особыми щипцами.

X. Можно ли надеяться увидеть молекулы?

Doch Weisheit weiß das tiefste heranzuschaffen.*)
W. Goethe (Faust).

Увлечение метафизикой и мистицизмом, обнаружившееся в двадцатом веке в современном обществе, наложило свою печать и на людей точного знания. Взамен ясных и светлых образов механики является стремление к каким-то таинственным схемам, не подлежащим отчетливому представлению, и вместо того, чтобы ставить целью естествознания раскрытие тайн природы, люди готовы громоздить ненужные тайны одну на другую. Чем непонятнее, чем туманнее, тем таинственнее, тем лучше...

Представление об атомах, как мы видели, неразрывно связано с историей развития человечества. Несмотря на то, что мыслители всех времен «увещевали друг друга направлять мысль на какую-нибудь полезную и достижимую цель, все поколения со времен первых проблесков знания и до наших дней посвящали значительную долю своих способнейших умов разысканию последних атомов» (*Максвелль*). И в результате всех этих трудов и усилий человеческого гения оказался бесчисленный, можно сказать, ряд фактов, которые неизбежно приводят нас к убеждению, что, с одной стороны, кажущаяся однородность тел прекращается, когда мы проникаем достаточно глубоко внутрь тел, что тела состоят из зерен, которых свойства отличны от свойств промежутков между ними; с другой, что эти зерна находятся в быстром движении. Так родилось то, что носит имя кинетической теории материи.

На предшествовавших страницах мы видели, что дала нам эта теория, как блестяще она на каждом шагу подтверждалась опытом, какой ряд никогда невиданных фактов она предсказала.

*.) Мудрость все же умеет добывать и самое сокровенное.

Поэтому сомнение в реальности молекул, атомов и их движения допустимо лишь постольку, поскольку вообще людям свойственно сомневаться в том, что не очевидно, не воспринимается непосредственно нашими органами чувств. В таком случае лучшим доказательством существования молекул было бы, конечно, их увидеть. Возможно ли это когда-нибудь?

Весьма и весьма многим, конечно, покажется совсем фантастической самая идея говорить о возможности увидеть молекулы. Когда говорят об этих вещах, приводят, как мы знаем, обыкновенно числа со столькими нулями после или перед запятой, что от этих чисел «ум вскружится».

Тем не менее в поисках истины нельзя пренебрегать ничем. Попробуем и мы разобраться, что в этой идее о возможности видеть молекулы фантастично и что нет.

Прежде всего нам надо разъяснить себе, что мы понимаем под словом «увидеть». Глаз наш есть самый чувствительный, самый тонкий из наших органов чувств; если мы имеем дело с явлением, не способным непосредственно действовать на наш глаз (или иные органы чувств), мы стараемся построить прибор, который бы вместо нас реагировал на явление; при этом обыкновенно стараются сделать эту реакцию видимой. Тогда мы делаем и самое явление косвенно видимым. Так, глаз не реагирует на лучи ультра-красные, лежащие в солнечном спектре за красным цветом; мы узнаем наличие этих лучей, исследуем их свойства, напр., чувствительным термометром того или иного типа, показания которого для нас видимы. Так, невидимые глазу ультра-фиолетовые лучи другого конца спектра, лежащие за фиолетовыми лучами, становятся нам косвенно видимыми, благодаря производимому ими свечению раствора хинина и иных веществ (флуоресценция); так, благодаря известному свойству нашего глаза, мы не различаем поз, принимаемых бегущей лошадью, летящей птицей, мы не в состоянии следить за полетом цули: мы фотографируем эти явления и получаем видимые изображения. В конце концов, мы видим невидимое.

Можно ли надеяться когда-нибудь увидеть молекулы таким хотя бы образом?

Этот вопрос ставит нас лицом к лицу с другим вопросом — о пределах зрения при помощи микроскопа. Ответ на последний вопрос мы имеем, благодаря работам Гельмгольца и Аббе (*Abbe*). Если предмет лежит возможно близко к объективу микроскопа и объектив оптически однороден (т. е., имеет одну и ту же с ней скорость света) со средой, заключающей в себе предмет наблюдения (однородная иммерсия), то, согласно законам оптики, мельчайшая видимая длина

равна длине волны света в этой среде при освещении нормальном к об'ективу и половине этой длины при соответственно подобранном освещении косом. Для видимых лучей света эта длина с трудом, в настоящее время, может быть, сделана менее одной седьмой микрона, т. е. два штриха на расстоянии $\frac{1}{7000}$ мм видны в лучшие современные микроскопы еще раздельно (Wiener, O. Wiener, 1900). Величины более мелкие будут в микроскопе давать изображения, не подобные предмету. Это обстоятельство есть необходимое следствие того, что свет — волны. Предметы в этом случае дают так называемую оптическую картину, подобную той, какую мы имеем, когда хотим наблюдать на экране тень тонкого волоса, или тень края непрозрачного экрана при помощи источника света очень малого, напр., узкой щели. Мы не получим тени в обычном смысле, подобной тени от карандаша, напр., от свечи или лампы: в том месте, где по законам прямолинейного распространения света должно бы быть всего темнее, там мы увидим свет, как будто бы волос был прозрачен; по сторонам этой светлой полосы мы увидим еще цветные полосы, — словом, мы будем иметь совершенно своеобразную, как говорят, «дифракционную» картину. Черт. 49 дает такую дифракционную картину: тень конского волоса, натянутого на непрозрачную для света рамку. Тень от рамки на снимке устранена, а полосы переменной яркости направо и налево на краях фотографического снимка тоже обусловлены дифракцией световых лучей, идущих вблизи краев экрана и как бы его огибающих.

