

ТОМАС ЭНДРЮС

О

НЕПРЕРЫВНОСТИ

ГАЗООБРАЗНОГО

И ЖИДКОГО

СОСТОЯНИЙ

ВЕЩЕСТВА

Дзяржаўная

Дзяржаўная

Подадзена

БІБЛІЯТЭКА



МОСКВА

ЛЕНИНГРАД

ГОСУДАРСТВЕННОЕ

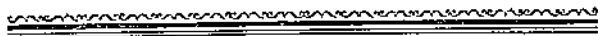
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

1933

КЛАССИКИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

под общей редакцией

И.И.Агола, С.И.Вавилова, М.Я.Выгодского
Б.М.Гессева, М.А.Левина, А.А.Максимова
А.А.Михайлова, П.П.Роцена, А.Я.Хинчина



53

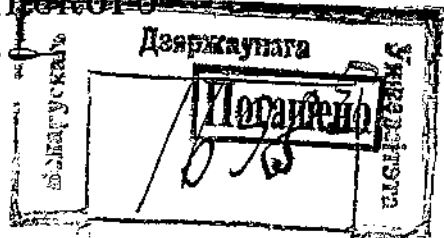
Э 64

ТОМАС ЭНДРЮС

Депозитарий

О НЕПРЕРЫВНОСТИ
ГАЗООБРАЗНОГОИ ЖИДКОГО
СОСТОЯНИИ
ВЕЩЕСТВАПеревод Е. Сиротина
под редакцией и с примечаниями

А. Бачинского

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ
МОСКВА 1933 ЛЕНИНГРАДРЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

71409331

Переплет, суперобложка и гра-
фическая орнаментация книги
художника
Н. Н. ЛОВАНОВА

Редакционную работу провел
А. П. ЮШКЕВИЧ

Оформил А. И. АРХАНГЕЛЬСКИЙ
Корректор Э. Я. ПОПОВА
Выпускающий В. П. Морев

Рукопись сдана в производство в 1932 г.
Листы подписаны к печати в августе.
Книга вышла в свет в сентябре 1933 г.
в количестве 3000 экз. на бумаге фор-
мата $18 \times 10\frac{1}{2}$, печатных знаков в
листе 47 000, листов в книге 3 $\frac{1}{2}$. Найдено
Т-10-5-4к. Заказ № 4091. ГТТИ 688.
Уполномоченный Главлита В-52509:

1-я типография Огиза РСФСР
образцовая. Москва, Валовая, 28.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

Две работы Томаса Эндрюса, составляющие содержание настоящего выпуска серии „Классиков естествознания“, сыграли первостатейную роль в развитии учения о жидком и газообразном состояниях вещества.

Из этих двух работ особенно замечательна первая (1869 г.). Она содержит следующие пять чрезвычайно важных результатов:

1) здесь впервые дана (в цифрах и графически, в диаграмме Клапейрона) полная сеть экспериментальных изотерм для химически-индивидуального вещества (углекислоты) как ниже критической температуры (для газообразного и жидкого состояний), так и выше критической температуры;

2) определена весьма точно критическая температура¹ углекислоты и довольно точно — то давление, которое мы теперь называем критическим;

3) указано, что выше критической температуры состояние углекислоты при довольно больших давлениях не может быть с достоверностью названо ни жидким, ни газообразным; показана возможность перехода от обыкновенного газообразного состояния к

¹ Эндрюсом введены и самые термины: „критическая точка“, „критическая температура“.

обыкновенному жидкому (или обратно) путем непрерывного процесса — без резких изменений объема, без резкого поглощения тепла;

4) указано, что мы в этих опытах отнюдь не имеем дела с какой-то особенностью углекислоты, но что так же будет вести себя всякое индивидуальное вещество, могущее существовать в жидком и газообразном состояниях;

5) указано, что ниже критической температуры конденсация газа в жидкость может быть осуществлена приложением достаточного давления, тогда как выше критической температуры это невозможно.

Главные результаты второй работы Эндрюса (1876 г.) сводятся к следующему:

1) область экспериментального изучения изотерм углекислоты, по сравнению с первой работой, значительно расширена; интервал температур в первой работе — от $13^{\circ},1$ до $48^{\circ},1$, во второй — от 6° до 100° ; интервал давлений в первой работе — от 47 до 169 атмосфер, во второй — от 12 до 223 атмосфер;

2) на основании полученных им цифр Эндрюс строит эмпирическое уравнение изотермы для газообразной углекислоты; вид этого уравнения в современных обозначениях следующий:

$$pv = RT - \frac{c}{v},$$

где c есть убывающая функция температуры¹;

¹ Такое уравнение состояния было предложено в 1871 г. Рекнагелем (Recknagel, Ann. d. Phys., Ergbd., стр. 563, 1871).

3) рассматривая ход температурных коэффициентов объема и давления и их соотношение, Эндрюс приходит к таким выводам:

- а) эти коэффициенты не равны друг другу,
- б) они являются сложными функциями температуры и объема.

Два слова о принципе, положенном в основу настоящего перевода.

Перевод классика прежде всего должен быть точным.

Когда переводится не учебник, не популярная статья, а научный мемуар, то не дело переводчика поправлять не только стиль, но даже прямые погрешности, которые могут встретиться у переводимого автора. Иначе, что представил бы, скажем, перевод „Физики“ Аристотеля, исполняемый в настоящее время?

Надеемся, что требованию точности настоящий перевод удовлетворяет, что в этом смысле он заменяет подлинник¹.

Для того чтобы читатель, пользующийся данным переводом, мог находить в нем места, цитируемые

¹ Благие намерения, выраженные в последних словах, потерпели сильный ущерб при столкновении с конкретной действительностью. Малый формат книги причинил большие затруднения при размещении многочисленных таблиц, содержащихся в обеих статьях; в результате часть таблиц попала не на должное место.

по подлиннику, мы в тексте перевода отмечаем пагинацию оригинала курсивом в квадратных скобках; так, часть текста, лежащая между метками [575] и [576], находится в оригинале (т. е. в *Philosophical Transactions*) на 575-й странице, и т. п.

Квадратными скобками [] отмечаются вставки, сделанные переводчиком и редактором.

В конце книжки имеется несколько примечаний редактора. Ссылки в тексте на эти примечания даются при помощи русской буквы, поставленной в квадратные скобки, например [a].

А. Бачинский.

БИОГРАФИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ [a].

Томас Эндрюс родился 19 декабря 1813 г. в Бельфасте (Ирландия) в состоятельной купеческой семье. Из шестерых детей он был самым старшим. Получив среднее образование в родном городе, он пятнадцати лет поступает в Глазговский университет для изучения специально химии.

С самых ранних лет в мальчике чувствуется тяга к научному исследованию, которая особенно развивается под влиянием университетской обстановки. Состоятельность семьи, в свою очередь, дает возможность удовлетворять его научные запросы, и у него мало-помалу создается домашняя лаборатория для исследований по химии и физике. Неудивительно, что через несколько месяцев после своего вступления в университет он публикует две первых своих научных работы: одну — о действии двух пламен друг на друга, и другую — об определении бария и стронция в присутствии других щелочноземельных металлов. Жажда знания еще более развивается во время путешествия на континент, в которое Эндрюса отправили родители по совету физика Даниэля. В Париже он сгорает от нетерпения попасть в лабораторию Берцелиуса. Когда же он, наконец, устраивается для занятий в химической лаборатории Дюма, то его восторгам нет конца. Параллельно с работой по химии он начинает работать в госпитале, с целью получить и медицинское образование.

Болезнь помешала дальнейшему пребыванию Эндрюса в Париже, и он возвращается на родину. Здесь он проходит четырехгодичный курс „Троицкого колледжа“ в Дублине, одновременно слушает лекции в Ирландской медицинской школе и работает в двух госпиталях, получая всевозможные медали и отличия, какие только могла дать школа. Его увлечение медицинскими науками не меньше, чем увлечение химией, причем одно не мешает другому. Так, в 1833 г. у него было серьезное намерение (правда, не осуществившееся) отправиться в лабораторию Берцелиуса. В 1835 г. Эндрюс получает диплом Королевской хирургической коллегии в Эдинбурге и степень доктора медицины Эдинбургского университета. После неудачи с выставлением кандидатуры на кафедру химии в дублинских медицинских школах он получает таковую в Бельфасте в Royal Academic Institution.

К этому времени домашняя лаборатория Эндрюса приобретает уже значительные размеры. Здесь он, несмотря на обремененность педагогическими обязанностями, а также делами частной медицинской практики, оставлявшими очень мало досуга, неустанно работает над различными вопросами физики и физической химии: о проводимости электричества пламенем, об электродвижущей силе гальванических элементов, о теплоте химических реакций. В последнем вопросе он оказался соперником нашего знаменитого термохимика Гесса, давшего в этой области ряд основных законов. Начиная с 1841 г. Эндрюс проявляет усиленный интерес к этой области термохимии и достигает здесь настолько большого успеха, что Королевское общество в 1844 г. награждает его королевской медалью за работу „О тепловых изменениях, сопровождающих образование оснований“ (16-е по порядку научное исследование его), а в 1849 г. французская Академия наук присуждает ему премию в 1000 франков за всю совокупность работы в этом направлении.

В этом же году Королевское общество выбрало его своим членом.

Вместе с тем крепнут связи Эндриуса с ученым миром как Англии, так и заграницы. Еще в 1836 г., во время поездки в Париж, он возвращается в обществе таких выдающихся ученых, как Дюма, Ге-Люсак, Грем, показывает свои опыты с гальваническими элементами, вступает в переписку с Фарадеем и т. д. В 1850 г., путешествуя по Европе, он посещает крупнейших химиков и физиков: Шёнбейна в Базеле, Шрётера в Вене, Либиха в Мюнхене, Магнуса в Берлине.

Начиная с 1855 г. и по 1860 г. внимание Эндриуса сосредоточивается на изучении свойств озона как с химической, так и с физической стороны. Благодаря его трудам загадка этого малоустойчивого соединения значительно разъяснилась.

После почти десятилетнего перерыва в появлении научных работ Эндриус в 1869 г. читает Бекеровскую лекцию в Королевском обществе на тему „О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества“. Она представляет собой сводку результатов почти двенадцатилетних изысканий относительно поведения газов при изменении давления и температуры. Цель автора — доказать, что газообразное и жидкое состояния не являются чем-то разнородным друг относительно друга, но представляют только различные фазы одного и того же состояния. Непрерывными изменениями можно одно перевести в другое и, смотря по условиям, получить то ту, то другую фазу. Найти эти условия и являлось целью исследования докладчика. Как оказывается, центральную роль играет здесь так называемая „критическая температура“, т. е. особенная для каждого вещества температура, выше которой вещество при всевозможных условиях может находиться только в одном виде (как называть его — жидким или газообразным — безразлично); а ниже ее, при некоторых условиях, вещество может разделиться на две части, отличающиеся друг от друга раз-

личными физическими свойствами: показателями преломления, коэффициентами расширения, плотностями и т. д. Эти выводы были получены из точных наблюдений над поведением углекислоты под действием высоких давлений при различных температурах и должны быть распространены вообще на все газообразные и жидкие вещества. Отсюда получается рациональное определение понятий: „пар“ и „газ“. Как практический результат, следует также, что постоянные газы, как например водород, кислород и некоторые другие, которые до тех пор не поддавались сжижению, имеют такие низкие критические температуры, которых до тех пор не удавалось достигнуть. Надо только найти способ получать достаточно низкие температуры, и газы эти можно будет обратить в жидкость.

Насколько важными считал сам автор результаты своих трудных двенадцатилетних исследований, можно заключить из следующих строк, обращенных к жене: „Я действительно начинаю думать, что госпожа Природа, наконец, стала благосклонна ко мне и подарила меня открытием более высокого порядка, чем я мог когда-либо надеяться“.

1869 год был началом его полного признания как перво-классного исследователя. Всевозможные ученые учреждения оказывают ему знаки уважения. Ряд английских университетов подносит ему почетные докторские степени. На съездах Британской ассоциации неоднократно избирают его на председательское место. Французская Академия наук приглашает его прочесть доклад о его работах; и т. д. Крупнейшие ученые обращаются к нему, как к компетентному исследователю, могущему окончательно разрешить тот или иной вопрос о газовом состоянии. Так, разбирая вопрос о влиянии примеси азота на сжижение углекислоты с точки зрения закона Дальтона, К. Максвелл в частном письме к Эндриусу пишет в 1874 г.: „Вы меня очень обяжете, если известите, когда будут полностью опубликованы ваши опыты, так как числовые данные при выборе между

различными теориями газов будут иметь решающее значение".

В 1876 г. Эндрюс читает в Королевском обществе вторую Бекеровскую лекцию на тему "О газообразном состоянии вещества". Если первая лекция ценна своими новыми идеями относительно жидкого и газообразного состояния, то вторая поражает обилием чрезвычайно ценного материала о газовом состоянии и, с другой стороны, указывает новые пути, по которым должны идти дальнейшие исследования и новые вопросы, подлежащие разрешению.

В 1879 г. Эндрюс вышел в отставку, сложив с себя должность вице-президента Королевского колледжа в Бельфасте, каковую он занимал в течение 34 лет. С этого времени он жил в полном уединении в Бельфасте до самой смерти, последовавшей 26 ноября 1885 г.

Несмотря на свой живой характер и легкую возбудимость на людях, в лабораторной обстановке Эндрюс представлял собой идеальный тип сосредоточенного терпеливого наблюдателя, методичного как в постановке вопросов, так и в разрешении их, строгого в критике своих результатов. Его журналы представляют собой образец громадного количества данных, прекрасно систематизированных, но не загроможденных деталями. Таким исключительным качествам исследователя обязаны своим появлением предлагаемые здесь две классические работы.

ON THE CONTINUITY OF THE GASEOUS AND LIQUID STATES
OF MATTER

0

НЕПРЕРЫВНОСТИ
ГАЗООБРАЗНОГО И ЖИДКОГО
СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА [6]



55129110



[575]

1822 году Каньяр де-ля-Тур наблюдал, что некоторые жидкости, как например эфир, алкоголь вода, будучи нагреваемы в герметически запаянных стеклянных трубках, переходят, повидимому, в пар в пространстве, от двух до четырех раз превышающем начальный объем жидкости. Он сделал также несколько количественных определений тех давлений, которые развивались в этих опытах¹. В следующем году Фарадей, при помощи одного только давления, достиг сжижения хлора и некоторых других тел, которые до того времени были известны только в виде газа². Несколько лет спустя Тилорье получил твердую углекислоту и наблюдал, что коэффициент теплового расширения у жидкой углекислоты больше, чем у любого газообразного тела³. Второй мемуар Фарадея, опубликованный в 1826 г., значительно рас-

¹ Annales de chimie, 2-ème série, XXI, стр. 127 и 178; также XXII, стр. 410.

² Philosophical Transactions, 1823, стр. 160—189.

³ Annales de chimie, 2-ème série, IX, стр. 427, 432.

2 Т. Эндрюс.

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

ширил наши знания о действии холода и давления на газы¹. Реньо тщательно исследовал абсолютное изменение объема некоторых газов под действием давления в 20 атмосфер, и Пулье произвел несколько наблюдений относительно того же предмета. Опыты Натерера продвинули это исследование до огромного давления в 2790 атмосфер; и хотя его метод не вполне свободен от возражений, полученные им результаты все же являются ценными и заслуживают большего внимания, чем они находили до сих пор².

В 1861 г. появилась краткая заметка о некоторых моих прежних опытах в этом направлении. Кислород, водород, азот, окись углерода и окись азота были подвергаемы бóльшим давлениям, чем те, которые ранее получались в стеклянных трубках, и под этими давлениями подвергались охлаждению в ванне из углекислоты и эфира. Ни один из этих газов не обнаружил и следов сжижения, хотя объемы, при совместном действии холода и давления, доводились меньше чем до $\frac{1}{500}$ их обыкновенной величины³. В третьем издании „Химической физики“ Миллера, вышедшем в 1863 г., появилось краткое сообщение, представляющее выдержки из моего частного письма к д-ру Миллеру о некоторых новых результатах, полученных

¹ Philosophical Transactions, 1845, стр. 155.

² Poggendorff's Annalen, XCIV, стр. 436.

³ Report of the British Association for 1861. Transactions of Sections, стр. 76.

мною для углекислоты при некоторых определенных условиях давления и температуры. Так как эти результаты представляют наиболее существенную часть настоящего исследования и никогда не были опубликованы отдельно, то я позволю себе сделать нижеследующее извлечение из моего первоначального сообщения д-ру Миллеру.

„При частичном сжижении углекислоты посредством одного только давления и при постепенном повышении в то самое время температуры до [576] 88° Фар. поверхность раздела между жидкостью и газом делается менее резкой, теряет свою кривизну и, наконец, исчезает. В это время пространство заполнено однородным текучим веществом, в котором, в случае внезапного уменьшения давления или небольшого понижения температуры, обнаруживается характерное явление полос, перебегающих или волнующихся по всей его массе. При температурах выше 88° нельзя получить никакого видимого сжижения углекислоты или разделения ее на две отличных друг от друга формы вещества, даже если прилагать давление в 300 или 400 атмосфер. Окись азота дала сходные результаты¹“.

Аппарат, употреблявшийся при этом исследовании, представлен на таблице LXIII². На фигурах 1 и 2 он показан в простой форме, в которой он приме-

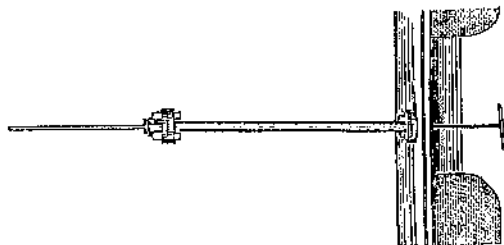
¹ Miller's Chemical Physics, 3rd edition, стр. 328.

² Под таким номером значится эта таблица чертежей в Philosophical Transactions. Примечание редактора.

