

О динамическом доказательстве молекулярного строения тел

Когда какое-нибудь явление можно описать как частный случай какого-нибудь общего, приложимого к другим явлениям принципа, то говорят, что это явление получило объяснение. Однако объяснения бывают весьма различны в зависимости от степени общности примененного принципа. Так, человек, впервые заметивший действие выплеснутой на огонь воды, почувствовал некоторое умственное удовлетворение, обнаружив, что результаты всегда одинаковы и что они не зависят от какой-то временной и непостоянной антиподии между водой и огнем. Это — объяснение низшего порядка, в котором класс, к которому мы относим данное явление, состоит из других явлений, отличающихся от первого только местом и временем, но заключенный в нем принцип есть самый общий принцип, в котором место и время не входят в число условий, определяющих процесс природы. С другой стороны, когда физическое явление может быть полностью описано как изменение конфигурации и движения материальной системы, говорят, что мы имеем полное динамическое объяснение явления. Мы не можем представить себе ни необходимости, ни желательности, ни возможности дальнейшего объяснения, так как если мы знаем значение слов «конфигурация», «движение», «масса» и «сила», мы видим, что представляемые ими идеи настолько элементарны, что их нельзя объяснить ничем другим.

Явления, изучаемые химиками, — это в большинстве своем те явления, которые не получили полного динамического объяснения.

Было построено много диаграмм и моделей сложных молекул. Они являются свидетельством попыток химиков представить себе конфигурацию материальных систем при помощи геометрических соотношений, которыми можно иллюстрировать или объяснять химические явления. Ни один химик, однако, не видит в этих диаграммах ничего большего, чем символические изображения различных степеней связи между различными компонентами молекул.

С другой стороны, в астрономии масштабы конфигурации и движения небесных тел таковы, что мы может обнаружить их непосредственным наблюдением. Ньютон доказал, что наблюдаемые движения указывают на постоянное стремление всех тел приближаться друг к другу, а установленное им учение о всемирном тяготении не только объясняет наблюдаемые движения нашей системы, но и позволяет вычислить движение системы, в которой астрономические элементы имели бы любую величину.

Переходя от астрономии к науке об электричестве, мы все еще можем наблюдать взаимное расположение и движение наэлектризованных тел и, строго следя указанному Ньютоном пути, вывести отсюда величину сил взаимодействия этих тел.

Однако оказывается, что эти силы зависят от распределения того, что мы называем электричеством. То, что Гаусс называет *construirbar Vorstellung* (наглядное представление) о невидимом действии электричества, составляет предмет великих исканий в этой области.

Пытаясь распространить динамический метод на объяснение химических явлений, мы должны составить себе представление о расположении и движении некоторого числа материальных систем, из которых каждая настолько мала, что ее нельзя наблюдать непосредственно. Фактически, наблюдая внешние действия некоторого невидимого механизма, мы должны сделать заключение об его внутреннем действии.

Применявшийся обычно при таких исследованиях метод заключался в принятии некоторой гипотезы и в последующем расчете того, что должно произойти, если гипотеза справедлива. Если результаты расчетов совпадали с явлениями, то говорили, что гипотеза подтвердилась, во всяком

случае до тех пор, пока кто-нибудь не высказывал другой гипотезы, еще лучше согласующейся с явлениями.

Причиной того, что столь большое число наших физических теорий было построено с помощью метода гипотез, является отсутствие ученых достаточно общей терминологии для выражения результатов своих выводов в их более ранней стадии.

Они были вынуждены, таким образом, оставить свои идеи в неопределенном и потому бесполезном для науки состоянии или представить их в такой форме, подробности которой можно получить лишь при непозволительном применении фантазии.

Тем временем математики, руководимые инстинктом, заставляющим их накоплять для других продукты деятельности своего мышления, разработали, в наиболее общей форме, динамическую теорию материальной системы.

Из всех теорий строения тела, безусловно, наиболее вероятна та, которая утверждает лишь, что тела являются материальными системами, и предлагает выводить из наблюдаемых явлений лишь те заключения о состояниях и связях материальной системы, которые действительно вытекают из этих явлений.

Когда эти методы физических рассуждений будут соответствующим образом представлены и объяснены несколькими примерами, реже станут жалобы на слабость аргументации ученых, а индуктивный метод не будет больше высмеиваться как чисто гадательный.

Лишь небольшая часть теории строения тел сведена в настоящее время к точной дедукции из известных нам фактов. Чтобы вполне правильно вести научную работу посредством систематических опытов и точных демонстраций, требуется стратегическое искусство, на которое нельзя рассчитывать даже у людей, давших науке ряд оригинальных наблюдений и плодотворных предложений. Заслуга этих пионеров науки ничуть не умаляется тем, что, работая в неизвестной еще области, они в своем продвижении вперед зачастую отрывались от системы связей с уже установленной научной базой, являющейся единственной гарантией для непрерывного развития науки.