Совершенно таким же образом мы не получим тени от очень маленького непрозрачного кружка: мы увидим светлый кружок, окруженный радужными кольцами. Надо лишь, чтобы источник света был мал (узкая щель или отверстие).

Вот по этой-то причине и в телескоп мы не видим неподвижных звезд, как они есть: мы получаем оптическую картину, не подобную звезде, — светлый кружок с радужными кольцами.

Руководясь этими соображениями, некоторые естествоиспытатели неоднократно выдвигали на сцену идею о границах микроскопического исследования, наложенных как бы самой природой вещей. На это физики отвечали, что, несмотря на верность теории Гельмгольца-Аббе, она не так уж скоро ставит предел человеческому познанию. В той же статье о микроскопе (1874) Гельмгольц писал, что с целью увеличить



Черт. 49.

силу микроскопа *Гартнак* (*Hartnack*) применил синий цвет — более короткой длины волны — в микроскопах, посланных им на Венскую всемирную выставку 1873 г. Тут же *Гельмгольц* сообщает, что *Штинде* (*J. Stinde*) получил фотографию *Surinella gemma*, на которой при увеличении в 1.000 раз видны линии, число которых доходит до 3.800—4.000 на миллиметр. Другими словами, *Гельмгольц* указывает путь для дальнейшего прогресса микроскопа: надо уменьшить длину волны — и это возможно, если отказаться от видимых лучей и пользоваться ультрафиолетовыми; заменяя тогда стеклянные линзы линзами из подходящего материала (плавиковый шпат) и удаляя из микроскопа воздух, можно уменьшить длину волны, напр., в 4 раза; конечно, придется тогда не смотреть глазом, а фотографировать в безвоздушном пространстве и притом на особо приготовленных пластинках — без желатины, ибо последняя, как и воздух, непрозрачна для лучей такой короткой волны (0,1 микрона). Как далеко можно идти этим путем, сказать трудно; дело опыта открыть лучи света с еще более короткой волной и прозрачные для этих лучей вещества: тогда за конструкцией микроскопов техника не остановится.

Но есть и другая сторона дела. Всегда ли мы видим в микроскопе и при теперешних увеличениях нечто тождественное, правильнее, подобное с действительностью? В том то и дело, что нет. Именно, с теоретической точки зрения мы никогда не можем получить полного подобия: оно всегда более или менее грубо, более или менее приближенно, и это приближение тем дальше от подобия, чем изучаемый об'ект мельче. Но, независимо от этого, самая техника микроскопического зрения такова, что не всегда позволяет нам видеть то, что мы хотим и как мы хотим. В биологических науках самое важное видеть об'екты живыми, как они есть: во многих, можно сказать, в большинстве случаев, это не удается. Об'екты приходится умерщвлять: это может повлечь, да и влечет за собой, изменение структуры; об'екты приходится заливать в какую-нибудь массу (напр., парафин), разрезать на очень тонкие пластинки (так называемые срезы), окрашивать различными веществами и т. д., и т. д. Мы мириемся, таким образом, на том, чтобы видеть, что можно, если нельзя видеть того, что хотим. Так, и в самые лучшие телескопы мы не видим неподвижных звезд так, как это было бы желательно; но это не помешало нам узнать многое об этих звездах. Оказалось возможным изучить их движение, их химический состав, их физическое состояние, даже следить, так сказать, за их жизнью. Об успехах биологических наук, несмотря на неудобства, представляемые микроскопом, нечего и говорить.

Но если так, то и задача «увидеть» молекулы значительно упрощается, раз мы заранее откажемся от желания получить изображение,

подобное молекулам, и будем стремиться лишь к возможности констатировать глазом их наличность.

Уже *Физо* (*Fizeau*) в средине XIX века (1852) мог видеть в сравнительно слабо увеличивавшие микроскопы той эпохи щели, которых ширина была всего 0,1 микрона, т. е. лежала далеко за пределами тогдашнего, да и превосходила пределы современного обычного микроскопического зрения. *Физо* не только видел дифракционную картину, соответствующую такой щели, но мог исследовать и световые лучи, получающиеся при этом. Исследование было настолько обстоятельно, что напавший на те же явления сорок лет спустя (1893) и только после узнавший об опытах *Физо* *Амброн* (*H. Ambron*) мог только удивляться тому, что сумел сделать *Физо* со своим старинным микроскопом.

Представим себе теперь, что мы имеем ряд как угодно малых частичек в некоторой среде. Пусть частички эти достаточно ярко самосветящиеся и пусть их взаимные расстояния лежат в пределах микроскопического зрения (т. е. скажем, более 0,15 μ). Тогда, рассматривая эти частички в микроскоп, мы увидим картину, аналогичную той, какая представляется взору астронома, направившего телескоп на звездное небо. Каждая частичка дает дифракционную картину в виде светлого кружка: мы могли бы считать эти частички, следить за их движением, если оно не слишком быстро, и т. д. Если яркость самосвещения по условию может быть как угодно велика, величина частичек безразлична.