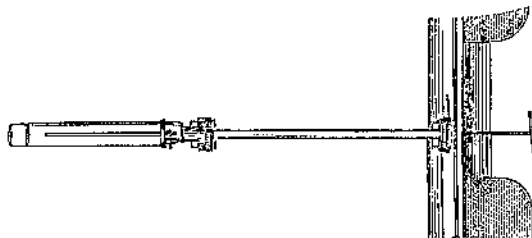
2*

нялся для сжатия одного только газа. На фигуре 3 дан разрез этого аппарата, а на фигуре 4 — другой разрез, с приспособлением для сильного охлаждения сжатого газа в пустоте. На фигурах 5 и 6 представлена сложная форма того же аппарата, посредством которой можно подвергать одному и тому же давлению одновременно два газа. Газ, подлежащий сжатию, вводился в трубку fa , имеющую капиллярный канал от a до b ; диаметр ее от b до c — около 2,5 миллиметра, а от c до f 1,25 миллиметра. Газ, тщательно осушенный, пропусклся в течение нескольких часов через трубку, открытую с обоих концов, как представлено ниже. Для поддержания умеренного течения газа через узкую капиллярную трубку, требовалось наличие столба воды в 2 метра высотой. В случае углекислоты, газ после прохождения через аппарат прогонялся посредством присоединенной трубки через ртуть, и время от времени бралась порция для определения его чистоты. Ток [газа] поддерживался до тех пор, пока, согласно пробе едким кали, количество оставшегося воздуха не доходило до некоторого постоянного минимума.

Из повторных определений я нашел, что в принятой мною усложненной установке количество остающегося воздуха не могло быть сделано меньше, чем $\frac{1}{500} - \frac{1}{1000}$ всего объема углекислоты. Такой остаток обнаруживался даже после непрерывного пропускания газа в течение 24 часов; и при рассмотрении некоторых результатов, полученных при действии высоких



Фиг. 1.



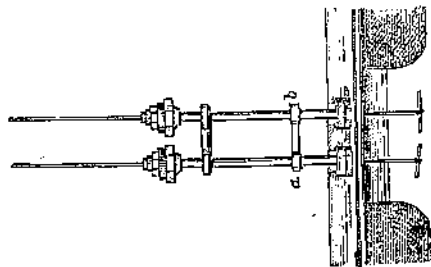
Фиг. 2.



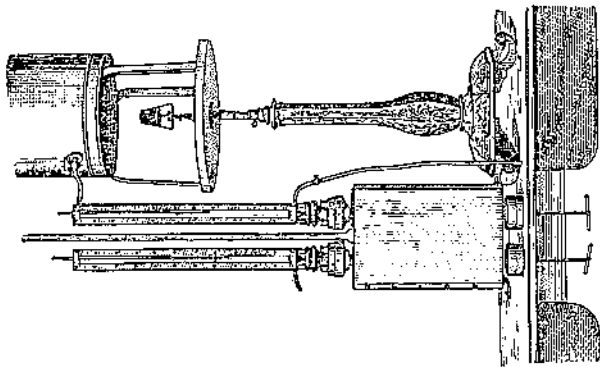
Фиг. 3.



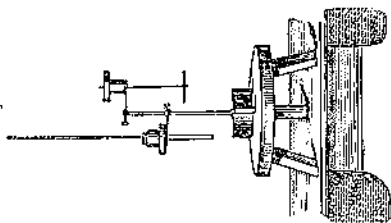
Фиг. 4.



Фиг. 5.

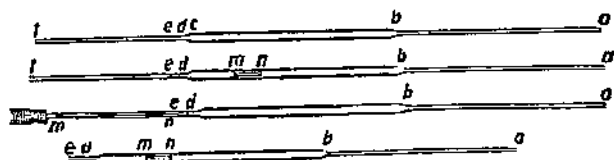


Фиг. 6.



Фиг. 7.

давлений на газ, присутствие этого малого количества воздуха должно быть тщательно учтено. Затем конец *a* капилляра запаивался, другой конец также закрывался и после этого вводился под поверхность чистой ртути, содержавшейся в стеклянном сосудике. Этот



нижний конец открывался под поверхностью ртути и посредством нагревания выгонялось небольшое количество газа [из трубки]. При охлаждении [затем] происходило сжатие, и в трубку входил небольшой столбик ртути. Затем сосудик и нижний конец трубки помещались под колокол воздушного насоса, и [577] производилась частичная откачка до тех пор, пока не удалялось около четвертой части всего газа. По восстановлении первоначального давления, столбик ртути входил [в трубку] и занимал место удаленного газа. Вынув конец трубки из-под поверхности ртути в сосуде и снова осторожно откачивая, можно было уменьшить столбик ртути до любой желаемой величины. Трубка, наполненная таким образом, имеет показанный [здесь] вид (фиг. на стр. [576]).

В узкой части трубки процарапывались две метки: одна в *d*, другая в *e*, на расстоянии около 10 миллиметров друг от друга, и определялась емкость

трубки от метки около a до d , а также от той же метки до e ; [для этого] трубка наполнялась ртутью при известной температуре, и ртуть взвешивалась. Теперь трубка приводилась точно в горизонтальное положение и сообщалась при помощи воздухонепроницаемого соединения с одним коленом U-образной трубки, наполненной ртутью. Каждое колено U-образной трубки имело 600 миллиметров в длину и 11 миллиметров в диаметре. Удалением ртути из внешнего колена U-образной трубки достигалось частичное разрежение, и столбик ртути (mn) передвигался в узкую часть (df). Вследствие различия в вместительности этой части трубки столбик ртути был теперь, примерно, в четыре раза длиннее, чем раньше. При небольшом старании легко было подогнать давление так, чтобы внутренний конец ртутного столбика совпадал с меткой e . Когда это было достигнуто, то при помощи катетометра производился точный отсчет разности уровней ртути в двух коленах U-образной трубки и, кроме того, тщательно отмечались высота барометра, а равно и температура. Подобные же наблюдения производились, когда газ занимал объем до метки d . Для вычисления объема газа при 0°C и 760 миллиметрах получались, таким образом, два независимых ряда отсчетов, и результаты обыкновенно совпадали между собою точнее, чем до $\frac{1}{1000}$. Затем трубка отъединялась от U-образной трубки, и часть ее, немного не доходя e , обрезалась, как показано на

фигуре стр. [576]; теперь трубка была готова для внесения в давяльный аппарат.

Капиллярные трубки были калиброваны с большою тщательностью, и их средняя емкость была определена взвешиванием столбика ртути, которого длина и положение в трубке были точно измеряемы. Один миллиметр трубки, употреблявшейся в этих опытах для воздуха, имел, в среднем, емкость 0,00002477 куб. сантиметра, а 1 миллиметр трубки для углекислоты 0,00003376 куб. сантиметра. Была составлена таблица, показывающая исправленную емкость каждой капиллярной трубки от запаянного конца для каждого миллиметра ее длины. В счет конуса, образовавшегося при запаявании трубки, было скинуто 0,5 миллиметра.

В целях ясности я описывал эти операции так, как будто они производились над трубкою, взятою сама по себе. На самом же деле трубка, перед наполнением ее газом, вставлялась в латунный наконечник (таблица LXIII, фиг. 7).

Конструкцию аппарата, употреблявшегося в этих опытах, легко понять из фигур 3 и 4 таблицы LXIII, которые представляют разрез аппарата в его простой форме. Два массивных латунных флянца крепко охватывают концы очень прочной, тянутой холодным способом медной трубы; при помощи этих флянцев можно прочно прикрепить болтами к концам медной трубы два латунных наконечника; соединения делаются непроницаемыми для воздуха при помощи кожаных про-

кладок. В нижнем наконечнике (фиг. 7) имеется стальной винт 180 миллиметров длиною, 4 миллиметра диаметром и с расстоянием в 0,5 миллиметра между [578] витками. Ввинчивая осторожно винт, можно легко получить давление в 400 атмосфер и выше. Подобный же наконечник, соединенный с верхним, флянцем, несет в себе стеклянную трубку, в которой заключен газ, подлежащий сжатию (фиг. 7). Перед свинчиванием аппарата он наполняется водой; давление получается ввинчиванием стального винта в воду¹.

В сложном аппарате (фиг. 5 и 6) внутреннее устройство то же самое, что и в простом. Между двумя частями аппарата устроено сообщение через *ab*. Который из двух стальных винтов, находящихся снизу, вращать — безразлично, так как давление немедленно распространяется внутри обеих медных труб и через посредство подвижных ртутных столбиков передается двум сжимаемым газам. Два винта устроены для того, чтобы было свободнее распоряжаться давлением. На фигуре 5 аппарат представлен без всяких принадлежностей. На фигуре 6 тот же аппарат показан с приспособлениями для поддержания капиллярных трубок и самого аппарата при постоянных температурах. Прямоугольный латунный ящик, закрытый спереди и сзади стеклянными пластинками, окружает каждую

¹ Первый аппарат был сконструирован для меня J. Smithe'ом в Бельфасте, редкостному механическому искусству и ценным советам которого я был чрезвычайно обязан в продолжение всего этого трудного исследования.

стеклянную трубку и позволяет удерживать ее при любой требуемой температуре при помощи тока воды. На фигуре показано приспособление для получения тока нагретой воды в ящике для трубки с углекислотой. Самый же аппарат, как показано на фигуре, заключен во внешний медный сосуд, который наполняется водой при температуре комнаты. Это последнее приспособление является существенным при производстве точных наблюдений.

Температура воды, которая окружала трубку с воздухом, приводилась к возможному совпадению с температурой комнаты, тогда как температура воды, окружавшей трубку с углекислотой, изменялась в различных опытах от 13°C до 48°C . В опытах, которые имеют быть описаны в этом сообщении, ртуть не показывалась в капиллярной части трубки с воздухом, пока давление не достигало, примерно, 40 атмосфер. Объемы воздуха и углекислоты тщательно отсчитывались при помощи катетометра; и за точность результатов можно было ручаться более чем до 0,05 миллиметра. Температура воды, окружающей трубку с углекислотой, определялась термометром, который был тщательно градуирован мною самим в произвольной шкале. Этот термометр был один из серии четырех [термометров], которые я изготовил несколько лет назад и которые все столь близко согласовались в своих показаниях, что после перевода отсчетов на градусы расхождение оказывалось совершенно ничтожным.

Я не делал попыток вычислять истинное давление по наблюдавшимся изменениям объема воздуха в наполненной им трубке. Для этой цели нужно было бы с точностью знать те отклонения от закона Мариота, какие обнаруживает атмосферный воздух в интервале давлений, применявшихся в этих опытах, а также изменение емкости капиллярной трубки в зависимости от внутреннего давления. В будущем сообщении я надеюсь иметь случай рассмотреть эту проблему, которую приходится решать скорее косвенным путем, чем прямыми опытами. Что касается уклонения воздуха от закона Мариота, [579] то, согласно опытам Реньо, ему соответствует кажущаяся ошибка немного более четверти атмосферы при давлении в 20 атмосфер и, согласно опытам Натерера, ошибка, приблизительно, в одну атмосферу при давлении, достигающем 107 атмосфер. Эти данные, очевидно, не достаточны, и я поэтому не пытался определять истинное давление из наблюдаемых изменений объема в трубке с воздухом. Впоследствии легко будет ввести поправки для нахождения истинного давления, когда они будут установлены; но для целей настоящего сообщения в этом нет надобности. Общий вид кривых, представляющих изменение объема углекислоты, едва ли испытает заметное изменение вследствие отклонений в трубке с воздухом; равным образом они не повлияют на общие заключения, к которым я пришел. Однако во всех случаях, когда говорится о давлениях, указываемых

кажущимся сжатием воздуха в наполненной им трубке, надобно подразумевать, что здесь имеются в виду только приблизительные значения давлений [*s*].

Чтобы получить емкость (в кубических сантиметрах) из веса (в граммах) ртути, заполняющей какую-нибудь часть стеклянной трубки, применялась следующая формула:

$$C = W \cdot \frac{1 + 0,000154 \cdot t}{13,596} \cdot 1,00012,$$

где *C* есть емкость в кубических сантиметрах, *W* — вес ртути, наполняющей трубку при температуре *t*, 0,000154 — коэффициент видимого расширения ртути в стекле, 13,596 — плотность ртути при 0° и 1,00012 — плотность воды при 4°.

Объем газа *V* при 0° и 760 миллиметрах давления выводился из двукратных наблюдений следующим образом:

$$V = C \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{h - d}{760},$$

где *C* — емкость трубки (фиг. стр. [576]) от *a* до *d* или от *a* до *e*, *t* — температура, *α* — коэффициент теплового расширения газа (0,00366 в случае воздуха, 0,0037 в случае углекислоты), *h* — высота барометра, приведенная к 0° и широте 45°, *d* — разность ртутных столбов в U-образной трубке, приведенная подобным же образом.

Определив таким образом объемы воздуха и углекислоты до сжатия, при 0° и 760 миллиметрах, легко было вычислять их объемы под тем же давлением

в 760 миллиметров при тех температурах, при которых производились измерения после сжатия газов, и отсюда выводить значения дробей, представляющих уменьшение объема. Но получаемые таким образом дроби не дают непосредственно сравнимых результатов для воздуха и углекислоты. Хотя стеклянные капиллярные трубки в аппарате (фиг. 6) сообщались с одним и тем же резервуаром, но давление на заключенные [в них] газы было не вполне одинаково вследствие того, что ртутные столбы, которые запирали воздух и углекислоту, были различной высоты. Столб в трубке с углекислотой всегда был выше, чем в трубке с воздухом, так что давление в последней было несколько больше, чем в первой. Разность в длине ртутных столбов редко превосходила 200 миллиметров, или около четверти атмосферы. Эта [580] поправка всегда вводилась, так же как и маленькая поправка в 7 миллиметров, на разность в капиллярной депрессии в двух трубках.

Чтобы яснее показать способы вычисления, я дам подробности одного опыта.

Объем воздуха при 0° и 760 миллиметрах, вычисленный из наблюдений, когда воздух занимал объем ae : 0,3124 куб. сантиметра.

Объем того же воздуха, вычисленный из наблюдений, когда воздух занимал объем ad : 0,3122 куб. сантиметра.

Средний объем воздуха при 0° и 760 миллиметрах: 0,3123 куб. сантиметра.

Объемы углекислоты, полученные подобным же образом из двух независимых наблюдений, были: 0,3096 и 0,3094 куб. сантиметра. Среднее: 0,3095 куб. сантиметра.

Длина столба воздуха в капиллярной трубке после сжатия при $10^{\circ},76$ была 272,9 миллиметра, что соответствовало 0,006757 куб. сантиметра. Отсюда имеем:

$$\delta' = \frac{0,006757}{0,3123 \times 1,0394} = \frac{1}{48,04}.$$

Но так как разность столбов в трубке с воздухом и в трубке с углекислотой после поправки на разность в капиллярной депрессии была 178 миллиметров, то этот результат нуждается в дальнейшей поправке $\left(\frac{178}{76}\right)$ атмосферы), чтобы сделаться сравнимым со сжатием в трубке с углекислотой. Окончательная величина для δ , [т. е. для] дроби, представляющей отношение объема сжатого воздуха при температуре опыта к его объему при той же температуре и под давлением одной атмосферы, будет:

$$\delta = \frac{1}{47,81}.$$

Соответствующая длина углекислоты в ее капиллярной трубке при $13^{\circ},22$ была 124,6 миллиметра, что эквивалентно 0,004211 куб. сантиметра, откуда соответствующая дробь для углекислоты получается:

$$\epsilon = \frac{0,004211}{0,3095 \times 1,0489} = \frac{1}{77,09}.$$

Отсюда следует, что то же давление, которое уменьшает данный объем воздуха при $10^{\circ},76$ до $\frac{1}{47,81}$ его объема при той же самой температуре под давлением в одну атмосферу, уменьшает объем углекислоты при $13^{\circ},22$ до $\frac{1}{77,09}$ ее объема при температуре $13^{\circ},22$ и под давлением в одну атмосферу. Или, допуская, что сжатие воздуха служит приблизительной мерой давления, можем сказать, что под давлением около 47,8 атмосферы углекислота при $13^{\circ},22$ сжимается до $\frac{1}{77,09}$ объема [который она занимала бы] под давлением в одну атмосферу.

В следующих таблицах δ есть дробь, представляющая взаимное отношение объемов воздуха после сжатия и до него, ϵ — соответствующая дробь для углекислоты, t — температура воздуха, t' — температура углекислоты, l — число единиц объема, которое занимали бы при температуре опыта и под давлением, оказываемым воздухом в наполненной им трубке, 17 000 объемов углекислоты, измеренные при 0° и 760 [581] миллиметрах. Величины l являются ординатами кривых линий, показанных на фигуре стр. [583]¹.

¹ Так как l есть полный объем, к которому приводится углекислота, то он не всегда относится к однородному веществу, но иногда к смеси газа и жидкости. Его значение в примере, приведенном в тексте, получается следующим образом:

$$l = 17\,000 \cdot \frac{0,004211}{0,3095} = 231,3.$$

Надо заметить, что при давлении в 48,89 атмосферы (определяемом сжатием воздуха в наполненной им трубке) начиналось сжижение. Эту точку нельзя было установить прямым наблюдением, оттого что малейшее видимое количество жидкости заменяет столбик газа по крайней мере в 2 или 3 миллиметра длиной. Она, тем не менее, была определяема косвенно: наблюдался объем газа [при температуре на] $0^{\circ},2 - 0^{\circ},3$ выше точки сжижения и вычислялось то сжатие, какое испытал бы газ, охлаждаясь до той температуры, при которой началось сжижение. Как можно видеть, небольшое повышение давления необходимо — даже в первоначальной стадии — для того, чтобы процесс продолжался. Так, воздушный манометр, после введения всех поправок [582], показал за время конденсации первой и второй трети углекислоты увеличение давления, примерно, на четверть атмосферы (с 48,89 до 49,15 атмосферы). Согласно теории, никакого изменения давления не должно было бы происходить. Эта кажущаяся аномалия объясняется присутствием следов воздуха $\left(\text{около } \frac{1}{500} \text{ части} \right)$ в углекислоте, о чем я уже говорил. Легко видеть, что повышение давления, обнаружившееся в этих опытах, объясняется присутствием этих малых количеств

[582] Если l однородно, то $\frac{1}{\epsilon}$ представляет плотность углекислоты относительно углекислого газа при температуре t' и под давлением в одну атмосферу.