Изучая строение тел, мы с самого начала вынуждены иметь дело с частицами, которые мы не в состоянии наблюдать. Действительно, каковы бы ни были наши конечные заключения о молекулах и атомах, существуют экспе-

риментальные доказательства того, что тела могут быть разделены на столь малые частицы, что они не поддаются нашему восприятию.

Поэтому если мы будем помнить, что слово «частица» означает небольшую часть тела и не подразумевает гипотезы о конечной делимости тел, мы можем считать, что тело состоит из частиц и можем также утверждать, что в телах или частях тел измеримых размеров количество этих частиц чрезвычайно велико.

Ближайшей задачей является введение динамического метода в изучение материальной системы, состоящей из огромного количества частиц, для чего необходимо составить себе представление об их конфигурации и движении, а также о действующих на эти частицы силах. После этого на основании динамической теории можно сделать заключения о явлениях, доступных нашему наблюдению в видимых частях системы, хотя они и зависят от расположения и движения их невидимых частиц.

Необходимые в настоящем исследовании динамические принципы были развиты рядом основоположников динамики от Галилея и Ньютона до Лагранжа и Лапласа. Однако специальное приспособление этих принципов к молекулярным исследованиям является в значительной мере делом профессора Боннского университета Клаузиуса, новые работы которого, в дополнение к результатам его сложных вычислений, содержат новые динамические идеи; руководствуясь этим, я надеюсь без больших вычислений вывести ряд чрезвычайно важных заключений.

Уравнение Клаузиуса, на которое я хочу обратить сейчас ваше внимание, имеет следующую форму:

$$pV = \frac{2}{3} T - \frac{2}{3} \sum \sum \left(\frac{1}{2} Rr \right).$$

Здесь r означает давление газа, а V — объем заключающего его сосуда. Для случая газа при постоянной температуре произведение pV остается, согласно закону Бойля, почти постоянным для различных объемов и давлений. Этот член уравнения является произведением двух величин, из которых каждая может быть непосредственно измерена.

Вторая часть уравнения состоит из двух членов. Первый зависит от движения частиц, второй от сил, с которыми они друг на друга действуют.

Величина T есть кинетическая энергия системы, или, другими словами, та часть энергии, которая обусловлена движением частей системы.

Кинетическая энергия частицы равна половине произведения ее массы на квадрат ее скорости, а кинетическая энергия системы — сумме кинетических энергий ее частей.

Во втором члене r есть расстояние между каждыми двумя частицами, а R — их взаимное притяжение (если эта сила есть отталкивание или давление, то R нужно считать отрицательным).

Величина $\frac{1}{2}Rr$, или половина произведения притяжения на расстояние, на котором оно действует, названо Клаузиусом вириалом притяжения (в случаях давления или отталкивания вириал отрицателен).

Клаузиус первый указал на существенное значение этой величины и, дав ей особое название, значительно облегчил применение своего метода к изложению физики.

Вириал системы есть сумма вириалов каждой пары частиц этой системы. Это выражено двойной суммой $\Sigma\Sigma(\frac{1}{2}Rr)$, указывающей на то, что величина $\frac{1}{2}Rr$ должна быть найдена для каждой пары частиц, а затем результаты должны быть сложены.

Клаузиус вывел это уравнение чрезвычайно простым математическим способом, объяснением которого, однако, я не стану вас утруждать, так как мы сегодня не занимаемся математикой. Мы видим, впрочем, что он указывает на две причины, оказывающие влияние на давление газа на заключающий его сосуд: движение частиц, стремящееся повысить давление, и их взаимное притяжение, которое стремится понизить давление.

Поэтому мы можем приписать давление газа либо движению частиц, либо их взаимному отталкиванию.

Проверим с помощью этих результатов Клаузиуса теорию зависимости давления газа лишь от взаимного отталкивания частиц в предположении, что, когда газ помещен в покоящемся сосуде, частицы эти действительно находятся в покое.

В этом случае вириал должен быть отрицателен, и, так как, согласно закону Бойля, произведение давления на объем постоянно, вириал тоже должен быть постоянен, каков бы ни был объем одного и того же количества газа при постоянной температуре. Отсюда следует, что Rr — произ-

ведение силы взаимного отталкивания двух частиц на расстояние между ними — должно быть постоянной величиной, или, другими словами, сила отталкивания должна быть обратно пропорциональна расстоянию. Но Ньютона показал невозможность такого закона для молекулярных сил, так как из него следовало бы, что действие отдаленных частей тела превышает действие соседних частей. Действительно, достаточно отметить, что при постоянном Rr каждая пара частиц должна обладать одинаковым вириалом, так что вириал системы должен быть пропорционален числу пар частиц ее, т. е. квадрату числа частиц, или, другими словами, квадрату количества находящегося в сосуде газа. Согласно этому закону, давление газа при одной и той же плотности не будет одинаково в различных сосудах, но в большом сосуде будет значительно, чем в маленьком, а на открытом воздухе будет больше, чем в любом сосуде.