Согласно современным взглядам, молекулы неорганических веществ суть тельца с линейными разрезами, лежащими между 0,1 μ и несколькими μ (μ есть одна миллионная миллиметра) — «несколько десятимильлионных долей миллиметра» — по выражению лорда *Кельвина*).

Конечно, у разных тел размеры молекул разные, как это показали выше наши вычисления: есть молекулы и крупные, есть и более мелкие — это средний размер — несколько десятых μ . Далее при одинаковых условиях давления и температуры в разных об'емах все газы имеют одно и то же число частиц. Таким образом, по знакомому нам числу N вычислим легко, что в одной миллиардной*) кубического миллиметра или, что то же, одном кубическом микроне при 0° С и обычном давлении 760 mm ртути находится около 30 миллионов молекул, например, кислорода. Но современные средства позволяют легко разредить газ до давления всего в одну миллионную долю атмосферы; в так называемых рентгенонских трубках давление около одной

*) Миллиард есть тысяча миллионов.

стотысячной атмосферы. Таким образом, газ рентгеновской трубки содержит в кубике со сторонами в один микрон всего 300 молекул, а при вполне доступном разрежении до одной миллионной атмосферы это число будет всего лишь 30 штук.

При увеличении микроскопа в 3000 раз микрон представится как длина в 3 мм; стало быть, мы увидели бы в микроскопе, на площади около квадратного сантиметра, около 10 светлых кружков, которых размеры зависели бы от размеров молекул и увеличения микроскопа. Если бы эти кружки оказались чересчур малы, чтобы их видеть глазом, мы могли бы их сфотографировать, подобно тому, как астрономы фотографируют невидимые глазом в телескоп звезды.

Но мы предполагали, что молекулы неограниченно ярки, благодаря самосвещению, и что, кроме того, они неподвижны. На самом деле, как мы знаем, молекулы темны и движутся очень быстро: так, большинство молекул кислорода при нормальных условиях имеет скорость около 450 метров в секунду; есть и более быстрые молекулы, есть и более медленные. Молекулы не разлетаются мгновенно во все стороны, несмотря на такие большие скорости, только потому, что они чрезвычайно часто сталкиваются друг с другом и меняют от этого направление движения. Благодаря этому путь молекулы имеет вид очень запутанного зигзага — и она, в сущности, топчется, так сказать, на одном месте. Но 450 м в секунду — это скорость пули, выпущенной из современных малокалиберных ружей. Повидимому, мы уперлись в стену; опять пришли к заставе с надписью: «далее нельзя». Но так ли это?

30 декабря (и. ст.) 1902 г. вышла в свет книжка ученого физического журнала «Annalen der Physik», начинающаяся замечательной статьей двух немецких ученых: Зидентопфа (*H. Siedentopf*) и Жигмонди (*R. Zsigmondy*). Эта статья посвящена вопросу о том, как сделать «видимыми» несамосветящиеся и по своей малости недоступные непосредственно микроскопу частицы — ультрамикроскопические, как их предлагают назвать авторы. С такими частичками золота встречается физик, между прочим, в так называемом рубиновом стекле. При плавке стекла к последнему прибавляют немного золота; получается бесцветное стекло. После охлаждения стекло снова прогревают до красного каления и тогда оно становится цветным, смотря по содержанию золота и в зависимости от иных, еще пока мало известных условий, цвет получается розовый, красноватый, красный, светло-синий, даже фиолетовый (в проходящем свете).

Если такое стекло сильно осветить, то оно не просто отражает свет, а слегка разбрасывает его во все стороны, рассеивает диффузно, благодаря своей, как говорят, оптической неоднородности, обусловленной присутствием недоступных микроскопу частичек золота.

Наши авторы задались целью сделать эти частички золота видимыми в микроскоп и воспользовались для этого очень остроумно стариным фактом. Именно, всякому известно, что когда лучи солнца проникают в комнату, они делаются видимы для глаза, смотрящего на них сбоку, со стороны. Но ведь лучи света идущие не в глаз, принципиально нельзя видеть. И здесь мы видим не лучи, а нечто иное, отмечавшее собой лишь путь лучей. Что же это иное? А это — носящиеся в воздухе мелкие пылинки; вследствие явления дифракции, они разбрасывают попадающий на них свет, во все стороны и, благодаря этому, сами становятся как бы самосветящимися. Если эти пылинки осветить очень ярко, конденсируя на них свет линзой *Фарадей* (1857) *Тиндаль* (*J. Tyndall*, 1869) и наблюдать их не прямо глазом, а в микроскоп *Квинке* (*G. Quincke*, 1861), — эти пылинки можно изучать.

Только пылинки сравнительно крупны, в микроскоп их можно прямо видеть; но если частицы по своей величине лежат за пределами микроскопического зрения, мы увидим не их самих, а соответственные им дифракционные кружки света.

Вот эту-то идею и применили *Зидентопф* и *Жигмонди* к исследованию ультрамикроскопических частиц золота.