[581]

ТАБЛИЦА I.
Углекислота при 13°,1.

δ	t	ϵ	t'	l
$\frac{1}{47,50}$	10°,75	$\frac{1}{76,16}$	13°,18	234,1
$\frac{1}{48,76}$	10,86	$\frac{1}{80,43}$	13,18	221,7
$\frac{1}{48,89}$	10,86	$\frac{1}{80,90}$	13,09	220,3
$\frac{1}{49,00}$	10,86	$\frac{1}{105,9}$	13,09	163,2
$\frac{1}{49,08}$	10,86	$\frac{1}{142,0}$	13,09	125,5
$\frac{1}{49,15}$	10,86	$\frac{1}{192,3}$	13,09	92,7
$\frac{1}{49,28}$	10,86	$\frac{1}{268,8}$	13,09	66,3
$\frac{1}{49,45}$	10,86	$\frac{1}{342,8}$	13,09	52,0
$\frac{1}{49,63}$	10,86	$\frac{1}{384,9}$	13,09	46,3
$\frac{1}{50,15}$	10,86	$\frac{1}{462,9}$	13,09	33,5
$\frac{1}{50,38}$	10,86	$\frac{1}{471,5}$	13,09	37,8
$\frac{1}{54,56}$	10,86	$\frac{1}{480,4}$	13,09	37,1
$\frac{1}{75,61}$	10,86	$\frac{1}{500,7}$	13,09	35,6
$\frac{1}{90,43}$	10,86	$\frac{1}{510,7}$	13,09	34,9

582] в здуха. Если данный объем углекислоты содержит $\frac{1}{500}$ воздуха, то этот воздух будет рассеян в пространстве в 500 раз большем, чем в том случае, если бы то же самое количество воздуха находилось в отдельности. Сжимайте смесь, пока она не будет под давлением в 50 атмосфер; теперь воздух займет [пространство] или будет рассеян по пространству в десять раз большему, чем он занимал бы в отдельности и под давлением в одну атмосферу; т. е. он распределится в занимаемом пространстве так, как будто бы он был один и под давлением $\frac{1}{10}$ атмосферы.

Во время сжижения углекислоты нужно прилагать давление для того, чтобы сжать этот воздух; при уменьшении объема наполовину требуется прибавление $\frac{1}{10}$ атмосферы. Действительные результаты, получаемые из опыта, приближаются к этому вычислению. Из подобных же соображений следует, что если взять смесь воздуха и углекислоты, например в равных объемах, то после начала сжижения придется увеличить давление на несколько атмосфер, чтобы всю углекислоту превратить в жидкость. Прямые опыты показали верность этого заключения.

Малое количество воздуха в углекислоте заметным образом нарушало ход сжижения в то время, когда почти вся углекислота была превращена в жидкость и когда ее объем был значителен по отношению к

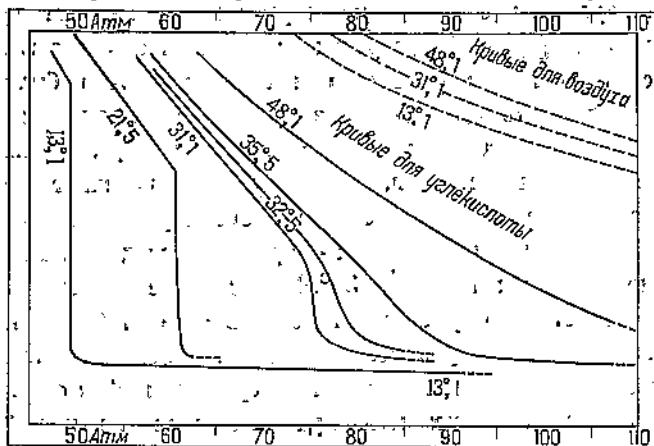
3 Т. Второе.

объему еще неконденсированной углекислоты. Некоторое время он сопротивлялся поглощению жидкостью, но при повышении давления до 50,4 атмосферы он целиком поглотился. Если бы углекислота была совершенно чиста, то часть кривой для $13^{\circ},1$ (фиг. стр. [583]), представляющая падение от газообразного к жидкому состоянию, была бы, без сомнения, прямой на всем своем протяжении и параллельной линиям равного давления.

ТАБЛИЦА II.
Углекислота при $21^{\circ},5$.

δ	t	ϵ	μ	l
$\frac{1}{46,70}$	$8^{\circ},63$	$\frac{1}{67,26}$	$21^{\circ},46$	272,9
$\frac{1}{60,05}$	$8,70$	$\frac{1}{114,7}$	21,46	160,0
$\frac{1}{60,29}$	$8,70$	$\frac{1}{174,8}$	21,46	105,0
$\frac{1}{60,55}$	$8,70$	$\frac{1}{240,5}$	21,46	76,3
$\frac{1}{61,00}$	$8,70$	$\frac{1}{367,7}$	21,46	49,9
$\frac{1}{62,21}$	$8,70$	$\frac{1}{440,0}$	21,46	41,7
$\frac{1}{62,50}$	$8,70$	$\frac{1}{443,3}$	21,46	41,4

[588] Кривая, представляющая результаты при $21^{\circ},5$, в общем имеет такую же форму, как кривая для $13^{\circ},1$, — как показано на нижеприведенном чертеже. При $13^{\circ},1$, под давлением около 49 атмосфер, объем углекислоты составляет немного больше трех пятых того объема, который был бы занят совершенным газом при тех же условиях. После сжижения угле-



кислота поддается сдавливанию гораздо больше, чем обыкновенные жидкости, но, по мере увеличения давления, сжимаемость, повидимому, уменьшается. Большая величина расширения при нагревании у жидкой углекислоты, отмеченная впервые у Тилорье, вполне подтверждается настоящим исследованием.

Следующая серия опытов была произведена при температуре $31^{\circ},1$, или на $0^{\circ},2$ выше той точки, при 3*

которой углекислота под действием одного только давления способна принять ясно видимую жидкую форму. С тех пор как я впервые опубликовал об этом факте в 1863 г., я произвел тщательные опыты для точного установления температуры этой критической точки для углекислоты; из трех опытов было найдено $30^{\circ},92\text{Ц}$ или $87^{\circ},7$ Фар. [2]. Хотя в интервале нескольких градусов выше этой температуры имеет место быстрое падение [кривой] при увеличении давления, когда газ сжат до такого объема, при котором можно было бы ожидать его сжижения, однако не происходит никакого разделения углекислоты на два различных физических состояния, поскольку указание на такое разделение дается действием света. При изменении давления или температуры — причем последняя всегда поддерживается выше $30^{\circ},92$ — сильные изменения плотности, которые имеют место вблизи этой точки, производят волнующиеся движения, описанные мною раньше: они напоминают, в преувеличенной форме, явления, получающиеся при смешении жидкостей различных плотностей, или когда столбы нагретого воздуха поднимаются сквозь более холодные слои. Легко так подобрать давление, чтобы половина трубки была наполнена неконденсированным газом, а другая половина — конденсированной жидкостью. Ниже критической температуры такое разделение имеет место: это легко установить по видимой граничной поверхности между жидкостью и газом и по искривлению у этой поверхности изображения какой-нибудь

перпен [584] дикулярной линии, находящейся сзади трубки. Но выше $30^{\circ},92$ нельзя видеть подобных явлений, и самое тщательное исследование не может открыть никакой неоднородности в состоянии углекислоты внутри трубки.

ТАБЛИЦА III.

Углекислота при $31^{\circ},1$.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{54,79}$	$11^{\circ},59$	$\frac{1}{80,55}$	$31^{\circ},17$	235,4
$\frac{1}{55,96}$	11,59	$\frac{1}{83,39}$	31,22	227,4
$\frac{1}{57,18}$	11,58	$\frac{1}{86,58}$	31,15	219,0
$\frac{1}{58,46}$	11,55	$\frac{1}{90,04}$	31,19	210,6
$\frac{1}{59,77}$	11,41	$\frac{1}{93,86}$	31,18	202,0
$\frac{1}{61,18}$	11,40	$\frac{1}{98,07}$	31,20	193,3
$\frac{1}{62,67}$	11,44	$\frac{1}{103,1}$	31,19	183,9
$\frac{1}{64,27}$	11,76	$\frac{1}{109,6}$	31,13	173,0
$\frac{1}{65,90}$	11,73	$\frac{1}{116,2}$	31,19	163,2
$\frac{1}{67,60}$	11,63	$\frac{1}{124,4}$	31,15	152,4

δ	t	$\frac{1}{\delta}$	ρ	$\frac{1}{\rho}$
$\frac{1}{69,39}$	11,55	$\frac{1}{134,5}$	31,03	140,9
$\frac{1}{71,25}$	11,40	$\frac{1}{147,8}$	31,06	128,2
$\frac{1}{73,26}$	11,45	$\frac{1}{169,0}$	31,09	112,2
$\frac{1}{73,83}$	13,00	$\frac{1}{174,4}$	31,08	108,7
$\frac{1}{75,40}$	11,62	$\frac{1}{311,1}$	31,06	60,9
$\frac{1}{77,64}$	11,65	$\frac{1}{369,1}$	31,06	51,3
$\frac{1}{79,92}$	11,16	$\frac{1}{383,0}$	31,10	49,4
$\frac{1}{82,44}$	11,23	$\frac{1}{395,7}$	31,07	47,9
$\frac{1}{85,19}$	11,45	$\frac{1}{405,5}$	31,05	46,7

Графическое представление этих опытов, как показано на предыдущей странице, дает видеть значительное отличие от кривых, построенных для низких температур. Пунктирные линии на чертеже представляют часть кривых для совершенного газа (предполагая, что объем его при 0° и под давлением в одну атмосферу — тот же самый, что и для углекислоты) при температурах 13°, 1, 31°, 1, и 48°, 1. Объем углекислоты при 31°, 1, надо заметить, уменьшается

довольно правильно; но гораздо быстрее, чем следовало бы по закону Мариота, пока давление не достигнет, примерно, 73 атмосфер. Затем уменьшение объема идет очень быстро; объем уменьшается, приблизительно, наполовину, пока давление увеличивается с 73 до 75 атмосфер, т. е. только на $\frac{1}{37}$ всего да-

вления. Однако падение не так [круто], как в случае образования жидкости при более низких [585] температурах; требуется постепенное повышение давления, чтобы его произвести. За время этого падения, как уже было отмечено, ничто не указывает, на какой бы то ни было стадии процесса, на присутствие в трубке двух состояний вещества. Выше 77 атмосфер углекислота при $31^{\circ},1$ поддается сглаживанию значительно меньше, чем до этих пор, причем объем ее уменьшается почти до той величины, которую она должна была бы занимать в жидком виде при той же температуре, при которой производились наблюдения.

[586] Кривая для $32^{\circ},5$ (стр. [583]) имеет близкое сходство с кривой для $31^{\circ},1$. Однако ее падение не так круто, как при этой последней температуре. Интервал давлений в опытах при $35^{\circ},5$ простирается от 57 до 107 атмосфер с лишком. Падение здесь — значительно меньше, и обрывистый характер его почти совсем исчезает. Оно наиболее значительно от 76 до 87 атмосфер, где возрастание давлений на одну седьмую производит уменьшение объема наполовину. При 107 атмосферах объем углекислоты становится почти согласным

[585]

ТАБЛИЦА IV.
Углекислота при 32°,5,

δ	t	ϵ	t'	l
$\frac{1}{57,88}$	12°,10	$\frac{1}{85,90}$	32°,50	221,7
$\frac{1}{71,52}$	12,15	$\frac{1}{140,3}$	32,34	135,6
$\frac{1}{73,60}$	12,30	$\frac{1}{156,0}$	32,45	122,0
$\frac{1}{74,02}$	12,30	$\frac{1}{159,9}$	32,46	119,1
$\frac{1}{76,25}$	12,40	$\frac{1}{191,7}$	32,38	99,3
$\frac{1}{78,52}$	12,50	$\frac{1}{311,8}$	32,48	61,1
$\frac{1}{79,77}$	12,35	$\frac{1}{351,3}$	32,54	54,2
$\frac{1}{84,90}$	12,35	$\frac{1}{387,8}$	32,75	49,1

[586] с величиной объема, который бы ей следовало занимать, если бы она происходила непосредственно из жидкой углекислоты, согласно закону расширения этого тела при нагревании.

Кривая для 48°,1 очень интересна. Падение, показанное на кривых для более низких температур, почти, если не совсем, исчезло, и сама кривая приближается к такой, которая представляла бы изменение объема

[585]

ТАБЛИЦА V.
Углекислота при 35°,5.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{56,80}$	15°,68	$\frac{1}{82,72}$	35°,49	232,5
$\frac{1}{59,34}$	15,70	$\frac{1}{88,94}$	35,54	216,2
$\frac{1}{62,15}$	15,66	$\frac{1}{96,41}$	35,52	199,5
$\frac{1}{65,23}$	15,66	$\frac{1}{106,0}$	35,51	181,4
$\frac{1}{68,66}$	15,75	$\frac{1}{118,4}$	35,47	162,4
$\frac{1}{72,45}$	15,79	$\frac{1}{135,1}$	35,48	142,3
$\frac{1}{76,58}$	15,52	$\frac{1}{161,2}$	35,55	119,3
$\frac{1}{81,28}$	15,61	$\frac{1}{228,0}$	35,55	84,4
$\frac{1}{86,60}$	15,67	$\frac{1}{351,9}$	35,48	54,6
$\frac{1}{89,52}$	15,67	$\frac{1}{373,7}$	35,50	51,5
$\frac{1}{92,64}$	15,64	$\frac{1}{387,9}$	35,61	49,6
$\frac{1}{99,57}$	15,61	$\frac{1}{411,0}$	35,55	46,8
$\frac{1}{107,6}$	15,47	$\frac{1}{430,2}$	35,53	44,7

[536]

Таблица VI.

Углекислота при 48°,1.

δ	t	ε	t'	l
$\frac{1}{62,60}$	15°,67	$\frac{1}{86,45}$	47°,95	231,5
$\frac{1}{68,46}$	15,79	$\frac{1}{99,39}$	48,05	201,4
$\frac{1}{75,58}$	15,87	$\frac{1}{117,8}$	48,12	170,0
$\frac{1}{84,35}$	15,91	$\frac{1}{146,8}$	48,25	136,5
$\frac{1}{95,19}$	15,83	$\frac{1}{198,5}$	48,13	100,8
$\frac{1}{109,4}$	16,23	$\frac{1}{298,4}$	48,25	67,2

у совершенного газа. В то же самое время сжатие гораздо больше, чем было бы в том случае, если бы закон Мариота хорошо выполнялся при этой температуре. Под давлением в 109 атмосфер углекислота быстро приближается к тому объему, который бы ей следовало занимать, если вычислять его на основании расширения жидкости; и если бы опыт не был прерван взрывом одной из трубок, то, без сомнения, при давлении в 120 или в 130 атмосфер объем упал бы до надлежащего положения.

Я не производил измерений для температур более высоких, чем 48°,1; но ясно, что с повышением тем-

пературы. кривая будет непрерывно приближаться к той, которая представляет изменение объема совершенного газа.

Я часто подвергал углекислоту, не делая точных измерений, гораздо более высоким давлениям, чем указанные в таблицах, и заставлял ее переходить, без всякого разрыва или перелома, из состояния, которое всеми рассматривается, как газообразное, в то, которое, подобным же образом, обычно рассматривают как жидкое состояние. Возьмите, например, данный объем газообразной углекислоты при 50°C или при более высокой температуре и подвергните ее возрастающему давлению, пока не будет достигнуто 150 атмосфер. В этом процессе объем будет постепенно уменьшаться с увеличением давления, и ни в какой стадии этого процесса не произойдет внезапного уменьшения объема без приложения внешнего давления. Когда давление полностью будет приложено, позволим температуре упасть настолько, что углекислота [587] достигнет обыкновенной температуры воздуха. В течение всей этой операции не происходило никакого разрыва непрерывности. Дело начинается с газа и через ряд постепенных изменений, нигде не представляющих какого-нибудь резкого изменения объема или внезапного развития тепла, кончается жидкостью. Самое тщательное наблюдение не могло открыть где-нибудь указания на изменение состояния углекислоты, или доказательство того, что в некотором периоде процесса часть ее была в одном физическом

состоянии, а часть — в другом. Поистине, никогда нельзя было бы догадаться, что газ действительно превратился в жидкость, если бы он сам не обнаруживал свое превращение, вскипая при устранении давления. Для удобства этот процесс разделялся на две стадии: сдавливание углекислоты и последующее ее охлаждение; но эти операции могли бы быть выполнены одновременно, если постараться так урегулировать приложение давления и ход охлаждения, чтобы давление не было ниже 76 атмосфер, когда углекислота охлаждена до 31° .

Мы теперь подготовлены к рассмотрению следующего важного вопроса. В каком состоянии находится углекислота, когда она переходит, при температурах выше 31° , от газообразного состояния к объему жидкости, не обнаруживая ни в какой части процесса признаков происшедшего сжижения? Продолжает ли она оставаться в газообразном состоянии, или она превратилась в жидкость, или мы имеем дело с новым состоянием материи? Если бы опыт был сделан при 100° или при более высокой температуре, когда всякие указания на падение [кривой] исчезают, то на этот вопрос, вероятно, ответили бы, что газ во время сжатия сохраняет свое газообразное состояние; но мало кто поколебался бы признать такой ответ правильным; если бы давление, как в опытах Натерера, прилагалось к таким газам, как водород или азот. С другой стороны, когда опыт производится с углекислотой при температурах немногим выше 31° , то

сильное падение [кривой], которое имеет место в одном периоде процесса, могло бы привести к догадке, что сжатие действительно имело место, хотя тщательное применение оптических критериев никогда не смогло открыть присутствие жидкости в соприкосновении с газом. Но против этого взгляда особенно сильно говорит то, что факт добавочного давления, которое все время требуется для дальнейшего уменьшения объема, противоречит известным законам, которые имеют место при переходе тел из газообразного состояния в жидкое. Кроме того, чем выше температура, при которой сжимают газ, тем меньше делается падение, и, наконец, оно исчезает.