Очень узкая ($\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{2}$ мм) и короткая щель ярко освещалась солнечными лучами (на щель проецировалось линзой действительное изображение солнца всего в 1 мм диаметра), а затем система линз давала действительное изображение этой щели, уменьшенное в 36 раз.

В этом месте и помещался кусочек рубинового стекла в форме параллелепипеда (1—2 мм ребро) с отлично отшлифованными и отполированными гранями, так что яркое изображение щели приходилось как раз внутри стекла.

Частички золота, лежащие в плоскости полученного изображения щели, освещены при этом очень ярко и разбрасывают свет во все стороны; поэтому в микроскоп, поставленный перпендикулярно к освещющим лучам, эти последние не попадают и не ослепляют наблюдателя; а для глаза доходят одни только дифракционные частичками лучи, дающие в микроскоп для всякой частицы дифракционную картину в форме светлого кружка того или иного цвета.

Помещая перед окуляром микроскопа стеклянную шкалу (окулярный микрометр), можно сосчитать число частичек, видимых таким образом в определенной, измеренной части плоскости, и отсюда заключить о числе частичек в определенном объеме.

Само собой разумеется, что в кусочке стекла попадаются и отдельные частички и их группы; в первом случае частичка дает в микроскопе правильный кружок, во втором (вследствие наложения частей

отдельных кружков друг на друга) неправильную фигуру вроде многоугольника; более крупные частицы дают кружки чрезвычайно яркие; чем частички мельче, тем слабее освещение этих кружков и, наконец, самые мелкие частицы, лежащие по своим размерам уже за пределами применимости рассматриваемого метода, дают просто едва видимые пятна рассеянного света, мы имеем картину, совсем подобную звездному небу: здесь имеется и ярко сияющий царь звезд Сириус, будут и другие звезды 1, 2, 3 . . . величин, будут и так называемые туманности . . .

Сделанные авторами измерения показали, что в стекле с самыми крупными частицами золота приходится последних на кубический миллиметр от 25 до 100 тысяч; самых мелких из дающих сколько-нибудь резкие кружки света зеленого цвета от 3000 миллионов до 16000 миллионов, что дает от 3 до 16 частиц на один кубический микрон, т. е. в среднем десяток частиц.

Среднее расстояние частиц в стекле с самыми крупными частицами было около 25μ , с наиболее мелкими — всего около $0,5 \mu$.

Зная содержание золота в стекле, можно было подсчитать, каков приблизительно размер каждой частицы: оказалось, что если бы частицы были кубиками, то самые крупные имели бы длину около $800 \mu\mu$, самые мелкие — около $4 \mu\mu$. Чтобы пересчитать поштучно все эти 16000 миллионов частиц в одном куб. мм., считая без отдыха день и ночь по 3 штуки в секунду, понадобилось бы около 170 лет.

Добытые авторами численные данные, конечно, не абсолютно верны; несмотря на то, что размеры частиц определялись двумя способами (считали частицы или мерили их взаимные расстояния) все же неравномерность самих частиц и их взаимных расстояний, возможность считать лишь немногие частицы в немногих разных местах стекла, трудность определения весового содержания золота (его очень мало) — все это бесспорно влияет на численные данные. Кроме того, хотя частицы размером в $6-7 \mu\mu$ были видны и хорошо, частицы в $4 \mu\mu$ наблюдать уже было трудно.

Все это вместе взятое ведет к тому, что истинный размер частичек средней величины может быть на $\frac{1}{5}$ более, чем нашли авторы; для частичек наиболее крупных истинные размеры несомненно менее определенных авторами. Наконец, по отношению к наиболее интересным, самым мелким частицам ошибки наблюдения слагаются в том смысле, что вычисленные размеры могут быть раза в два, три более истинных, но никак не менее, — это потому, что в этом случае частицы встречаются группами, неразделяемыми в микроскоп и потому считаемыми за одну частицу. Итак, несколько $\mu\mu$ — вот предельный размер частичек, «виденных» Зидентопфом и Жигмонди.

Изучению бактерийных форм громадное препятствие представляет их «крайняя», по обычному масштабу, малость; одной из достоверно известных, благодаря микроскопу, таких форм является гриппозная палочка, потому что ее размеры доходят до нескольких десятых микрона (*С. М. Лукъянов*): наши немецкие авторы открыли мир частиц в 100 раз более мелких, чем гриппозная палочка! . . .

Теперь естественно возникает вопрос, как далеко можно идти разбираемым путем, какова должна быть наименьшая площадь частицы, дающая при наилучших условиях опыта еще видимый глазу дифракционный кружок. По подсчету авторов, эта площадь есть 36 квадратных микронов, т. е. кружок, диаметром около 7 микронов. Мы видим, как это справедливо заключают и авторы, они подошли к самой границе того, что дает их метод.

Но он был вслед затем разными учеными значительно усовершенствован.

Нам уже приходилось говорить о т. н. коллоидах.

Сравнительно давно уже обнаружено, что и металлы могут быть получены в виде коллоидов, например, золото, и тогда они «растворимы» в воде, образуя так называемый коллоидальный раствор металла. Для золота — это резко окрашенная в красный цвет жидкость. Согласно общему распространенному мнению, коллоидальные растворы не настоящие растворы; частицы растворенного вещества в них просто «взвешены», но эти частицы настолько мелки, что их нельзя отделить от жидкости обычным фильтрованием. Вместе с тем эти частицы крупны, сравнительно с молекулами неорганических обычных тел. Иначе говоря, в коллоидальных растворах мы имеем опять дело с ультрамикроскопическими частицами. И действительно, уже *Зидентопф* и *Жигмонди* видели эти частицы в коллоидальных растворах золота: они оказались в «чрезвычайно живом движении»; оказалось даже возможным приготовить раствор с частицами, уже по размерам лежащими за пределами способа авторов. Так как эти последние наблюдали частицы размером в несколько $\mu\mu$, а молекулы имеют размер в несколько десятых $\mu\mu$, то, очевидно, молекулы всего в десяток или, может быть, в два, три десятка раз менее видимых ультрамикроскопических частиц.

Но ведь мы знаем, что в очень многих случаях строение тел очень сложно: тела состоят не из отдельных молекул (как газы), а из целых групп молекул, содержащих много их на очень близких между собой расстояниях. Очевидно, такая группа из сплоченных вместе десятков молекул может быть видима при средствах наших авторов, если только эти группы отделены друг от друга хотя на несколько десятых микрона.

К таким «высокомолекулярным» телам принадлежат тела флуоресцирующие. Здесь наблюдению будет помогать и то обстоятельство, что, кроме света, дифрактированного молекулами, последние и сами ярко светятся, флуоресцируют. Раздвинуть молекулярные группы мы можем, растворяя флуоресцирующее вещество, например, в воде: и наши авторы утверждают, что при очень хорошем солнечном освещении им удалось несколько раз видеть такие молекулярные группы.

Далее, такие органические вещества, как белок, картофельный крахмал и т. п., состоят из молекулярных групп с очень большим числом молекул. Очевидно, нет никаких принципиальных затруднений увидеть и эти молекулярные комплексы, если пользоваться растворами и при помощи окраски сделать эти группы и воду возможно более различными в оптическом отношении.

В 60-х годах один из созицателей кинетической теории газов — *Лошмидт* — сравнивал молекулярные размеры с теми малыми величинами, какие мы видим в микроскоп. По *Лошмидту* выходило, — это цитирует *Максвелль* в своей знаменитой статье «Atom», — что в кубике со стороной в $\frac{1}{4}$ микрона будет от 60 до 100 миллионов молекул какого-нибудь газа. Здесь вкрадась какая-то ошибка. Так как в кубическом миллиметре газа находится 30 000 миллиардов молекул, то в кубическом микроне будет в 1000 миллионов раз меньше, т. е., как мы уже видели, всего около 30 миллионов, а в $\frac{1}{64}$ кубического микрона. стало быть, придется не 60 и не 100 миллионов, а всего лишь около полумиллиона молекул.

При переходе тела из газообразного состояния в жидкое или твердое, молекулы его собираются нередко в т. н. группы, отделенные одна от другой большим промежутком, чем промежуток между молекулами одной и той же группы. Особенно много, сравнительно, молекул в группах у коллоидов, к которым принадлежит большинство веществ, играющих особо видную роль в явлениях жизни, например, белок, крахмал и т. п. Если принять теперь, что такая органическая молекулярная группа содержит в себе всего 50 молекул (*Максвелль*), то клочок организованной материи в $\frac{1}{64}$ кубического микрона об'емом состоял бы из 10 000 групп; но вещество живой клетки содержит от 80 до 90 % воды *Ляббе* (*Labbé*); значит, наш клочок живой материи имеет менее 2000 групп. Но допустим даже, что наши числа не совсем точны; пусть будет не две, а просто несколько тысяч групп. Тогда гриппозная палочка, об'ем которой около 0,1 кубического микрона, тоже будет состоять из нескольких тысяч групп.

Что же скажем мы об известных ныне, живых образованиях, растущих и размножающихся, у которых об'ем раз в 20 (*С. М. Лукьянов*)

менее об'ёма гриппозной палочки, т. е. состоящих всего из нескольких сот молекулярных групп! . . .

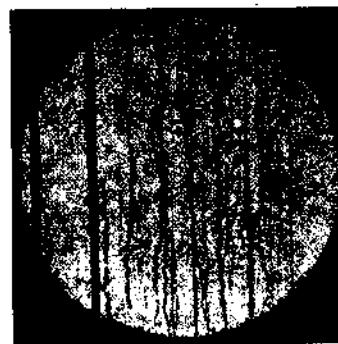
И когда мы накануне того, чтобы увидеть эти группы, как может не считаться серьезно с этими фактами какая-либо теория наследственности?

«*Ins Innere der Natur dringt kein geschaffener Geist*», — сказал немецкий поэт*) и этот стих не раз повторяли выдающиеся мыслители. Но разве те молекулярные группы, которые почти видели *Зидентопф* и *Жигмонди* и которые доступны всякому натуралисту, разве это не глубь, не недра природы?