Ответ на предыдущий вопрос, согласно с правильным, как мне кажется, истолкованием изложенных выше опытов, надо найти в близких внутренних соотношениях, которые существуют между газообразными и жидкими состояниями вещества. Обычное газовое и обычное жидкое состояния, это, — коротко говоря, только далеко отстоящие [друг от друга] формы одного и того же состояния вещества, и от одной формы можно перейти к другой при помощи ряда градаций настолько постепенных, что переход нигде не будет представлять никакого скачка или нарушения непрерывности. Переход от углекислоты, как совершенного газа, к углекислоте, как совершенной жидкости, может быть осуществлен, как мы видели, непрерывным процессом, а газ и жидкость суть только далеко отстоящие стадии в длинном ряде непрерывных физиче-

ческих изменений. При некоторых условиях температуры и давления углекислота находится, [588] истинно, в таком состоянии, которое можно охарактеризовать как неустойчивое, и вдруг переходит, с развитием тепла и помимо приложения добавочного давления или изменения температуры, к [такому] объему, который может быть достигнут при помощи непрерывного процесса только длинным и окольным путем. Во время происходящего здесь резкого изменения обнаруживается, пока протекает процесс, заметное различие в оптических и других физических свойствах углекислоты, которая сжалась в меньший объем, и еще не измененной углекислоты. Поэтому здесь не составляет никакого затруднения различить жидкость от газа. Но в других случаях различия сделать нельзя, и при некоторых описанных мною условиях тщетно было бы пытаться отнести углекислоту предпочтительнее к жидкому, чем к газообразному состоянию. Углекислота при температуре $35^{\circ},5$ и под давлением в 108 атмосфер занимает только $\frac{1}{430}$ того объема, который она занимала под давлением в одну атмосферу; но если бы кто-нибудь спросил, находится ли она теперь в газообразном или жидком состоянии, то, вопрос, по моему мнению, не допускает положительного ответа. Углекислота при $35^{\circ},5$ и 108 атмосферах давления занимает приблизительно среднее положение между газом и жидкостью; и мы не имеем никаких веских оснований приурочить

ее к одной форме вещества предпочтительнее, чем к другой. Те же самые соображения можно применить еще с большей силой к состоянию углекислоты при более высоких температурах и под большими давлениями, чем только что упомянутые. В основном опыте Каньяра де-ля-Тур жидкость (как заключил знаменитый физик) исчезала и переходила в газ. Незначительное видоизменение условий опыта привело бы его к противоположному заключению: что то, что сначала было газом, превратилось в жидкость. Эти условия, говоря коротко, заключаются в тех промежуточных состояниях, которые принимает вещество, переходя без резкого изменения объема или внезапного развития тепла от обычного жидкого состояния к обычному газовому состоянию.

В предшествующих соображениях я избегал всякой ссылки на молекулярные силы, которые играют роль в этих опытах. Сопротивление жидкостей и газов внешнему давлению, стремящемуся произвести уменьшение объема, доказывает существование некоторой внутренней силы, имеющей расширительный или отталкивательный характер. С другой стороны, то внезапное уменьшение объема, помимо приложения добавочного давления извне, которое происходит, когда газ, при какой-нибудь температуре ниже критической точки, сжат до объема, при котором начинается сжижение, едва ли может быть объяснено помимо допущения, что здесь вступает в действие молекулярная притягательная сила значительной величины и [она-

то] преодолевает то сопротивление уменьшению объема, которое обычно требует приложения внешней силы. Когда переход от газообразного состояния к жидкому совершается при помощи непрерывного процесса, описанного на предыдущих страницах, то эти молекулярные силы видоизменяются так, что они ни в какой стадии процесса не могут преодолеть одни сопротивление жидкости изменению объема.

Свойства, которые описаны в этом сообщении, как проявляемые углекислотой, не составляют особенности ее, но присущи вообще всем телам, которые можно получать в виде газов и жидкостей. Окись азота, хлористоводородная кислота, аммиак, серный эфир и сернистый углерод — все они обнаружили, при определенных давлениях и температурах, критические точки и [давали] быстрые [589] изменения объема с волнующимися движениями, когда температура или давление изменялись вблизи этих точек. Критические точки некоторых из этих тел оказывались выше 100° ; и чтобы делать наблюдения, необходимо было сгибать капиллярную трубку перед началом опыта и нагревать ее в бане из парафина или купоросного масла.

Различие между газом и паром до сих пор основывалось на совершенно произвольных принципах. Эфир в состоянии газа называется паром, в то время как сернистая кислота в том же самом состоянии называется газом; конечно, они оба являются парами, лишь один образуется из жидкости кипящей при 35° , а второй из жидкости, кипящей при -10° . Та-

ким образом различие определяется несущественным условием: будет ли точка кипения жидкости при обыкновенном атмосферном давлении выше или ниже обычной температуры воздуха. Такое различие может иметь некоторое преимущество в практическом отношении, но никакой научной ценности оно не имеет. Критическая точка температуры дает критерий для отличия пара от газа, если только вообще является нужным делать такое различие. Многие свойства паров зависят от того, что газ и жидкость находятся в соприкосновении друг с другом, а это, как мы видели, может случиться только при температурах ниже критической. Поэтому мы можем определить пар, как газ при температуре ниже его критической точки. Согласно этому определению, пар может одним только давлением быть превращен в жидкость, и может, следовательно, существовать в присутствии своей жидкости; в то время как газ не может быть обращен в жидкость давлением, т. е. испытать, благодаря давлению, такое изменение состояния, чтобы стала видимою жидкость, отделенная граничной поверхностью от газа. Если принять это определение, то углекислота будет представлять пар при температурах ниже 31° , и газ — выше этой температуры; эфир — пар ниже 200° , и газ — выше этой температуры.

Мы видели, что газообразное и жидкое состояния [states] суть только далеко отстоящие стадии одного и того же состояния [condition] материи, и что они способны переходить друг в друга путем непрерыв-

ного изменения. Остается еще решить гораздо более трудную проблему — о возможной непрерывности твердого и жидкого состояний материи. Выдающееся открытие, сделанное несколько лет назад Джемсом Томсоном о влиянии давления на температуру плавления, подтвержденное экспериментально У. Томсоном, указывает, по моему мнению, тот путь, по которому должно направляться это исследование; и по крайней мере для тех тел, которые расширяются при плавлении и точка плавления которых повышается под действием давления, возможно рассчитывать осуществить такой переход. Но это — предмет будущего исследования: в настоящее же время я не буду пытаться идти далее того заключения, которое я уже вывел из непосредственного опыта, — что газообразная и жидкая формы вещества могут преобразовываться друг в друга путем ряда постепенных и непрерывных изменений.

[590] Добавление.

В виде добавления привожу следующие опыты, произведенные при температурах, отличных от всех предшествующих: они могут быть полезны для ссылок в дальнейшем.

δ	t	ε	t'
$\frac{1}{48,15}$	12°,42	$\frac{1}{75,00}$	15°,76
$\frac{1}{53,04}$	11,13	$\frac{1}{92,53}$	16,45
$\frac{1}{47,45}$	11,50	$\frac{1}{64,14}$	31,91
$\frac{1}{71,75}$	13,10	$\frac{1}{148,5}$	31,65
$\frac{1}{73,88}$	13,23	$\frac{1}{170,5}$	31,71
$\frac{1}{73,92}$	13,20	$\frac{1}{157,9}$	33,15
$\frac{1}{73,77}$	12,74	$\frac{1}{152,3}$	33,58
$\frac{1}{73,89}$	13,14	$\frac{1}{144,5}$	35,00
$\frac{1}{73,89}$	13,21	$\frac{1}{140,0}$	36,03
$\frac{1}{76,05}$	13,27	$\frac{1}{153,4}$	36,05
$\frac{1}{78,35}$	13,33	$\frac{1}{171,1}$	36,11
$\frac{1}{8,74}$	13,40	$\frac{1}{197,8}$	36,22
$\frac{1}{83,31}$	13,45	$\frac{1}{251,4}$	36,20
$\frac{1}{86,01}$	13,50	$\frac{1}{323,6}$	36,08
$\frac{1}{88,92}$	13,53	$\frac{1}{358,1}$	36,18
$\frac{1}{92,06}$	13,55	$\frac{1}{377,8}$	36,22

ON THE GASEOUS STATE OF MATTER.

О

ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ
ВЕЩЕСТВА [a]





§ 1.

[421]

тех пор как я доложил Обществу [е] исследование „О непрерывности газообразного и жидкого состояний вещества“, которое послужило темой для Бэкеровской лекции в 1869 г., я продолжал заниматься этим же вопросом в расширенной форме, с целью разыскать общие законы, которыми определяются физические условия вещества в газообразном и жидком состояниях.

Тема эта, взятая в полном объеме и рассматриваемая со всех сторон, настолько обширна, а разработка ее в некоторых случаях сопровождается экспериментальными трудностями столь высокого порядка, что я должен просить снисхождения у Общества, если общий итог работы, в настоящее время законченной, окажется малым по сравнению с временем, затраченным на нее.

Прежде всего я сообщу некоторые подробности об устройстве аппарата, которые окажутся весьма

полезными для тех, кто впоследствии, может быть, захочет продолжать это исследование.

Употреблявшийся [мною] аппарат во всех существенных частях представляет то же самое, что я описывал раньше. Изолирование стального винта, при помощи которого производится давление, является важною частью устройства. Оно достигалось при помощи нескольких кожаных кружков с просверленными в центре небольшими дырочками; они делались непроницаемыми для воды посредством пропитывания их расплавленным свиным салом в вакууме. Эти кружки укладывались один на другой в цилиндрической выемке [имеющейся] в нижнем наконечнике выше винтовой нарезки, причем было обращено внимание на придавливание в отдельности каждого кружка [что достигалось] несколькими осторожными ударами деревянного молотка. После введения кожаной изоляции латунный наконечник помещался на небольшом куске дерева, плоской стороной вниз, и все прочно прикреплялось к устойчивой скамье или столу. Затем вставлялся стальной винт и ввинчивался через кожаную изоляцию до тех пор, пока он не доходил до деревянной подставки. Соединение металла со стеклянной трубкой в верхнем наконечнике устраивалось посредством расширения у стеклянной трубки, точно соответствовавшего конической поверхности канала в наконечнике. Коническая поверхность стеклянной трубки и прилегающая к ней цилиндрическая поверхность на полтора дюйма ниже конуса обматывались несколь-

кими рядами тонких ниток, покрытых обыкновенным сапожным варом. Латунный наконечник слегка нагревался перед вставлением стеклянной трубки, и эта последняя прочно укреплялась на своем месте посредством продолжительного давления. Такое устройство выполняет свое назначение столь совершенно, что аппарат, будучи удачно установлен, может оставаться в совершенном порядке, не обнаруживая никаких следов течи, в течение неопределенно долгого времени.

Наибольшее давление, которому я подвергал аппарат, было 500 атмосфер, но [422] с очень хорошими стеклянными трубками легко было бы производить точные наблюдения даже при гораздо более высоких давлениях.

Металлические трубы как тянутые холодным способом из меди, так и кованые из железа, которые образуют самое тело аппарата, имеют в настоящей конструкции внутренний диаметр в $\frac{5}{8}$ дюйма. Поэтому я был в состоянии сделать важное усовершенствование в устройстве. Стеклянные трубки, содержащие газы, погружаются теперь в маленькие резервуары с ртутью, состоящие из узких пробирок, которые стоят на заплечиках внутри металлических труб. Такое устройство избавило от некоторых дефектов при ввинчивании винта в прибор и сообщило большую точность измерениям.

В последующих опытах стеклянная трубка наполнялась чистым и сухим газом, ток которого прогонялся через нее в течение продолжительного времени

при вертикальном положении трубки; и когда воздух был совершенно удален, верхний конец герметически запанчался.

В то время пока ток газа проходил еще через нижний конец трубки, который был вставлен в пробирку, отчасти наполненную ртутью, весь аппарат помещался на полчаса в комнату постоянной температуры, после чего, приводя нижний открытый конец трубки в соприкосновение с поверхностью ртути в пробирке, запирали газ при известной температуре и давлении. Таким приемом начальные объемы воздуха в манометре и углекислоты в трубке с углекислотой могли быть определены с большой точностью.

Емкости целых трубок и их капиллярных частей устанавливались на основании ряда тщательных определений веса ртути, которая наполняла их при известной температуре. Перед введением ртути, внутренность каждой трубки была тщательно очищаема кипячением в ней азотной кислоты и последующим промыванием ее дистиллированной водой и абсолютным алкоголем.

Я не делал попыток удалять кипячением тот тонкий слой воздуха, который даже в наиболее тщательно очищенной трубке всегда остается между поверхностью стекла и ртутью, введенной в трубку. При условиях моих опытов эта поправка должна быть очень мала; а оценка ее была бы делом крайней трудности, так как при ввинчивании винта в прибор ме-

жду стеклом и ртутью был бы заключен воздух различной плотности. В будущем, при случае, я надеюсь доложить Обществу результаты специального исследования по этому вопросу. Средняя емкость капиллярной части трубки [служившей в качестве] воздушно-го манометра, которою я пользовался в большей части последующих опытов, равнялась 0,00018121 кубического сантиметра на 1 миллиметр. Эта трубка выдерживала давление выше 200 атмосфер не ломаясь. Я сделал ряд опытов (о которых надеюсь вскоре сообщить Обществу) при более высоких давлениях с водородным манометром, емкость которого на каждый миллиметр была только 0,000016861 кубического сантиметра, т. е. $\frac{1}{11}$ предыдущего. Такая трубка должна была выдерживать давление в несколько раз большее, чем первая; и не представлялось бы серьезных затруднений при работе с еще более тонкими трубками. Таким образом трудно дойти до предела давлений, доступных измерению в стеклянных трубках. Стекло, из которого готовились эти трубки, было превосходного качества и было специально изготовлено для меня [фирмой] Дж. Пауэл и С-вья.

При калибровании капиллярных частей трубок не щадились стараний. Для этой [423] цели употреблялась делительная и калибровочная машина, которая была изобретена мной несколько лет тому назад. Она имела короткий стальной винт замечательной точности, специально изготовленный для этой делительной

машины [фирмой] Троутон и Симз. Результаты калибрования наносились на большой скале, а небольшие ошибки, происходящие вследствие неравномерного перехода от одной калибруемой длины к другой, оценивались простым способом, которым я обязан моему другу, профессору Джемсу Томсону. Термометры употреблялись те же самые, о которых я говорил раньше. Все они были прокалиброваны и разделены мною самим, и их согласие [между собой] на протяжении всего промежутка между 0° и 100° было почти полное. Смещение точки нуля было незначительно, но время от времени оно тщательно наблюдалось.

Емкость c_0 стеклянной трубки при 0°Ц в кубических сантиметрах вычислялась по следующему уравнению, в котором w — вес ртути, t — температура, при которой производилось наблюдение, а $f(0,000158)$ — кажущееся расширение ртути в стекле на 1°Ц :

$$c_0 = w \cdot \frac{1 + ft}{13,596} \quad (1)$$

Значением c_0 , даваемым этим выражением, можно пользоваться без заметной ошибки для температур, которые отличаются от 0°Ц лишь на небольшое число градусов; но при высоких температурах требуется поправка на расширение стеклянного сосуда. Если бы отсчеты делались посредством тонких делений, вытравленных на трубке, то эта поправка соответствовала бы кубическому расширению стекла; но когда — как

в моем методе работы — делаются катетометрические отсчеты от конца внутреннего конуса вверх до граничной поверхности ртути вниз, тогда поправка будет равна разнице между кубическим и линейным расширением стекла, или — для малых разностей этого порядка — она будет равна двум третям кубического расширения. Если c_t — емкость при температуре t ; k — кубическое расширение стекла на 1°Ц (0,0000272), то мы будем иметь при вышеуказанных условиях:

$$c_t = c_0 \left(1 + \frac{2}{3} kt \right). \quad (2)$$

Сопоставляя уравнения (1) и (2), получаем общее выражение для c_t :

$$c_t = w \cdot \frac{1 + ft}{13,596} \left(1 + \frac{2}{3} kt \right). \quad (3)$$

Начальный объем газа при 0° и 760 миллиметрах высчитался по обычной формуле:

$$v_0 = v_t \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{p}{760}, \quad (4)$$

где v_t — емкость трубки в кубических сантиметрах, α — коэффициент расширения при обыкновенном атмосферном давлении (0,00367 для воздуха и 0,00371 для углекислоты), t — температура наблюдения и p — высота барометра, приведенная к 0°Ц и широте в 45° .

[424] Указываемое воздушным манометром давле-

ние в атмосферах на газ в трубке с углекислотой было дано уравнением:

$$p = \frac{V_0 (1 + \alpha t)}{V_1} \mp \frac{q}{760}, \quad (5)$$

где V_0 — объем воздуха при 0° и 760 миллиметрах, V_1 — наблюдаемый объем при температуре t , и q — разность уровней (поправленная в случае надобности на разность капиллярной депрессии) ртути в манометре и в трубке с углекислотой; отрицательный знак относится к случаю, когда ртуть в трубке с углекислотой стоит выше, чем в манометре.

Величина ϵ , обозначающая отношение объема углекислоты при давлении p (указываемом воздушным манометром) и температуре t' к объему ее при той же самой температуре t' под давлением одной атмосферы, дается уравнением:

$$\epsilon = \frac{V_1}{V_0(1 + \alpha t')}. \quad (6)$$

Если обозначим через θ объем, к которому приводится при давлении p и температуре t' один объем углекислоты, измеренный при 0° и 760 миллиметрах, то будем иметь:

$$\theta = \frac{V_1}{V_0} [\epsilon]. \quad (7)$$

При тех больших давлениях, которые применялись, очевидно, невозможно окружать трубку манометра и трубку с углекислотой внешними стеклянными трубками, которые подвергались бы изнутри тому же са-

тому давлению, и таким образом уравнивать давление по обе стороны стекла. Даже если бы такое приспособление было возможно, то оно не достигало бы никакой практической цели, так как толщина стеклянных стенок капиллярных трубок никогда не была меньше восьмикратного диаметра канала, и изменение емкости было бы слишком мало, чтобы влиять чувствительно на результаты. Из длинного ряда опытов, предпринятых с целью сделать новое определение сжимаемости ртути, но еще не законченных, я дам только следующий результат, как достаточный для наших настоящих целей. В трубке с тонким капиллярным каналом подвергался давлению, простирающемуся от 5 до 110 атмосфер, столб ртути в 445 миллиметров длиной при температуре $17^{\circ},60$, причем температура в течение опытов едва ли изменялась на $0^{\circ},01$. Кажущееся изменение объема для одной атмосферы оказалось равным 0,0000070.