Вся настоящая глава под тем же заглавием была напечатана мною 16 лет тому назад в журнале «Научное Слово». Метод, примененный *Зидентопф* и *Жигмонди*, с тех пор был разработан и усовершенствован, коллоидальные растворы многократно наблюдались. Между тем вскоре начал публиковать свои наблюдения *Перрен*, наблюдения, как мы видели, совсем по иному способу, без помощи т. н. ультрамикроскопа, и наблюдения, в которых мельчайшие частички смолистого вещества имели размер $0,42 \mu$ (диаметр), между тем как в опытах *Зидентопфа* и *Жигмонди* самые крупные имели диаметр $0,8 \mu$, а самые мелкие доходили до диаметра в 160 раз менее!

Но в то самое время, когда *Перрен* опубликовал свои первые работы (1909), также *Зидентопф* увидел в коллоидальном растворе серебра частички, с размером около $0,02 \mu$, т. е. в двадцать раз меньшие, чем шарики *Перрена*, и сфотографировал их движение на падающей фотографической пластинке. Тогда очень тесные зигзаги каждой частицы растягиваются в зазубренную линию (черт. 50); между тем как неподвижная частица нарисовала бы на пластинке просто прямую линию, которая и видна на фотографии (частицы прилипли к стеклу сосуда, содержащего жидкость). Две толстые черты налево своим взаимным расстоянием дают время в $\frac{1}{50}$ секунды (следы двух сигналов). Таким образом, нашему глазу оказались доступны частички в $4 \mu\mu$ неподвижные и в $20 \mu\mu$ — движущиеся!

Далее этого, однако, до середины 1914 года успехов в этом направлении и этими путями не было. Было ли что-либо сделано за время с тех пор — у меня сведений нет. Молекул неорганического



Черт. 50.

*) Природы в глубь не проникает сотворенный ум.

вещества, повидимому, никто еще не наблюдал и ныне, как и 16 лет тому назад. Я могу поэтому вновь повторить те соображения, которые по этому поводу были мною высказаны в 1903 году.

Почему нельзя было увидеть молекулы, особенно после того, как уже видели люди частицы в 4 $\mu\mu$ диаметра?

Мне скажут, что от группы из многих слитных молекул до одной еще далеко. Согласен, но весь вопрос в том и состоит, как далеко.

В кубическом микроне стекла наши авторы насчитывали в среднем десяток ультрамикроскопических частиц золота; мы видели, что совсем нетрудно получить газ с 30 молекулами в кубическом микроне: само собой разумеется, что еще легче получить раствор какой-нибудь соли с таким или еще меньшим содержанием молекул. Но ведь иметь в поле зрения микроскопа на площадь в квадратный сантиметр 4 или 10,15 дифракционных кружков не составляет большой разницы и не в этом, конечно, обстоятельстве может лежать препятствие к тому, чтобы видеть молекулы.

Далее, между частицами золота, наиболее мелкими, расстояния были в среднем около 0,5 микрона; у газа они будут раза в три меньше, т. е. как раз лежать на границе действия микроскопа, и при освещении синим или фиолетовым светом, эти расстояния могут быть видимы в микроскоп. Это обстоятельство, стало быть, тоже не ставит нам каких-либо непереводимых пределов.

Немецкие авторы получали дифракционный кружок в миллиметр диаметром от частиц размером в 0,2 микрона: «увеличение» микроскопа, как видим, доходило до 50 000 раз! Если бы размеры кружка и частицы все время оставались между собой приблизительно пропорциональны, то молекула со средним размером в 6 десятимиллионных миллиметра представилась бы кружком в $1/88$ мм диаметром. Но $1/88$ мм — это толщина волоса, т. е. величина, хорошо видимая, если достаточно света. Но зачем нам пользоваться непременно глазом, когда в нашем расположении такой удивительный метод, как фотография? И если мы вспомним, что дает фотография в руках астрономов, желающих наблюдать «невидимые» звезды 13—16 величин, мы вряд ли хотя на минуту усомнимся, что частицы хотя бы золота, размером с молекулу, можно сделать видимыми, ничего не меняя по существу в расположении приборов Зидентопфа и Жигмонди и лишь заменяя глаз фотографической пластинкой.

Гораздо более значения имеет иной вопрос: могут ли молекулы разбрасывать свет? Ответ должен быть утвердительный: и действительно, еще в 1899 году лорд Рейли (*Lord Rayleigh*) указал даже на то, что нет необходимости допускать существование носящихся в ат-

мосфере нылинок, чтобы об'яснить происхождение голубого цвета неба. Тем более, что оно является нам голубым и на высоких горах, где нылинок почти нет. И размеры молекул, и их число как раз таковы, что они должны вследствие явлений дифракции «создать небо». И в 1902 г. лорд Кельвин вычислил на основании этого Лошмидтова число для воздуха и нашел близко к истинному

$$N_0 = 2,47 \cdot 10^{19}.$$

Разбрасываемый частицами свет тем ярче, чем их размеры ближе к длине световых волн; так, частички золота в микрон размером «сияют» так ярко, что ослепленный ими глаз долго потом не может различить частиц с размерами в 50 раз меньшими. Поэтому, укорачивая длину световой волны, например, в два раза, т. е. применяя ультрафиолетовые лучи, мы получим не только, как уже упомянуто выше, усиление действия микроскопа, но и значительный выигрыш в яркости разбрасываемого молекулами света.

Итак, с этой стороны не только принципиально, но и практически, не встречается непреодолимых затруднений к тому, чтобы сделать молекулы видимыми.

Если молекулы раз в десять-двадцать мельче самых мелких частиц Зидентопфа и Жигмонди, то вся задача сводится к тому, чтобы сделать способ этих ученых раз в десять-двадцать чувствительнее. Но разве числа 10, 20, как мера усиления действия какого-либо физического прибора, являются для нас «роковыми»? Отнюдь нет. Напротив того, вся история научного прогресса за XIX век неопровергнуто ясно убеждает нас, что и гораздо большие числа нам не страшны. Стоит сравнить любой современный физический прибор с его прототипом, применявшимся хоть полвека тому назад.

Но мы все время говорили о молекулах неподвижных; между тем они движутся, и очень быстро движутся. Это движение нельзя видеть глазом. Не здесь ли, наконец, предел, которого мы не перейдем? Нет, и не здесь!

Применяя фотографию, мы отказываемся уже от пользования нашим органом зрения. Но фотография есть как раз наш «искусственный глаз» для зрения быстро движущихся предметов. Так, нетрудно получить фотографический снимок с летящей пули, — снимок, на котором видна не только пуля, но и сжатый ею слой воздуха, ибо пуля несетя быстрее, чем распространяется в воздухе волна сгущения (скорость звука), ею вызванная. Но ведь летящая пуля — это тоже своего рода молекула, только молекула сравнительно гигантского размера!

Мы видим теперь, что нет препятствий к фотографированию неподвижной частицы размером с молекулу; нет препятствий к фотогра-

фированию тела, летящего со скоростью молекул. Скажем ли мы после этого, что неоднородности структуры материи, хотя бы и движущиеся с быстротой современных пуль и имеющие размеры в несколько десятимиллионных миллиметра, навсегда будут недоступны нашему глазу? Очевидно, нет, и ни в каком случае нет.

В 1893 г. Амброни писал, что щели, уже 100 $\mu\mu$, представлялись в микроскоп только видимыми линиями, над которыми нельзя было делать никаких измерений, даже при самых сильных увеличениях. Прошло всего девять лет и оказалось возможным не только считать, но и оценивать размеры частиц, в 25 раз более мелких. Остается сделать еще такой же шаг вперед — и для человеческого взора в значительной полноте раскроются тайны молекулярного мира.

И вот недалеко, может быть, то время, когда люди, сидя перед кинематографом, воочию увидят эти движущиеся молекулы, правильнее — их «օրեոլы», их «призраки»... Конечно, это движение будет, не «натуральное», а с искусственно замедленными скоростями; но, давая пленке кинематографа ту скорость, с которой она двигалась при снимках и освещая ее затем мгновенной электрической искрой, мы бы увидели молекулы так же, как может быть видима летящая цуля при вспышке молний.

И представляя себе эту картину, снова трудно удержаться и не вспомнить о том максвеллевском демоне, который может наблюдать молекулярное движение и манипулировать молекулами, как мы биллиардными шарами...

Таким образом, тот миф, которым в глазах некоторых естествоиспытателей последнего времени являлись молекулы и их движение, обещает скоро сделаться реальностью, очевидной в буквальном смысле этого слова.

Мы исчерпали нашу тему об атомах материи и энергии; но атомное строение мира этим не ограничивается; есть еще атомы совсем в иной области, об них нам быть может придется говорить в другом месте. Эти атомы дают новый и богатый материал для решения и тех вопросов, которые в настоящее время лишь только затронуты, но решения не получили: вопросы о происхождении массы, о строении атомов вещества и мн. др. Так идея атомности проникает весь подлежащий нашему наблюдению мир. Та скрытая искра небесного огня, которую, согласно древней легенде, принес на землю Прометей, дает мыслящему человечеству возможность постичь многое, чему как будто было суждено остаться скрытым от его взоров. Пусть не всегда и не везде нам

удалось пока сорвать покров с тайн природы; пусть временно мы впадаем в грубые, быть может, ошибки, считая на протяжении десятилетий за истину один лишь ее призрак:

Es irrt der Mensch, solang er strebt...*)

И если, по *Маху*, миронимание французских энциклопедистов XVIII века (вроде, напр., *Лапласа*) — миронимание, к которому мы и ныне стремимся — есть, «механическая мифология, недалекая от анимистической мифологии древних религий», то эта «мифология» очень своеобразна ... Ее характерный признак — это стремление к единству составленного нами себе образа физического мира, единству во всем, единству для всех мест и времен, для всех исследователей, всех наций и всех культур (*Планк*). «Никто не видел ультрафиолетовых лучей; ни один химик не имел в своей пробирке натрия с солнца, но мы знаем, что ультрафиолетовые лучи есть то-то и то-то, а натрий на солнце таков же, как и на нашей земле. Существовал ли закон сохранения энергии тогда, когда ни один человек о нем не думал, или будут ли вращаться небесные тела согласно законам всемирного тяготения тогда, когда земля будет в развалинах? Да! И это, несмотря на то, что по теории *Маха*, весьма распространенной среди натуралистов, ничего реального, кроме наших собственных ощущений, нет, и все естествознание в конечном счете есть экономическое приспособление нашего мышления к нашим чувствованиям, к чему нас побуждает борьба за существование. Между тем, как раз наши представления о мире менее всего субъективны. И когда два физика приходят к разным результатам, никому не приходит в голову, что это — разница в их неодинаковых ощущениях». «Атомы не менее реальны, чем небесные тела; если мы говорим, что 1 атом водорода весит $1,6 \cdot 10^{-24}$ грамма, то это не менее реально, чем вес луны в $7 \cdot 10^{25}$ граммов. И как атом водорода нельзя положить на чашку весов, так и масса планеты Нептуна былазвешена ранее, чем его увидал человеческий глаз. *Мах* и его последователи — это реакция против тех увлечений, которые имели место вслед за открытием принципа сохранения энергии. *Маху* чуждо требование постоянной, независимой от смены времен и народов, картины мира. Между тем мы приближаемся как раз к этой цели. И наш нынешний образ физического мира, хотя и неясный, и пестрый, все же имеет в себе черты, которые неуничтожимы никакой революцией — ни в природе, ни в человеческом духе». «Николай Коперник, Иоганн Кеплер, Исаак Ньютон, Христиан Гейгенс, Михаил Фарадей творили не ради экономии мышления, а вследствие твердой, как скала