При повторении того же самого опыта для $18^{\circ},55$ результат был 0,0000072.

Из ряда опытов между 3,3 и 9,5 атмосферами давления Реньо вычислил абсолютную сжимаемость ртути при помощи ряда уравнений, которые составил для него Ламэ, и нашел ее равной 0,0000035.

[425] Хотя последний результат можно рассматривать лишь как приближение к истине, с одной стороны, вследствие узких пределов, применявшихся давлений, а с другой — вследствие спорности некоторых основных положений, от которых зависят математи-

ческие выражения, однако для нашей настоящей цели можно считать его достаточно точным. Комбинируя его со средним из двух предшествующих чисел, мы получаем для изменения внутренней емкости стеклянной трубки на 1 атмосферу давления

$$K = 0,0000036.$$

Из других опытов обнаруживается, что величина K уменьшается с увеличением давления: результат, которого можно было бы ожидать, так как изменение объема зависит главным образом от того, что подаются внутренние слои стекла, из которого состоит трубка. Для 100 атмосфер вся поправка, согласно этим опытам, составляла бы только $\frac{1}{3000}$. Я не считал необходимым вводить эту поправку, так как в большинстве случаев она лежит в пределах ошибок наблюдения; но приведенные мною здесь данные дают достаточную возможность легко восполнить этот пропуск.

Я считал важною попытку решения проблемы, которая имеет величайший интерес сама по себе и является чрезвычайно важною с точки зрения точности многих основных измерений в физике и химии, но которая, насколько я знаю, еще никогда не была предметом непосредственного исследования: а именно, определить, обладает ли ртуть в какой-либо мере свойством поглощать газы, подобно воде и спирту. Тот факт, что газы, подобные аммиаку, сильно поглощаемые водой, легко могут быть собираемы и

сохраняемы над ртутью, а также отсутствие какого-либо уменьшения объема газовых смесей, находящихся над ртутью в течение длинных промежутков времени, делает в высокой степени невероятным, чтобы подобная абсорбция имела место. Однако было важно установить, не могут ли быть найдены какие-нибудь указания на абсорбцию под большими давлениями. Я пытался решить этот вопрос следующим путем.

Уменьшив до 10 атмосфер давление в аппарате, содержащем воздушный манометр и трубку с углекислотой, я оставил его в покое при этом низком давлении на десять дней. В конце этого срока в один из несолнечных дней (это способствует точности наблюдений), я заставил воду из большого резервуара циркулировать при постоянной температуре $8^{\circ},39$ через прямоугольные сосуды, содержавшие в себе трубки; и при этом давление с 10 атмосфер было быстро поднято до такой величины, что в трубке с углекислотой образовалось полмиллиметра жидкости. Тогда был сделан отсчет по воздушному манометру, и аппарат был оставлен при новом давлении на 5 дней. После этого давление было опять тщательно подогнано, так, чтобы, как раньше, было полмиллиметра жидкой углекислоты. Температура при этом отсчете была $8^{\circ},45$. Давления, вычисленные на основании показаний воздушного манометра, были: в первом случае 43,94, во втором 44,00 атмосферы. Таким образом разность давления в 0,06 атмосферы соответствовала разности температуры в $0^{\circ},06$. Из

опытов, которые имеют быть описаны в будущем сообщении, будет видно, что при этом давлении изменение в 0,06 атмосферы соответствует $0^{\circ},055$. Совпадение — полное, и, следовательно, воздух в манометре в течение пяти дней, при изменении давления с 10 до 44 атмосфер, не подвергается никакому уменьшению объема или абсорбции.

[426] После того как таким образом было доказано, что воздух не поглощается ртутью, оставалось распространить исследование на случай углекислого газа. Для этой цели аппарат был опять оставлен на несколько дней при давлении в 10 атмосфер, и затем давление быстро было повышено до 35,89 атмосферы при $4^{\circ},99$; при этом давлении вся углекислота была еще в газообразном состоянии. После отсчета объемов воздуха и углекислого газа в обеих трубках аппарат был оставлен при новом давлении на два дня; тогда наблюдение было повторено при той же самой температуре, причем и давление оставалось на том же уровне, как при первом наблюдении. Отсчеты в обеих трубках были в точности те же, как и раньше. А так как предыдущие опыты доказали, что воздух в манометре под увеличенным давлением не подвергается поглощению, то последний опыт, очевидно, распространяет это заключение на углекислый газ. В подтверждение этого результата я могу упомянуть, что если, оставить аппарат стоять в течение нескольких часов при давлении свыше 100 атмосфер и затем внезапно уменьшить давление до 10 атмосфер, то

даже с помощью сильного увеличительного стекла нельзя открыть ни малейших следов выделения газа с поверхности ртути. При наполнении барометрической трубки воздух, который выгоняется кипячением, не был растворен в ртути, но приходит из тонкой воздушной пленки, находящейся между ртутью и поверхностью стекла.

Остается рассмотреть еще два вопроса. 1) Не подвергаются ли стеклянные трубки остающемуся увеличению емкости при действии этих высоких давлений в течение долгого времени? 2) Нет ли некоторого поглощения кислорода в воздушном манометре вследствие медленного соединения его с ртутью? На оба вопроса я имею возможность дать удовлетворительный ответ. Аппарат был установлен 30 октября; через три дня давление, необходимое для сжижения углекислоты при температуре $8^{\circ},41$, было найдено в двух опытах равным 43,90 и 43,94 атмосферы, в среднем 43,92 атмосферы. В продолжение следующих двух месяцев аппарат был в ежедневном употреблении для длинного ряда опытов, в которых давление менялось от 12 до 120 атмосфер, причем под этим последним давлением аппарат часто оставался в течение 24 часов. 1 января давление, необходимое для сжижения, было опять определено при той же самой температуре $8^{\circ},41$. В трех опытах оно было найдено равным: 43,96, 43,96 и 43,94 атмосферы; так что среднее, или 43,95 атмосферы, отличается только на 0,03 атмосферы от прежнего результата. Это — вполне в
5*

пределах ошибок наблюдения, так как эта [разность] соответствует разности менее чем в 0,1 миллиметра в настоящих отсчетах. Отсюда следует, что не было ни заметного увеличения внутренней емкости трубки, ни уменьшения объема воздуха вследствие химического соединения или абсорбции за время двухмесячного периода постоянной работы.

Что не произошло никакого окисления ртути, — на это указывает, кроме того, блестящая металлическая поверхность тонкого ртутного столбика и отсутствие [у него] всякой склонности мазать стекло при поднятии или опускании ртути в связи с изменением давления ¹.

К сожалению, я все еще не имею возможности дать истинные давления, которые соответствуют [427] показаниям воздушного манометра. Со времени моего первого сообщения в 1869 г. я уделил этому предмету самое усердное внимание и в скором времени надеюсь представить Обществу подробный отчет о том единственном (насколько я мог выяснить) способе, посредством которого может быть разрешен этот в высокой степени важный вопрос для высоких давлений. То разногласие результатов, которое получи-

¹ Пока писалось вышеизложенное, я тщательно исследовал аппарат и нашел, что он находится теперь в таком же отличном порядке, как и пять месяцев тому назад, когда он был собран; ртуть в воздушном манометре двигается между крайними положениями столь же легко и с такою же точностью, как в термометре наилучшей конструкции. — (22 марта).

лось у таких знаменитых физиков, как Эрстед и Свендсен, Араго, Дюлон и Реньо — даже для давлений ниже 30 атмосфер — дает достаточное доказательство чрезвычайных трудностей этого исследования¹. Я вскоре буду иметь случай вернуться к этому вопросу и остановиться на тех попытках определить сжимаемость воздуха и постоянных газов при высоких давлениях, которые были сделаны с тех пор при помощи других методов. За отсутствием точных данных я не пытался в данном сообщении поправлять показания воздушного манометра в смысле приведения их к истинным давлениям. Как мы увидим впоследствии, до 250 атмосфер есть достаточные основания думать, что отклонения воздушного манометра от истинных давлений незначительны, или что они не могут повлиять на некоторые общие выводы.

В настоящем исследовании о свойствах газообразного состояния вещества я выбрал для опытов, как и в моих прежних изысканиях, углекислый газ (CO_2),

¹ Араго и Дюлон вывели из своих опытов, относящихся к промежутку от 1 до 27 атмосфер, что закон Бойля совершенно справедлив в случае воздуха; и к тому же заключению пришли Эрстед и Свендсен из своих опытов. На основании тщательного анализа их результатов, как они даны в подлинном мемуаре Араго и Дюлона (*Mém. de l'Acad. des Sciences X*, стр. 207), мне представляется, что их опыты скорее указывают на отклонение от закона Бойля, но не больше, чем на треть тех величин, которые даны в позднейших исследованиях Реньо (*Mém. de l'Acad. des Sciences XXI*, стр. 421).

частью из-за легкости приготовления его в чистом виде, но главным образом из-за того, что его критическая температура только на 31° выше точки замерзания воды. Он вполне может быть рассматриваем как типичный представитель газообразного состояния, и, как мы увидим, он находится в условиях, особенно благоприятных для открытия законов, управляющих действием внутренних или молекулярных сил в этом состоянии. Опыты Эрстеда и Свендсена, Дебре и Пулье показали, что под действием возрастающего давления он заметно отклоняется от закона Бойля; Реньо с точностью измерил его сжимаемость при 3° для давлений, доходивших до 27 атмосфер, и подтвердил также наблюдение фон-Вреде, что даже при давлениях ниже одной атмосферы он заметно отклоняется от Бойлева закона.

Углекислый газ приготовлялся действием на мрамор разведенной чистой серной кислоты, освобожденной от воздуха кипячением. Он был тщательно осушаем пропусканием через U-образную трубку, наполненную кусками пемзы (не содержащей хлористых соединений), которые были увлажнены чистой серной кислотой. В таблицах I, II и III находятся результаты большого числа опытов над сжимаемостью углекислоты при температурах, мало отличающихся от $6^{\circ}, 5$, 64° и 100° . Для [получения] наиболее низкой из этих температур кругом трубки с углекислотой пускался равномерный ток холодной воды из большого резервуара. Трубка манометра поддерживалась при постоянной температуре посредством подобного же приспособления. Темпера-

тура в 64° получалась пропусканием через аппарат паров [428] чистого безводного метилового алкоголя¹.

Для каждого наблюдения перегонялось около двух третей литра алкоголя; температура наблюдалась посредством одного из термометров, о которых уже была речь. Температура, получаемая таким путем, после принятия всяких предосторожностей, далеко не так постоянна, как получаемая парами воды; но при некотором тщании можно было делать очень точные определения. Из непосредственных отсчетов делался вычет в размере $0^{\circ},14$ как поправка ошибки термометра, происходящей от неправильного расширения ртути.

Для [получения] температур около 100° кругом трубки с углекислотой пропускался водяной пар из кипятыльника [, установленного] в соседней комнате; он выводился вон посредством отводной трубки через наружную стену комнаты. Давление пара в сосуде, окружавшем трубку с углекислотой, обыкновенно превышало атмосферное давление, примерно, на 50 мил-

¹ Как трубка с воздухом, так и трубка с углекислотой были заключены в прямоугольные латунные сосуды, у которых спереди и сзади были вставлены плоские стекла; благодаря этому обеспечивалась точность отсчетов, недостижимая в обыкновенных стеклянных цилиндрах. Через эти прямоугольные сосуды циркулировала вода или пар, посредством чего трубки поддерживались при постоянных температурах. Подробное описание с чертежом аппарата находится в моем первом сообщении, *Philosophical Transactions*, 1869, стр. 578.

лиметров водяного столба; это определялось при помощи U-образного водяного манометра, соединенного с аппаратом. Прибавляя давление, указываемое водяным манометром, к высоте барометра, можно было узнать упругость пара и, следовательно, его температуру [3].

В нижеследующих таблицах я привожу результаты непосредственных опытов; опыты произведены мною самим, а подсчеты сделаны согласно данным выше уравнениям. В каждом случае производилось по крайней мере по два опыта, а часто более двух, причем установка аппарата бывала расстраиваема и вновь налаживаема между каждыми [двумя] наблюдениями. Средние числа, данные в таблицах, отличались на едва заметную величину от результатов индивидуальных опытов.

В таблицах I, II и III p есть давление в трубке с углекислотой, высчитываемое из показаний воздушного манометра, t — температура манометра, ε — отношение наблюдаемого объема углекислоты при давлении p и температуре t к ее объему при той же температуре t' под давлением одной атмосферы, t' — температура углекислоты, и 0 — объем, к которому приводится один объем углекислоты, измеренный при 0° и давлении в одну атмосферу, если давление будет p , а температура t' . Под давлением в одну атмосферу подразумевается давление столба ртути длиной в 760 миллиметров, измеренного при температуре 0° на широте 45° .

[429]

ТАБЛИЦА I.

Сжимаемость углекислого газа.

6°,0—6°,9.

p	t	ϵ	t'	θ
12,01	6°,91	$\frac{1}{12,95}$	6°,89	0,07921
13,22	6,90	$\frac{1}{14,36}$	6,90	0,07143
14,68	6,90	$\frac{1}{16,12}$	6,90	0,06364
17,09	6,45	$\frac{1}{19,12}$	6,44	0,05371
20,10	6,79	$\frac{1}{23,01}$	6,79	0,04456
22,26	6,07	$\frac{1}{25,99}$	6,05	0,03934
24,81	6,72	$\frac{1}{29,60}$	6,73	0,03462
27,69	6,07	$\frac{1}{34,09}$	6,05	0,02999
31,06	6,65	$\frac{1}{39,57}$	6,62	0,02589
34,49	6,03	$\frac{1}{45,96}$	6,02	0,02224

ТАБЛИЦА II.
Сжимаемость углекислого газа.
63°,6—64°,0.

p	t	ε	t'	θ
17,60	9°,30	$\frac{1}{18,57}$	63°,86	0,06671
20,36	9,19	$\frac{1}{21,66}$	63,76	0,05710
22,56	8,82	$\frac{1}{24,19}$	63,79	0,05113
25,06	8,82	$\frac{1}{27,09}$	63,77	0,04564
28,07	8,85	$\frac{1}{30,65}$	63,85	0,04035
31,39	8,85	$\frac{1}{34,68}$	63,83	0,03560
34,92	8,85	$\frac{1}{39,10}$	63,65	0,03162
40,54	8,75	$\frac{1}{46,37}$	63,64	0,02665
46,56	8,97	$\frac{1}{54,61}$	63,68	0,02264
54,33	8,99	$\frac{1}{66,05}$	63,57	0,01871
64,96	9,05	$\frac{1}{83,53}$	63,74	0,01480
81,11	9,13	$\frac{1}{114,2}$	63,75	0,01083
106,88	9,20	$\frac{1}{186,0}$	63,75	0,00665
145,54	9,25	$\frac{1}{327,6}$	63,70	0,00377
222,92	9,22	$\frac{1}{447,0}$	63,82	0,00277

[430]

ТАБЛИЦА III.
Сжимаемость углекислого газа.
— 99°,5—100°,7.

p	t	ϵ	t'	θ
17,42	5°,83	$\frac{1}{18,01}$	100°,39	0,07628
20,17	6,04	$\frac{1}{20,97}$	100,37	0,06543
22,37	6,01	$\frac{1}{23,34}$	100,41	0,05880
24,85	6,00	$\frac{1}{26,07}$	100,72	0,05269
27,76	5,83	$\frac{1}{29,30}$	100,65	0,04687
31,06	5,88	$\frac{1}{33,03}$	100,64	0,04158
34,57	5,92	$\frac{1}{37,06}$	100,62	0,03705
40,09	5,94	$\frac{1}{43,50}$	100,60	0,03156
45,99	6,31	$\frac{1}{50,60}$	100,37	0,02712
53,81	6,34	$\frac{1}{60,26}$	100,33	0,02277
64,27	6,34	$\frac{1}{73,89}$	100,37	0,01857
80,25	6,35	$\frac{1}{96,52}$	100,37	0,01422
105,69	6,36	$\frac{1}{137,3}$	100,37	0,01000
145,44	8,73	$\frac{1}{219,0}$	99,46	0,00625
223,57	8,72	$\frac{1}{380,3}$	99,44	0,00359

Прежде чем разработать эти результаты касательно сжимаемости углекислоты, надлежит иметь точные данные для приведения опытов в каждой таблице к одной и той же температуре. Эти данные, мы получим, если будем знать коэффициенты расширения углекислоты под разными давлениями и в различных областях термометрической скалы. Определение этих коэффициентов составит предмет следующей главы.

§ 2.

В предельном случае так называемого совершенного газа — случае, к которому можно близко подойти, но который, вероятно, никогда действительно не осуществляется в природе, изменение объема под постоянным давлением точно соответствовало бы — для того же самого температурного интервала — изменению упругости при постоянном объеме¹. В случае углекислоты, Реньо показал, что даже при низких давлениях имеется заметная разница в величине α , определяемой тем и другим способом; а из опытов, которые я намерен описать, будет видно, что при высоких давлениях результаты [обоих методов] расходятся столь сильно, что их никаким образом не следует [431] смешивать друг с другом. В целях точности я буду

¹ По Рудбергу, коэффициент расширения воздуха между 0° и 100°, полученный обоими методами, в точности одинаков; по Реньо, существует разница в $\frac{1}{733}$ всей величины коэффициента (Poggendorff's Annalen, том XLIV, стр. 122; Mém. de l'Acad. des Sciences, том XXI, стр. 119).