*) Человек ошибается, что бы он ни делал.

(покоящейся ли на художественной или же на религиозной основе). веры в реальность их мира» (*Планк*).

Наука есть учение о существующем, о реальном, а не о кажущемся и мнимом. Не может быть науки о призраках, и не должно быть в науке безнадежного скептицизма — этого проявления как бы страха пред неизвестным. Такой страх разрушает ход мысли у гениев человечества, тормозит полет их фантазии и душит в своих цепях всякий возможный прогресс точного знания, без которого невозможно счастье будущего человечества.

Точно также было бы громадной ошибкой думать, что наука должна преследовать непосредственные утилитарные цели, служить, так сказать, технике, и что для государства поощрение техники всякого рода важнее поощрения чистого знания. Это не так. И хотя положение это для людей науки давно стало трюизмом, но в широких кругах эта мысль еще не получила своего признания.

История физики показывает нам, что ни одна прямо поставленная практическая цель не была достигнута, пока работы в области чистого знания, совсем независимые от этой цели, не подготовили нужный материал. Сколько труда и физического, и умственного потратило человечество на изобретение «вечного двигателя» (*perpetuum mobile*); со времени легенды о крыльях Икара до Л. да Винчи и от эпохи возрождения до наших дней, люди жаждали уподобиться птице, а результата все не было. И полететь быстрее птиц человеку удалось лишь тогда, когда физика, химия, механика, работая независимо и свободно, дали все для осуществления нужных двигателей. Четверть века было употреблено на осуществление простой, казалось бы, цели — сжигания газов; наконец это удалось. И что же: для жизни, для практики это не получило значения. Понадобилось еще четверть века для решения этого вопроса и решился он совсем неожиданно, когда немецкий инженер *Линде* (*Linde*) в конце XIX века вдумался в чисто теоретический опыт Томсона и Джоуля, преследовавших полвека ранее мелкую и пустую цель, узнать, насколько газы уклоняются от закона *Мариотта*.

Кто мог думать, что невинный опыт *Гальвани* (*L. Galvani*, 1791) над лягушкой послужит вскоре основанием половины электротехники, а другой простой и пустой на вид опыт *Фарадея* (1831) над т. н. индукцией токов электричества создаст другую ее половину. Но зачем нам итти так далеко. Чуть не полвека человечество видело и знало о свечении трубок с разреженными газами т. н. трубки *Гейслера* (*Geißler*), под влиянием прохода через них электричества, но кому могло притти в голову искать здесь X-лучи. Еще разве пример мы видим в опытах *Герца* (*H. Hertz*, 1889), имевших в виду решение совсем отвлеченного

вопроса об электрическом происхождении света, т. е. проверку идеи *Линевека* о том, что свет — электромагнитное явление. Неожиданным следствием этих опытов вышел телеграф без проводов, наши теперешние «радио». И так всегда и везде. «Все практические успехи», указал *Гельмгольц* давно, выросли совсем неожиданно из исследований, которые могли казаться самыми бесполезными пустяками непосвященным, тогда как посвященный хотя и видел там еще скрытое отношение причины и действия, но мог следить за ними только из чисто теоретического интереса. И верно по тому же поводу сказал поэт:

«Wer um die Göttin freit, sucht in ihr nicht das Weib»*).

И без этой богини, без науки самодовлеющей, науки *an und für sich*, невозможно вообще достижение каких бы то ни было технических и практических целей, ведущих к прогрессу той же техники. Это надо твердо помнить . . .

Казань, Октябрь 1919 г.

*.) Богиню чтя, не женщину ведь ищут в ней

Содержание 1-ой части.

	Стр.
Вступление	1
I. Молекулярный атомизм строения тел	6
II. Темпера, как молекулярное движение	17
III. Кинетическая теория газов	23
IV. Как кинетическая теория предсказывает явления	38
V. Как можно извесить и смерить молекулы	50
VI. Молекулярный мир, как хаос	71
VII. Непрерывность состояния вещества	89
VIII. Атомы энергии	106
IX. Что такое молекулы и атомы	121
X. Можно ли надеяться увидеть молекулы	141