обозначать буквой α коэффициент расширения при изменении температуры под постоянным давлением, и буквой α' — коэффициент упругости при изменении температуры при постоянном объеме. Мы ограничимся в этом параграфе определением значений α под разными давлениями и в различных частях температурной скалы.

В следующей таблице даны результаты ряда опытов, сделанных мною для определения *среднего* коэффициента теплового расширения углекислоты от 0° приблизительно до $7^\circ,5$ под давлениями, изменявшимися в пределах от 12 до $34,5$ атмосферы. В этом температурном интервале нельзя было увеличивать давления дальше вследствие сжижения газа. В этой таблице p — давление, указываемое воздушным манометром, t — температура манометра и v' — объем углекислоты в кубических сантиметрах при давлении p и температуре t' .

При вычислении значений α в этой таблице наблюдаемый объем (v') углекислоты при более высокой температуре ($7^\circ,54$ и т. д.) был каждый раз поправлен на небольшую разность давлений, которая имела место во время наблюдений при этой температуре и при 0° . В некоторых случаях было бы достаточно сделать эту поправку на основании закона Бойля; но так как таблицы I, II и III дают точные данные для этой цели, то я в этом и в других подобных случаях всегда пользовался непосредственными результатами относительно сжимаемости углекислоты при ука-

ТАБЛИЦА IV.
Значения α между 0° и $7^\circ,5$.
Постоянное давление.

p	t	v'	t'	α
12,02	$7^\circ,53$	0,07298	$7^\circ,54$	0,00462
12,00	6,73	0,07065	0,00	
16,22	7,65	0,05243	7,64	0,00520
16,25	6,65	0,05031	0,00	
20,10	7,61	0,04108	7,63	0,00607
20,09	6,64	0,03928	0,00	
24,81	7,63	0,03192	7,64	0,00700
24,80	6,64	0,03031	0,00	
27,70	7,44	0,02775	7,45	0,00782
27,66	6,47	0,02627	0,00	
31,07	7,65	0,02386	7,65	0,00895
31,06	6,64	0,02234	0,00	
34,49	7,45	0,02058	7,46	0,01097
34,48	6,64	0,01903	0,00	

занных давлениях и температурах, получаемыми из опытов.

В двух следующих таблицах значения α вычислены из результатов, содержащихся в таблице I, II и III, причем величина θ в таблице I приводилась сначала к 0° при помощи данных в таблице IV коэффициентов для соответствующих давлений.

[432]

ТАВЛИЦА V.

Значения α между 0° и 64° .

Постоянное давление.

p	t'	θ	α
17,09	$0^\circ,00$	0,05190	0,005136
	63,86	0,06892	
20,10	$0^\circ,00$	0,04280	0,005533
	- 63,76	0,05790	
22,26	$0^\circ,00$	0,03785	0,005811
	63,79	0,05188	
24,81	$0^\circ,00$	0,03306	0,006204
	63,77	0,04614	
27,69	$0^\circ,00$	0,02864	0,006737
	63,85	0,04096	
31,06	$0^\circ,00$	0,02444	0,007429
	63,83	0,03603	
34,49	$0^\circ,00$	0,02086	0,008450
	63,65	0,03208	

[433] Из таблиц V и VI легко вычислить значения α между 64° и 100° , относящиеся к единице объема при 0° . Эти значения находятся в четвертом столбце таблицы VII; ради сравнения из тех же таблиц были непосредственно взяты значения α при соответствующих давлениях для температур от 0° до $7^\circ,5$ и от 0° до 64° .

[432]

ТАБЛИЦА VI.
Значения α между 0° и 100° .
Постоянное давление.

p	t'	θ	α
17,09	$0^\circ 00$	0,05196	0,004994
	100,39	0,07792	
20,10	0,00	0,04280	0,005324
	100,37	0,06567	
22,26	0,00	0,03785	0,005597
	100,11	0,05906	
24,81	0,00	0,03306	0,005922
	100,72	0,05278	
27,69	0,00	0,02864	0,006369
	100,65	0,04700	
31,06	0,00	0,02444	0,006968
	100,64	0,04158	
34,49	0,00	0,02086	0,007762 ¹
	100,62	0,03715	

¹ Пользуясь совершенно отличным методом, Реньо исследовал тепловое расширение углекислого газа между 0° и 100° для давлений, изменявшихся от 1 до 15,6 атмосферы. Так как его результаты с результатами таблицы VI образуют последовательный ряд, то я присоединяю их. Следует напомнить, что p представляет здесь истинные давления в атмосферах.

p	α	p	α
1,00	0,003710	9,17	0,004227
3,32	0,003845	11,27	0,004408
5,64	0,004006	15,61	0,004858

(См. Мém. de l'Acad. des Sciences, том XXI, стр. 117 и том XXVI, стр. 575.)

[433]

Таблица VII.

Значения α при различных температурах.

Постоянное давление.

p	α		
	$0^{\circ}-7^{\circ},5$	$0^{\circ}-64^{\circ}$	$64^{\circ}-100^{\circ}$
17,09		0,005136	0,004747
20,10	0,00607	0,005533	0,004958
22,26		0,005811	0,005223
24,81	0,00700	0,006204	0,005435
27,69	0,00782	0,006737	0,005730
31,06	0,00895	0,007429	0,006169
34,49	0,01097	0,008450	0,006574

До сих пор мы допускали, но без прямого опытного оправдания, что вещество в газообразном состоянии расширяется на одну и ту же долю своего объема при 0° при нагревании на каждый градус, если только давление остается постоянным. Этот важный закон, принадлежащий Ге-Люсаку, несомненно, имеет место в случае совершенного (идеального) газа; и в случае воздуха и других газов, которые не были обращены в жидкость, им можно пользоваться для всех практических целей без чувствительной погрешности. Но до сих пор, насколько я мог разыскать, не было опубликовано опытов, имеющих целью определить, при каких ограничениях этот закон прилагается к газообразному состоянию, каковым оно дано нам в при-

б Т. Эндрюс.

роде¹. Из беглого обозрения таблицы VII очевидно, что этот закон не выполняется в случае углекислого газа даже при умеренных давлениях, и что отклонение от закона делается больше при увеличении давления. Так, под давлением в 20,1 атмосферы коэффициенты расширения, отнесенные к одной и той же единице, [взятые] между 0° и 7°, 0° и 64° и 64° и 100°, стоят друг к другу в таком же отношении, как числа:

1,000 0,911 0,817;

а под давлением в 34,49 атмосферы соответствующие относительные числа для тех же самых температурных промежутков будут:

1,000 0,770 0,599.

Едва ли необходимо добавлять, что если бы закон Ге-Люсака выполнялся, то коэффициенты [434] во всех

¹ Био утверждает — правда, в несколько неопределенной форме, — что Ге-Люсак проверял этот закон на опыте для воздуха и других газов и нашел его с точностью оправдывающимся; но самые опыты никогда не были опубликованы, да и методы исследования, примененные Ге-Люсаком, как теперь известно, были несовершенны, так что они не в состоянии были даже обнаружить различия в тепловом расширении разных газов (Biot, *Traité de Physique*, том I, стр. 188). В опытах Реньо над сравнением хода термометров, наполненных воздухом и углекислотой, о которых я еще буду иметь случай говорить впоследствии, наблюдалось изменение упругости при постоянном объеме. Реньо ясно говорит, что он не производил соответствующих опытов под постоянным давлением (*Mém. de l'Acad. des Sciences*, том XXI, стр. 168—171).

этих случаях были бы одни и те же и выражались бы относительным числом 1,000. Я не делал сравнительных опытов при давлениях низших, чем 17 атмосфер; но не может быть сомнения, что даже при обычном атмосферном давлении углекислота должна заметно уклоняться от Ге-Люсакова закона, и что ее коэффициент расширения под постоянным давлением будет меняться с температурой, причем для более высоких температур он будет меньше, чем для низких.

Из этих наблюдений следует, что коэффициенты расширения, [данные] в предыдущих таблицах, суть средние коэффициенты для тех температурных интервалов, к которым они относятся. Было бы не трудно из опытных результатов получить эмпирическую формулу, которая с приближением давала бы коэффициент или меру расширения при любой температуре и под любым давлением в пределах опытов, и отсюда составить таблицы, показывающие тепловое расширение углекислоты под различными давлениями. Но я воздержался делать это, так как подобная таблица редко нужна была бы на практике; а по отношению к целям научным (как мне не раз случалось наблюдать в течение этого исследования) результаты эмпирических формул способны вводить исследователя в заблуждение и редко помогают исследованию.

Для одной и той же температуры коэффициент расширения возрастает с увеличением давления, и при низких температурах быстрее, чем при высоких. В предшествующих таблицах давления не превышали 6*

34,5 атмосферы, за единицу объема считался объем [газа] при 0° . В следующей таблице дан коэффициент теплового расширения углекислого газа для давлений в пределах от 17 до 223 атмосфер, причем за единицу объема считался объем при 64° [и].

Таблица VIII.

Значения α между 64° и 100° .

Постоянное давление.

Объем при $64^{\circ} = 1$.

p	t	θ	α
17,09	63,86	0,06892	0,003572
	100,39	0,07792	
20,10	63,76	0,05790	0,003657
	100,37	0,06567	
22,26	63,79	0,05188	0,003808
	100,11	0,05906	
24,81	63,77	0,04614	0,003892
	100,72	0,05278	
27,69	63,85	0,04096	0,004008
	100,65	0,04700	
31,06	63,83	0,03603	0,004187
	100,64	0,04158	
34,49	63,65	0,03208	0,004266
	100,62	0,03715	

ПРОДОЛЖЕНИЕ ТАБЛИЦЫ VIII.

p	t'	θ	α
40,54	63,64 100,60	0,02665 0,03118	0,004596
46,54	63,68 100,37	0 02264 0,02676	0,004946
[435] 54,33	63,57 100,33	0,01871 0,02252	0,005555
64,96	63,74 100,37	0,01480 0,01833	0,006512
81,11	63,75 100,37	0,01083 0,01402	0,008033
106,9	63,75 100,37	0 00665 0,00986	0,013150
145,5	63,70 99,62	0,00377 0,00625	0,018222
223,0	63,82 99,44	0 00277 0,00360	0,008402

Коэффициент расширения, как видим, постоянно возрастает с [увеличением] давления, пока при 145,5 атмосферы он не достигает наибольшей величины 0,01822. Но при дальнейшем повышении давления коэффициент, вместо того чтобы продолжать расти, начинает уменьшаться, и при 223 атмосферах падает до 0,008402, делаясь [таким образом] менее половины

своего значения при 145 атмосферах. Это изменение направления в величине коэффициента легко объясняется, если заметим, что углекислота при 64° , под этими высокими давлениями, вступает в те промежуточные условия, которые образуют связь между газообразным и жидким состояниями вещества. Коротко говоря, при 223 атмосферах она без сжижения приблизилась к объему жидкости, и ее коэффициент начинает переходить в тот, который присущ жидкому состоянию. На протяжении этого исследования мы найдем достаточно доказательств правильности этого утверждения.

§ 3.

Мы теперь переходим к рассмотрению того, как изменяется упругость газа, если меняется температура при сохранении постоянного объема. Как и в [случае] расширения газа под постоянным давлением, нам предстоит здесь рассмотреть два различных вопроса, причем и тот и другой являются в высокой степени важными с точки зрения законов молекулярного действия. Первый вопрос — о влиянии возрастания давления на величину коэффициента; второй — об уменьшении (если таковое есть) коэффициента для различных областей температурной скалы. Для этих опытов аппарат не требовал никаких видоизменений; но приноравливая установки для постоянного объема, должно было тщательно учитывать изменение объема стеклянной трубки, так как один и тот же отсчет по катетометру не будет соответствовать одному и тому же объему при

различных температурах. Поправка всегда производилась по уравнению, данному выше:

$$c_t' = c_0 \left(1 + \frac{2}{3} kt' \right).$$

Как я уже упоминал, коэффициент упругости при постоянном объеме будет обозначаться через α' , чтобы отличить его от α — коэффициента расширения под постоянным давлением. В следующих таблицах буквы p , t и t' имеют то же самое [436] значение, как раньше, но вместо θ даны в столбце, озаглавленном CO_2 , действительные объемы углекислоты в долях кубического сантиметра. При вычислении коэффициентов в наблюдаемые давления вводилась небольшая поправка, когда объем углекислоты в соответствующих [друг другу] наблюдениях не был в точности одинаков.

Из таблиц X и XI, легко вычисляются значения α' от 64° до 100° , причем давление при 0° принимается за единицу. В таблице XII даны значения α' в различных областях температурной скалы, причем p означает в каждом случае начальное давление.

[437] Из этого исследования вытекает, что величина α' при высоких давлениях больше, чем при низких; она меняется также в зависимости от температуры при сохранении постоянного давления таким образом, что при высоких температурах она бывает меньше, чем при низких. По этой причине [данные] значения являются средними значениями для каждого температурного промежутка. Итак, закон Ге-Люсака не выполняется ни для α , ни для α' ; т. е. *тепловое расширение тела*

[436]

ТАБЛИЦА IX.
Значения α' между 0° и $6^\circ,5$.
Постоянный объем.

p	t	CO_2	t'	α'
21,48	$7^\circ,27$	0,03623	$0^\circ,00$	0,00537
22,18	6,08	0,03623	6,07	
25,87	7,17	0,02867	0,00	0,00588
26,86	6,51	0,02867	6,51	
33,53	7,27	0,01983	0,00	0,00734
35,13	6,51	0,01983	6,50	

ТАБЛИЦА X.
Значения α' между 0° и 61° .
Постоянный объем.

p	t	CO_2	t'	α'
16,42	$7^\circ,29$	0,04969	$0^\circ,00$	0,004754
21,42	3,68	0,04968	64,00	
21,48	7,27	0,03623	0,00	0,005237
28,65	3,69	0,03624	63,80	
25,87	7,17	0,02867	0,00	0,005728
35,29	3,70	0,02869	63,74	
30,87	6,75	0,02304	0,00	0,006357
42,74	3,27	0,02303	63,98	
33,53	7,27	0,01983	0,00	0,006973
48,40	3,36	0,01986	63,94	

ТАБЛИЦА XI.
Значения α' между 0° и 100° .
Постоянный объем.

p	t	CO_2	t'	α'
16,42	7°,29	0,04969	0°,00	0,004700
24,19	3,70	0,04969	100,67	
21,48	7,27	0,03623	0,00	0,005138
32,60	3,70	0,03622	100,67	
25,87	7,17	0,02867	0,00	0,005610
40,44	3,73	0,02870	100,67	
30,37	6,75	0,02304	0,00	0,006177
49,25	3,65	0,02303	100,54	
33,53	7,27	0,01983	0,00	0,006741
56,16	3,64	0,01986	100,48	

[437]

ТАБЛИЦА XII.

Значения α' при различных температурах.
Постоянный объем.

p	α'		
	$0^\circ - 6^\circ,5$	$0^\circ - 64^\circ$	$64^\circ - 100^\circ$
16,42		0,004754	0,004607
21,48	0,01537	0,005237	0,004966
25,87	0,00588	0,005728	0,005406
30,37		0,006357	0,005861
33,53	0,00734	0,006973	0,006334

в обычном газообразном состоянии — будем ли измерять его расширением под постоянным давлением или возрастанием упругости при постоянном объеме — не является простой функцией начального объема или начальной упругости, но представляет сложную функцию, изменяющуюся с температурой¹.

В следующей таблице показано изменение величины α' между 64° и 100° в широком интервале давлений, причем давление при 64° считается за единицу.

ТАБЛИЦА XIII.
Значения α' между 64° и 100° .
Постоянный объем. Давление при $64^\circ = 1$.

p	t'	CO_2	α'
21,42	$64^\circ,00$	0,04968	
24,19	100,67	0,04969	0,003526
28,65	63,80	0,03624	
32,60	100,67	0,03622	0,003718
35,29	63,74	0,02869	
40,44	100,67	0,02870	0,003956
42,74	63,98	0,02303	
49,25	100,54	0,02303	0,004166
48,40	63,94	0,01986	
56,16	100,48	0,01986	0,004387
67,65	63,80	0,01288	
80,99	100,50	0,01289	0,005392
94,27	63,78	0,00773	
118,60	100,50	0,00778	0,007018

¹ [437] Утверждение Реньо, что воздушный термометр и термометр с углекислотой имеют почти согласный ход, пови-

[438] § 4.

Теперь мы подготовлены к разбору общих результатов этого исследования. Для этой цели будет удобно относить значения ϵ , данные в таблицах I, II и III, к определенным температурам: $60,5$, 64° и 100° . Разности между этими числами и температурами (t''), при которых производились наблюдения, настолько малы, что перечисление с помощью данных, содержащихся в § 2, не представляло затруднения. В последнем столбце следующих трех таблиц находятся значения p , данного уравнением:

$$p = \epsilon p.$$

[440] Из результатов, данных в таблицах XIV, XV и XVI, очевидно, что значения p , которые для совершенного (идеального) газа были бы всегда равны единице, постоянно уменьшаются для одной и той же температуры по мере того, как давление возрастает. Но последняя запись в таблице XV представляет важное исключение из только что сказанного: из нее явствует, [440] что при температуре 64° величина p , которая

длинному, стоит в противоречии с этим заключением. Но собственные опыты Реньо, которые были сделаны при давлениях, мало отличающихся от атмосферного, указывают на несомненную, хотя и малую, разницу между обоими термометрами — и в должном направлении. Для термометра с сернистой кислотой разница была значительна и в согласии с результатом, изложенным в тексте (Mém. de l'Acad. des Sciences, том XXI, стр. 187—188).

[438]

Таблица XIV.

Значения ρ при $6^\circ,5$.

p	t'	e	ρ
12,01	$6^\circ,5$	$\frac{1}{12,95}$	0,9274
13,22	6,5	$\frac{1}{14,37}$	0,9200
14,68	6,5	$\frac{1}{16,13}$	0,9101
17,09	6,5	$\frac{1}{19,12}$	0,8938
20,10	6,5	$\frac{1}{23,03}$	0,8728
22,26	6,5	$\frac{1}{25,96}$	0,8575
24,81	6,5	$\frac{1}{29,62}$	0,8376
27,69	6,5	$\frac{1}{34,03}$	0,8187
31,06	6,5	$\frac{1}{39,59}$	0,7845
34,49	6,5	$\frac{1}{45,80}$	0,7530

уменьшалась с 0,9478 до 0,4466, по мере того как давление повышалось с 17,6 до 145,5 атмосферы, вместо того чтобы продолжать уменьшаться при дальнейшем увеличении давления, в действительности меняет свое [440] направление и к 223 атмосферам возрастает до

[439]

ТАБЛИЦА XV.
Значения ρ при 64° .

p	t'	e	ρ
17,60	64°	$\frac{1}{18,57}$	0,9478
20,36	64	$\frac{1}{21,65}$	0,9404
22,56	64	$\frac{1}{24,18}$	0,9330
25,06	64	$\frac{1}{27,08}$	0,9254
28,07	64	$\frac{1}{30,64}$	0,9161
31,39	64	$\frac{1}{34,67}$	0,9054
34,92	64	$\frac{1}{39,08}$	0,8935
40,54	64	$\frac{1}{46,34}$	0,8748
46,56	64	$\frac{1}{54,57}$	0,8532
54,33	64	$\frac{1}{65,97}$	0,8235
64,96	64	$\frac{1}{83,44}$	0,7785
81,11	64	$\frac{1}{114,0}$	0,7115
106,88	64	$\frac{1}{185,5}$	0,5762
145,54	64	$\frac{1}{325,9}$	0,4466
222,92	64	$\frac{1}{446,4}$	0,4994

Таблица XVI.
Значения ρ при 100° .

p	t'	ε	ρ
20,17	100°	$\frac{1}{20,98}$	0,9614
22,37	100	$\frac{1}{23,85}$	0,9580
24,85	100	$\frac{1}{26,09}$	0,9525
27,76	100	$\frac{1}{29,32}$	0,9468
31,06	100	$\frac{1}{33,05}$	0,9398
34,57	100	$\frac{1}{37,09}$	0,9320
40,09	100	$\frac{1}{43,54}$	0,9208
45,99	100	$\frac{1}{50,63}$	0,9083
53,81	100	$\frac{1}{60,30}$	0,8924
64,27	100	$\frac{1}{73,97}$	0,8689
80,25	100	$\frac{1}{96,65}$	0,8303
105,69	100	$\frac{1}{137,6}$	0,7681
145,44	100	$\frac{1}{218,0}$	0,6671
223,57	100	$\frac{1}{379,3}$	0,5894

0,4994. Никакой подобной перемены не происходит при 100° , хотя опыты доведены до 224 атмосфер. Объяснение такого изменения величины ρ , после того как достигнуто определенное давление, я уже дал раньше, когда речь шла о подобном же изменении коэффициента теплового расширения при высоких давлениях, как это показано в таблице VIII. При температуре в 64° и под давлением в 223 атмосферы объем углекислоты на самом деле приблизился к объему жидкости, пройдя через те промежуточные условия веществ, которые я в предыдущей Бэкеровской лекции описал, как осуществление непрерывного, постепенного перехода между обыкновенным газообразным и обыкновенным жидким состоянием. При 100° углекислота под тем же самым внешним давлением не достигала этой стадии процесса; но если бы опыт был доведен до более высоких давлений, то подобное же изменение величины ρ , без сомнения, имело бы место. Эти замечания совершенно подтвердились бы, если бы я дал значения ρ для газообразного и жидкого состояний при одной и той же температуре, вычисляемые из моих прежних опытов¹. Истинный смысл значений ρ при постоянной температуре будет рассмотрен дальше.

Далее, из таблиц XIV, XV и XVI видно, что значения ρ тем больше приближаются к единице, чем выше температура, в согласии с положением, которое я

¹ Philosophical Transactions for 1869, стр. 581.

вывел из моих прежних опытов [и которое состоит в том], что по мере повышения температуры кривые, представляющие изменение объема углекислоты при различных давлениях, приближаются все более к кривой совершенного газа. Но чтобы найти действительное соотношение, которое существует между этими кривыми, необходимо будет сделать предварительное вычисление.

На кривых, представляющих изменения объема газа действием давления при различных температурах, я предлагаю называть те точки, для которых значения p равны, гомологами, или гомологическими точками, а линии, проходящие через соответствующие гомологи, — гомологическими линиями. Пусть μ будет отношение между внешними давлениями p и p' в гомологических точках на кривых двух каких-нибудь температур, или

$$\mu = \frac{p}{p'}.$$

В таблицах XVII и XVIII значения μ вычислены соответственно для температур $6^{\circ},5$ и 64° и для 64° и 100° на основании значений p , [данных] в предыдущих таблицах. При нахождении гомологических точек для каждой температуры тщательно делались необходимые поправки.

[441] Из таблицы XVII видно, что значения μ в пределах применявшихся давлений всегда равны, т. е. *отношение внешних давлений для гомологических точек кривых для $6^{\circ},5$ и 64° всегда одно и то же.*

ТАБЛИЦА XVII.
Значения μ для $6^\circ, 5$ и 64° .

ρ	ρ ($6^\circ, 5$)	ρ' (64°)	μ
0,9254	12,31	25,06	0,491
0,9161	13,79	28,07	0,491
0,9054	15,39	31,39	0,490
0,8935	17,13	34,92	0,491
0,8748	19,81	40,54	0,489
0,8532	22,83	46,56	0,490
0,8235	26,51	54,33	0,488
0,7785	31,73	64,96	0,489

ТАБЛИЦА XVIII.
Значения μ для 64° и 100° .

ρ	ρ (64°)	ρ' (100°)	μ
0,9404	20,36	30,79	0,661
0,9330	22,56	34,10	0,662
0,9254	25,06	37,88	0,662
0,9161	28,07	42,37	0,662
0,9054	31,39	47,39	0,662
0,8935	34,92	53,29	0,655
0,8748	40,54	61,76	0,656
0,8532	46,56	70,95	0,656
0,8235	54,33	83,04	0,654
0,7785	64,96	101,53	0,640
0,7115	81,11	127,96	0,634
0,5762	106,80	236,84	0,451

Нельзя было вести опытов до более высоких давлений по причине сжижения газа при $6^{\circ},5$. В таблице XVIII даны значения μ для гомологических точек [кривых, соответствующих температурам] 64° и 100° .

Значения μ опять равны вплоть до очень высоких давлений. Так, от 20,4 до 31,4 и от 30,8 до 47,4 атмосферы — согласие полное; после этого происходит небольшое уменьшение величины μ , но только в размере $\frac{1}{90}$ целого, пока не доходим до соответственных давлений в 54,3 и 83,0 атмосферы. Даже при 81,1 и 128,0 атмосферах величина μ с 0,661 упала только до 0,634. Но при еще более высоких давлениях мы достигаем новой фазы, и при соответственных давлениях в 107 и 237 атмосфер величина μ падает до 0,451.

Я вычислил значения ρ и μ из опытов [изложенных] в моем первом сообщении¹ [соответствующих] более низким температурам. Так как эти опыты производились главным образом при температурах немного выше критической точки углекислоты, когда легко различить промежуточные условия вещества, соответствующие падению $[\mu]$ от газообразного к жидкому состоянию, и условия, соответствующие собственно жидкому состоянию $[\mu]$, то они образуют ценное дополнение к предшествующему.

¹ Philosophical Transactions for 1869, стр. 584 — 586.

[442]

ТАБЛИЦА XIX.

Значения ρ для $31^\circ, 1, 35^\circ, 5$ и $48^\circ, 1$.

$31^\circ, 1$		$35^\circ, 5$		$48^\circ, 1$	
p	ρ	p	ρ	p	ρ
54,79	0,6802	56,80	0,6866	62,60	0,7241
55,96	0,6710	59,34	0,6672	68,46	0,6888
57,18	0,6604	62,15	0,6446	75,58	0,6416
58,46	0,6493	65,23	0,6154	84,35	0,5746
59,77	0,6368	68,66	0,5799	95,19	0,4795
61,18	0,6238	72,45	0,5363	109,40	0,3666
62,67	0,6078	76,58	0,4751		
64,27	0,5864	81,28	0,3565		
65,90	0,5671	86,60	0,2461		
67,60	0,5434	89,52	0,2395		
69,39	0,5159	92,64	0,2388		
71,25	0,4821	99,57	0,2423		
73,26	0,4335	107,60	0,2501		
73,83	0,4233				
75,40	0,2424				
77,64	0,2103				
79,92	0,2087				
82,44	0,2083				
85,19	0,2101				

ТАБЛИЦА XX.
Значения μ для $31^\circ,1$ и $48^\circ,1$.

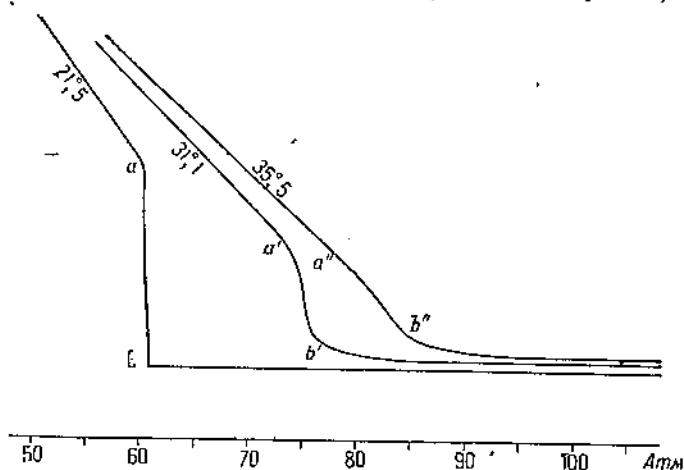
ρ	$\rho(31^\circ,1)$	$\rho'(48^\circ,1)$	μ
0,6802	54,79	69,81	0,785
0,6710	55,96	71,26	0,785
0,6604	57,18	72,93	0,784
0,6493	58,46	74,51	0,785
0,6368	59,77	76,25	0,784
0,6238	61,18	78,06	0,784
0,6078	62,68	80,00	0,784
0,5864	64,27	82,81	0,777
0,5671	65,90	85,20	0,773
0,5434	67,60	87,91	0,769
0,5159	69,39	91,04	0,762
0,4821	71,25	94,90	0,751
0,4335	73,26	100,98	0,726
0,4233	73,83	102,26	0,722
0,2424	75,40	125,00	0,603

ТАБЛИЦА XXI.
Значения μ для $35^\circ,5$ и $48^\circ,1$.

ρ	$\rho(35^\circ,5)$	$\rho'(48^\circ,1)$	μ
0,6866	56,80	68,81	0,826
0,6672	59,34	71,86	0,826
0,6446	62,15	75,16	0,827
0,6154	65,23	79,22	0,824
0,5799	68,66	83,71	0,820
0,5363	72,45	88,98	0,814
0,4751	76,58	95,72	0,800

[443] Эти результаты, вычисленные из опытов, опубликованных семь лет тому назад, находятся в полном согласии с заключениями, которые я вывел из настоящего исследования. Сопоставляя давления с графическим изображением, данным в упомянутом сочинении, увидим, что пока значения μ равны, углекислота находится в газообразном состоянии, свойственном ей как при более низких, так и при более высоких температурах; но когда они испытывают заметное уменьшение, то углекислота вступает в те промежуточные условия, которые при низких температурах соответствуют падению к жидкому состоянию. Наконец, когда она достигает объема [, соответствующего] жидкости, величина ρ перемещает свое направление, как можно видеть из результатов последних опытов при 64° , $31^{\circ},1$ и $35^{\circ},5$ (табл. XV и XIX). На прилагаемом чертеже части выше a , a' и a'' находятся в [области] газообразного состояния; от a до b на кривой для $21^{\circ},5$ мы имеем падение от газообразного к жидкому состоянию; и от a' до b' и от a'' до b'' на кривых для $31^{\circ},1$ и $35^{\circ},5$ — промежуточные условия между газообразным состоянием и величиною объема, свойственной жидкости, что соответствует падению к жидкому состоянию при более низких температурах. Подобно тому как для газа ниже критической температуры мы имеем: 1) газообразное состояние, 2) падение к жидкости, 3) жидкое состояние, так для газа выше критической температуры мы имеем: 1) газообразное состоя-

ние, 2) промежуточные условия, соответствующие падению, 3) условия, соответствующие объему жидкости. Первое, или газообразное, состояние характеризуется тем, что внешние давления для гомологических точек при каких-нибудь двух температурах находятся всегда в одном и том же отношении [444] друг к другу; во втором состоянии, или состоянии изменения, соответствующего падению к жидкости, это отношение быстро изменяется; между тем как в третьем,



или, как мы его можем назвать, в состоянии жидкого объема, появляются новые молекулярные условия, как, [это] указывается возрастанием величины ρ .

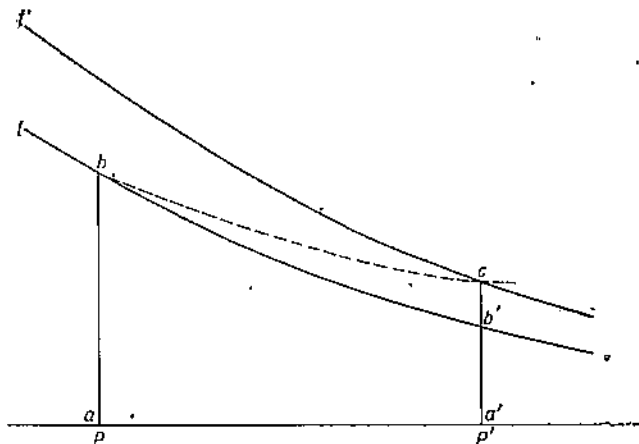
Как результат предшествующего исследования, можно формулировать соотношения между давлением и объемом в *обычном газообразном* состоянии при

различных температурах в следующих выражениях.

На двух любых изотермических кривых, представляющих объем газообразной углекислоты при изменении давления для определенных температур, значения p в гомологических точках всегда равны, или

$$pv = p'v' \quad (A)$$

(где — на это надо обратить тщательное внимание — v и v' суть объемы газа на различных изотермах) [M], бы-



ло показано, что для всех таких гомологических точек на каких-нибудь двух изотермах

$$\frac{p}{p'} = \mu, \quad (B)$$

где μ — постоянная.

Вся важность гомологических точек будет понятна далее из следующих соображений: пусть линия ab представляет объем газообразной углекислоты при

температуре t и давлении p , и пусть давление возрастает до p' ; новый объем $a'b'$ газа будет меньше, чем $ab \frac{p}{p'}$. Пусть газ теперь нагревается под давлением p' , пока его [445] объем $a's$ не сделается равным $ab \frac{p}{p'}$, и пусть температура будет теперь t' ; точка s на изотерме t' будет гомологом точки b на изотерме t . Если бы газ от p до p' уменьшался в объеме, как совершенный газ, то s явилось бы точкой на изотерме t . Коротко говоря, гомолог s , по отношению к точке b на изотерме t , есть точка на изотерме t' , для которой действие внутренних сил в уменьшенном объеме газа, когда внешнее давление увеличивается от p до p' , в точности уравнивается действием сил расширения при нагревании газа от t до t' .

При помощи уравнений (A) и (B), если нам известно соотношение между давлением и объемом газа при какой-нибудь одной температуре, мы можем, найдя один гомолог при другой температуре, вычислять объемы, соответствующие всевозможным давлениям при второй температуре. Таким образом полное соотношение между объемом и давлением в случае газа может быть найдено из ряда основных наблюдений при одной определенной температуре и из определения одного только гомолога при каждой из других температур.

Теперь нам предстоит исследовать соотношения между давлением и объемом в случае газа при

постоянной температуре; другими словами, — открыть, если возможно, характер основной кривой, из которой, как мы видели, можно при помощи гомологов начертить кривые для других температур. С этой целью мы должны найти значения $1-\rho$ из таблиц XIV, XV и XVI и отсюда вычислить значения $\varepsilon(1-\rho)$, как это и дано в четвертом столбце $[\sigma]$ нижеследующих таблиц.

Таблица XXII.
Значения $\varepsilon(1-\rho)$ для $6^{\circ},5$.

p	ε	t'	$1-\rho$	$\varepsilon(1-\rho)$
12,01	$\frac{1}{12,95}$	$6^{\circ},5$	0,0726	0,00561
13,22	$\frac{1}{14,37}$	6,5	0,0800	0,00557
14,68	$\frac{1}{16,13}$	6,5	0,0899	0,00557
17,09	$\frac{1}{19,12}$	6,5	0,1062	0,00555
20,10	$\frac{1}{23,03}$	6,5	0,1272	0,00552
22,26	$\frac{1}{25,96}$	6,5	0,1425	0,00549
24,81	$\frac{1}{29,62}$	6,5	0,1624	0,00549
27,69	$\frac{1}{34,03}$	6,5	0,1863	0,00547
31,06	$\frac{1}{39,59}$	6,5	0,2155	0,00544

[446]

ТАБЛИЦА XXIII.
Значения ε ($1 - \rho$) для 64° .

ρ	ε	ρ'	$1 - \rho$	$\varepsilon(1 - \rho)$
17,60	$\frac{1}{18,57}$	64°	0,0522	0,00281
20,36	$\frac{1}{21,65}$	64	0,0596	0,00275
22,56	$\frac{1}{24,18}$	64	0,0670	0,00277
25,06	$\frac{1}{27,08}$	64	0,0746	0,00275
28,07	$\frac{1}{30,64}$	64	0,0830	0,00274
31,39	$\frac{1}{34,67}$	64	0,0946	0,00273
34,92	$\frac{1}{39,08}$	64	0,1065	0,00273
40,54	$\frac{1}{46,34}$	64	0,1252	0,00270
46,56	$\frac{1}{54,57}$	64	0,1468	0,00269
54,33	$\frac{1}{65,97}$	64	0,1765	0,00268
64,96	$\frac{1}{83,44}$	64	0,2215	0,00266
81,11	$\frac{1}{114,0}$	64	0,2885	0,00253
106,88	$\frac{1}{185,5}$	64	0,4238	0,00228
145,54	$\frac{1}{325,9}$	64	0,5534	0,00170
222,92	$\frac{1}{446,4}$	64	0,5006	0,00112

Таблица XXIV.
Значения $\varepsilon(1 - \rho)$ для 100° .

p	ε	t'	$1 - \rho$	$\varepsilon(1 - \rho)$
20,17	$\frac{1}{20,98}$	100°	0,0386	0,00184
22,37	$\frac{1}{23,35}$	100	0,0420	0,00180
24,88	$\frac{1}{26,09}$	100	0,0475	0,00182
27,76	$\frac{1}{29,32}$	100	0,0532	0,00181
31,06	$\frac{1}{33,05}$	100	0,0602	0,00182
34,57	$\frac{1}{37,09}$	100	0,0680	0,00183
40,09	$\frac{1}{43,54}$	100	0,0792	0,00182
45,99	$\frac{1}{50,63}$	100	0,0917	0,00181
53,81	$\frac{1}{60,30}$	100	0,1076	0,00178
64,27	$\frac{1}{73,97}$	100	0,1311	0,00177
80,25	$\frac{1}{96,65}$	100	0,1697	0,00176
105,69	$\frac{1}{137,6}$	100	0,2319	0,00169
145,44	$\frac{1}{218,0}$	100	0,3329	0,00152
223,57	$\frac{1}{379,3}$	100	0,4106	0,00108

[447] Из этих таблиц очевидно, что величина $\epsilon (1 - \rho)$ постоянна, пока углекислота находится в газообразном состоянии, но что она быстро уменьшается, когда газ приходит в промежуточные условия; при высоких же давлениях она падает приблизительно так же низко, как будто бы действительно образовалась жидкость. Это сразу будет видно из следующей короткой таблицы, вычисленной из моих прежних опытов при $13^{\circ},1$ и показывающей значения $\epsilon (1 - \rho)$ в газообразном и жидком состояниях.

ТАБЛИЦА XXV.
Значения $\epsilon (1 - \rho)$ для $13^{\circ},1$.

p	ϵ	t'	$1 - \rho$	$\epsilon (1 - \rho)$
47,50	$\frac{1}{76,16}$	$13^{\circ},1$	0,3763	0,00494
48,76	$\frac{1}{80,43}$	13,1	0,3938	0,00490
48,89	$\frac{1}{80,90}$	13,1	0,3957	0,00489
54,56	$\frac{1}{480,4}$	13,1	0,8864	0,00184
75,61	$\frac{1}{500,7}$	13,1	0,8490	0,00169
90,43	$\frac{1}{510,7}$	13,1	0,8229	0,00161

Из этого исследования вытекает, что соотношение между давлением и объемом при постоянной темпера-

туре для тела в газообразном состоянии дается уравнением

$$v(1 - pv) = c, \quad (C)$$

где p есть внешнее давление, v — объем газа и c — постоянная $[n]$.

Из этого уравнения вытекают, как непосредственное следствие, свойства гомологических точек, данные уже в уравнениях (A) и (B). Ибо если

$$v(1 - pv) = c$$

и

$$v'(1 - p'v') = c'$$

будут уравнения каких-нибудь двух изотерм, то вследствие того, что в гомологических точках

$$pv = p'v',$$

мы будем иметь

$$\frac{v'}{v} = \frac{c'}{c}$$

и

$$\frac{p}{p'} = \frac{c'}{c} = \mu.$$

Тщательно рассматривая значения $\epsilon(1 - p)$ в таблицах XXII, XXIII, XXIV, заметим, что они имеют некоторое стремление к уменьшению, в особенности при более низких температурах; подобное же замечание применимо и к значениям μ в прежних таблицах. Следует вспомнить, что давления, приводимые в этих таблицах, представляют собой отсчеты по воздушному манометру, и что они нуждаются в небольшой поправке для приведения их к истинным давле-

ниям. Данные для введения этой поправки столь несовершенны, а для более высоких давлений столь недостоверны [448], что я не пытался воспользоваться ими. Согласно Реньо, воздушный манометр при 20 атмосферах показывает выше на $\frac{1}{83}$; согласно Кайль-

те — выше на $\frac{1}{80}$ при 60 атмосферах, и ошибка составляет только $\frac{1}{1000}$ при 200 атмосферах. Введение этих

поправок во многих случаях почти устранило бы малые разности в значениях μ и ϵ ($1 - p$); но я считал за лучшее дать только непосредственные результаты опыта, пока неизвестны точно истинные поправки, подлежащие введению.

Следует отметить еще один источник ошибок, который имел небольшую важность при условиях предшествующих опытов, но который серьезно искажил бы результаты, если бы в опытах давление понижалось до 2 или 3 атмосфер. Во всех данных мною таблицах предполагалось, что под давлением одной атмосферы один объем углекислого газа соответствует одной атмосфере давления $[p]$. Такое предположение не вполне законно, так как давно уже фон-Вреде было показано, что плотность углекислоты, по сравнению с воздухом, немного меньше при одной четверти атмосферы, чем при одной атмосфере. Но опять-таки, за отсутствием полных данных, я не пытался вводить поправок на этот источник ошибок,

в особенности потому, что его влияние очень мало при давлениях, встречающихся в этом сочинении. Я надеюсь впоследствии иметь возможность пополнить оба недочета; но пока что является достоверным, что ни один из данных мною общих законов не может быть поколеблен введением относящихся сюда поправок.

Теперь я сделаю несколько замечаний о свойствах газообразного состояния вещества.

1. В идеальном, или, как его обычно называют, в совершенном газовом состоянии вещество повинует-ся исключительно действующим на него внешним силам, причем объем всегда обратно пропорционален прилагаемым снаружи силам. В этом состоянии оно и не обнаруживало бы сопротивления изменению объема¹ и не подвергалось бы — от действия внутренних притягательных сил — более значительному уменьшению объема, чем то, которое обусловлено внешним давлением. Характерное свойство этого состояния есть:

$$\alpha = \alpha',$$

где α — коэффициент расширения при постоянном давлении и α' — коэффициент упругости при постоянном объеме. Не установлено с достоверностью, существует

¹ Под сопротивлением изменению объема надо понимать сопротивление [происходящее] от внутренних причин, вследствие чего газ, под действием возрастающего давления, подвергается более слабому уменьшению объема, чем это имело бы место в случае идеального газа, повинующегося закону Бойля.

ли действительно такое состояние вещества в природе, хотя в газах, которые находятся при температурах значительно более высоких, чем их критические точки, и при обычных давлениях, отклонение от него может быть открыто только при самых точных опытах. Осуществляется ли абсолютно это идеальное состояние при более высоких температурах или при более низких давлениях, или же мы только неопределенно приближаемся к нему, это — вопрос, который, пожалуй, едва ли допускает прямое экспериментальное разрешение.

2. В газообразном состоянии, как мы его наблюдаем, имеются две различные причины внутренних отступлений, приводящие к прямо противоположным результатам; в зависимости от природы газа и [от] условий давления и температуры, иногда одна, иногда другая преобладает. Одно из этих отступлений обусловлено действием внутренних сил, стремящихся [449] произвести уменьшение объема; другое зависит от молекулярных условий, вызывающих иное сопротивление уменьшению объема; чем то, которое имеет место в случае совершенного газа. В случае обыкновенных жидкостей сопротивление изменению объема при увеличении давления весьма велико; у таких жидкостей, как жидкая углекислота, оно не столь велико, но увеличивается по мере возрастания давления.

В случае постоянных газов (или газов, которые до сих пор не были обращены в жидкость) сопротивление изменению объема делается преобладающим между

100 и 200 атмосферами, и при более высоких давлениях оно постоянно возрастает. У водорода оно обнаруживается при самых низких давлениях, при которых этот газ был испытываем. Поэтому вероятно, что это сопротивление изменению объема имеет место у всех газов даже при низких давлениях, хотя, за исключением водорода, оно не может наблюдаться непосредственно при низких давлениях из-за внутренних притягательных сил, производящих гораздо более значительные изменения в противоположном направлении. Влиянием этих противоположных внутренних действий нам дается объяснение того замечательного факта, что воздушный манометр показывает почти верные давления при 200 атмосферах, между тем как при более низких давлениях его показания выше истинных, а при более высоких давлениях — ниже¹. Обычно предполагают, что у водородного газа молекулярные силы, производящие внутреннее притяжение, отсутствуют; но это заключение сомнительно, так как наблюдаемый эффект является, по всей вероятности, и здесь дифференциальным. С другой стороны, в углекислоте внутренние притягательные силы весьма велики и маскируют эффект, обусловленный сопротивлением сжатию, до тех пор, пока газ не будет приведен к малой доле своего объема, занимаемого им при одной атмосфере. В тех опытах, из которых выведены законы обычного газового состояния, выраженные в уравнениях

¹ Cailletet, Comptes Rendus, т. LXX, стр. 1133.

(А), (В) и (С), я оперировал всегда при условиях, наиболее благоприятных для того, чтобы исключалось влияние сопротивления перемене объема; и таким образом эти законы нужно рассматривать как характеристику газового состояния, когда свойства идеального газа видоизменяются исключительно действием внутренних притягательных сил.

ПРИМЕЧАНИЯ РЕДАКТОРА

[а] (к стр. 9). Биографический очерк Эндрюса составлен Е. Е. Сироткиным, главным образом, на основании биографии, приложенной к собранию сочинений Эндрюса, написанной Тэтом и Крум Брауном.

[б] (к стр. 15). Этот мемуар был прочитан автором в качестве „Бэкеровской лекции“ (the Bakerian lecture) 17 июня 1869 г. и напечатан в *Philosophical Transactions of the Royal Society of London for the year 1869*, vol. 159.

Оба мемуара Эндрюса, составляющие содержание настоящей книжки, появлялись в печати неоднократно и на разных языках.

Первый мемуар в переводе на французский язык появился в *Annales de Chimie et de Physique* 21, 1870. Немецкий перевод появился в *Annalen der Physik und Chemie, Ergänzungsband V*, 187. Этот перевод, вместе с переводом мемуара 1876 г., вошел в *Ostwald's Klassiker d. exakt. Wiss.* (редакция А. ф. Эттингера и К. Цуруты). Сокращенное изложение было напечатано в *Philosophical Magazine* 39, 1870.

Кроме того, оба мемуара в оригинальном виде перепечатаны в собрании сочинений Т. Эндрюса (*The Scientific Papers of T. Andrews*), вышедшем в 1889 г. под редакцией Тэта и Крум Брауна.

[в] (к стр. 27). Попытка определить истинные значения тех давлений, с которыми имел дело Эндрюс в своих опытах, была сделана Кноффом (*Nature*, 78, p. 262, 1908; *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, 30, p. 1, 1909).

[г] (к стр. 36). Вскоре после появления первого мемуара Эндрюса Д. И. Менделеев поместил в *Annalen der Physik und Chemie*, 141, стр. 618 (1870) статью под заглавием „Bemerkungen zu den Untersuchungen von Andrews über die Compressibilität der Kohlensäure“, в которой, ссылаясь на

свои раньше напечатанные статьи в „Химическом журнале“ Соколова и Энгельгардта (том III, стр. 92, 1860) и в *Annalen der Chemie und Pharmacie* (119, стр. 1), указывал, между прочим, на то, что критическая температура Эндриуса тождественна с определенной им, Менделеевым, на основании изучения явлений поверхностного натяжения „абсолютной точкой кипения“.

[d] (к стр. 53). Этот мемуар был прочитан автором в качестве „Бэкеровской лекции“ (the Bakerian lecture) 27 апреля 1876 г. и напечатан в *Philosophical Transactions of the Royal Society of London for the year 1876*, vol. 166.

Сокращенное изложение этого мемуара было напечатано в *Annales de Chimie et de Physique*, 8, 1876.

[e] (к стр. 55). Лондонскому королевскому обществу.

[ж] (к стр. 62). В формулах (6) и (7) буквы V_0 и V_1 означают, конечно, объем углекислоты, а не объем воздуха, как в формуле (5).

[з] (к стр. 72). Относительно чисто технической стороны опытов Эндриуса несколько интересных замечаний делает К. Цурута в примечаниях к переводу мемуаров Эндриуса в *Ostwald's Klassiker*, Nr. 182.

[и] (к стр. 84). Последние две фразы представляют собой единственное в настоящей книжке место, где редактор отступил от своего руководящего принципа (см. предисловие) и несколько ретушировал перевод сравнительно с подлинником. В подлиннике читается: In the preceding tables, the pressures, being always referred to the unit volume at 0°, could not be carried beyond 34,5 atmospheres. In the next table the coefficient of expansion for heat of carbonic acid gas, referred to the unit volume at 64°, is given at pressures ranging from 17 to 223 atmospheres. Дословный перевод на русский язык мест, набранных в разрядку, не имел бы смысла.

[к] (к стр. 98). Слово „падение“ (fall) нужно понимать (здесь и в других местах) в графическом смысле. Если откладывать давления по оси абсцисс, объемы по оси ординат, то экспериментальная изотерма, построенная для какой-нибудь температуры ниже критической, отвесно „падает“ при переходе вещества от газообразного состояния к жидкому (см. фиг. на стр. 35). У изотерм, относящихся к температурам выше критической, нет этой отвесной части; но если температура не чересчур высока, то все же и здесь обозначается (криволинейный) участок с довольно крутым падением.

[4] (к стр. 98). Эндриус, конечно, хочет сказать не то, что здесь можно различить область газообразного и область жидкого состояния, но что общий вид изотерм для температур немного выше критической до известной степени соответствует виду их при температурах ниже критической: так, например, здесь вещество при определенном повышении давления довольно быстро принимает малый объем, подобный объему жидкости.

[5] (к стр. 103). Буквою v (или v') Эндриус называет теперь ту самую величину, которую раньше называл ϵ , т. е. объем углекислоты, считая за единицу объем ее при той же температуре, но под давлением в 1 атмосферу.

Измеряя объем углекислоты всегда одной и той же единицей, мы должны были бы выразить определение гомологических точек следующей формулой:

$$\frac{pV}{V_0(1+\alpha t)} = \frac{p'V'}{V_0(1+\alpha t')},$$

где V_0 — объем углекислоты при 0° и 1 атм.,

V — объем ее при t° и давлении p ,

V' — объем ее при t'° и давлении p' ,

α — термический коэффициент расширения углекислоты под давлением в 1 атмосферу (ср. формулу (6) на стр. 62).

Предыдущая формула с значительной степенью точности могла бы быть заменена следующей:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p'V'}{T'},$$

где T и T' — абсолютные температуры.

[4] (к стр. 104). Для полной правильности этого рассуждения надо было бы добавить, что масштаб ординаты $a'\epsilon$ — иной, чем ординат ab и $a'b'$ (потому что на каждой изотерме у Эндриуса употребляется своя особая единица объема).

[6] (к стр. 105). На самом деле в пятом.

[7] (к стр. 109). Это — все равно, что $\epsilon(1-p) = c$. Такой вид имеет уравнение состояния Эндриуса, если при каждой температуре пользоваться особой единицей объема, а именно тем объемом, который имеет углекислота под давлением в 1 атмосферу. В более обычных обозначениях мы получили бы:

$$\frac{V}{V_0(1+\alpha t)} \left\{ 1 - \frac{pV}{V_0(1+\alpha t)} \right\} = c,$$

что путем преобразований:

$$1 - \frac{pV}{V_0(1+at)} = \frac{cV_0(1+at)}{V}$$

и

$$pV = 1 \cdot V_0(1+at) - \frac{cV_0^2(1+at)^2}{V}$$

приводится к виду:

$$pV = RT - \frac{\beta T^2}{V}, \quad (1)$$

где R — газовая постоянная, а коэффициент β , пропорциональный c , есть (как и само c) функция температуры.

Эндриус (быть может, вследствие своего нерасположения к эмпирическим формулам, — ср. выше стр. 83) не сделал попытки найти зависимость c от температуры. Однако приблизительно можно утверждать, что c обратно пропорционально четвертой степени абсолютной температуры. В самом деле, произведение $10^{-5} \cdot c(t+273)^4$ меняется на различных изотермах (в той области, в какой c можно считать приблизительно за постоянную) между следующими числами:

при 6°,5	от 342	до 332,
при 13°,1	от 331	до 323,
при 64°	от 362	до 343,
при 100°	от 356	до 341.

Таким образом $\beta = \frac{B}{T^4}$, и выше написанное уравнение (1)

переходит в следующее:

$$pV = RT - \frac{B}{VT^2},$$

где B — постоянная.

Легко переписать это уравнение в таком виде, чтобы бросались в глаза сходства и отличия между ним и уравнением фан-дер-Вальса.

$$\left(p + \frac{B}{V^2 T^2}\right)V = RT.$$

[μ] (к стр. 110). Фраза, переведенная дословно: „Во всех данных мною таблицах предполагалось, что под давлением одной атмосферы один объем углекислого газа соответствует одной атмосфере давления“ очень неясна, а слова „под давле-

ннем одной атмосферы" вероятнее всего являются излишними и попали сюда вследствие случайного авторского недосмотра. Фраза, идущая за процитированной, позволяет восстановить мысль Эндрюса в следующем виде: пользование формулами (4) и (6) (стр. 61 и 62) основано на допущении, что законы идеального газа применимы к углекислоте при небольших давлениях; но такое допущение не вполне верно.

Повидимому, и немецкий переводчик (Ostwald's Klassiker, Nr. 132) был поставлен в затруднение данным местом. Пытаясь растолковать его, он пришел к следующей явной нелепости: „Nun in allen vorher angeführten Tabellen wurde vorausgesetzt, dass irgend ein Volumen der Kohlensäure unter irgend einem Drucke, der kleiner als eine Atmosphäre ist, dasselbe sei, wie unter dem Drucke einer Atmosphäre“.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие редактора	5
Биографические сведения	9
О НЕПРЕРЫВНОСТИ ГАЗООБРАЗНОГО И ЖИДКОГО СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА	
О НЕПРЕРЫВНОСТИ ГАЗООБРАЗНОГО И ЖИДКОГО СО- СТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА	17
О ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА	55
Примечания редактора	115