Поэтому давление газа нельзя объяснить предположением наличия между частицами сил отталкивания.

Следовательно, оно должно целиком или частично зависеть от движения частиц.

Если предположить, что частицы совершенно не действуют друг на друга, то вириала не будет вовсе и уравнение сведется к виду

$$Vp = \frac{2}{3}T.$$

Если M — масса всего количества газа, а c — средняя квадратичная скорость частицы, мы можем написать уравнение

$$Vp = \frac{1}{3}Mc^2,$$

или — словами: произведение объема на давление равно одной трети массы, помноженной на средний квадрат скорости. Если мы теперь примем — позже мы это докажем независимым рассуждением, — что средний квадрат скорости зависит лишь от температуры, то это уравнение в точности представит закон Бойля.

Но обычно, как мы знаем, а особенно при низких температурах и больших плотностях, поведение газов отличается от закона Бойля. Посмотрим, не совместима ли с опытом отвергнутая нами в качестве действительного объяснения давления газа гипотеза о действующих между мо-

лекулами силах, если рассматривать ее как причину этого отклонения от закона Бойля.

Когда газ чрезвычайно разрежен, число частиц, находящихся на данном расстоянии от какой-нибудь из них, будет пропорционально плотности газа. Следовательно, вириал, обусловленный действием одной из частиц на остальные, будет изменяться пропорционально плотности, а общий вириал единицы объема будет изменяться пропорционально квадрату плотности.

Обозначив плотность через ρ и разделив обе части уравнения на V , получаем

$$p = \frac{1}{3} \rho c^2 - \frac{2}{3} A \rho^2,$$

где A — почти постоянно для малых плотностей.

Опыты Реню показывают, что для большинства газов давление при увеличении плотности становится меньше вычисленной на основании закона Бойля величины. Следовательно, вириал должен быть положительным; другими словами, взаимодействие частиц является в основном притяжением, а уменьшение под его воздействием давления должно вначале почти точно соответствовать квадрату плотности.

С другой стороны, если давление все увеличивается, вешество приходит, наконец, в такое состояние, при котором огромное увеличение давления дает лишь очень незначительное увеличение плотности. Это указывает на то, что вириал стал отрицательным, или, другими словами, взаимодействие между частицами является в основном отталкиванием. Мы можем отсюда заключить, что взаимодействие между двумя частицами, находящимися на заметном расстоянии, совершенно неощущимо: по мере сближения частиц взаимодействие сперва проявляется как притяжение, достигающее некоторого максимума, затем уменьшающееся и превращающееся наконец в столь большое отталкивание, что никакая возможная сила не может свести к нулю расстояние между частицами.

Соотношение между давлением и плотностью, возникающее в результате такого взаимодействия частиц, принадлежит к этому типу.

При возрастании плотности от нуля давление почти целиком зависит вначале от движения частиц и поэтому изменяется почти в точности соответственно тому, как это

следует из закона Бойля. Но при дальнейшем возрастании плотности влияние взаимного притяжения частиц становится заметным, вследствие чего давление увеличивается медленнее, чем это следует по закону Бойля. При низкой температуре влияние притяжения может стать так велико, по сравнению с действием, вызванным движением, что давление, вместо того чтобы продолжать увеличиваться с повышением плотности, может достигнуть максимума и затем начать уменьшаться.

В конце концов, однако, поскольку среднее расстояние между частицами продолжает уменьшаться, действие отталкивания превысит действие притяжения и давление настолько увеличится, что не только превысит величину, соответствующую закону Бойля, но возрастет настолько, что ничтожное увеличение плотности будет требовать огромного увеличения давления.

Отсюда следует, что соотношение между давлением и объемом может быть представлено кривой $ABCDEF$, где горизонтальные ординаты означают объем, а вертикальные — давление.

При уменьшении объема давление растет до точки C , затем падает до точки E и наконец беспредельно растет при дальнейшем уменьшении объема.

Мы до сих пор предполагали, что опыты производятся таким образом, что плотность одинакова во всех частях среды. Однако практически это невозможно, так как единственным условием, налагаемым извне на среду, может явиться лишь заключение ее целиком в некоторый сосуд. Следовательно, если среда может распределиться таким образом, что часть ее будет иметь одну плотность, а часть — другую, то мы не можем этому воспрепятствовать.

Точки B и F изображают два состояния среды при одинаковом давлении, но весьма различных плотностях. Вся среда целиком может перейти из состояния B в состоя-

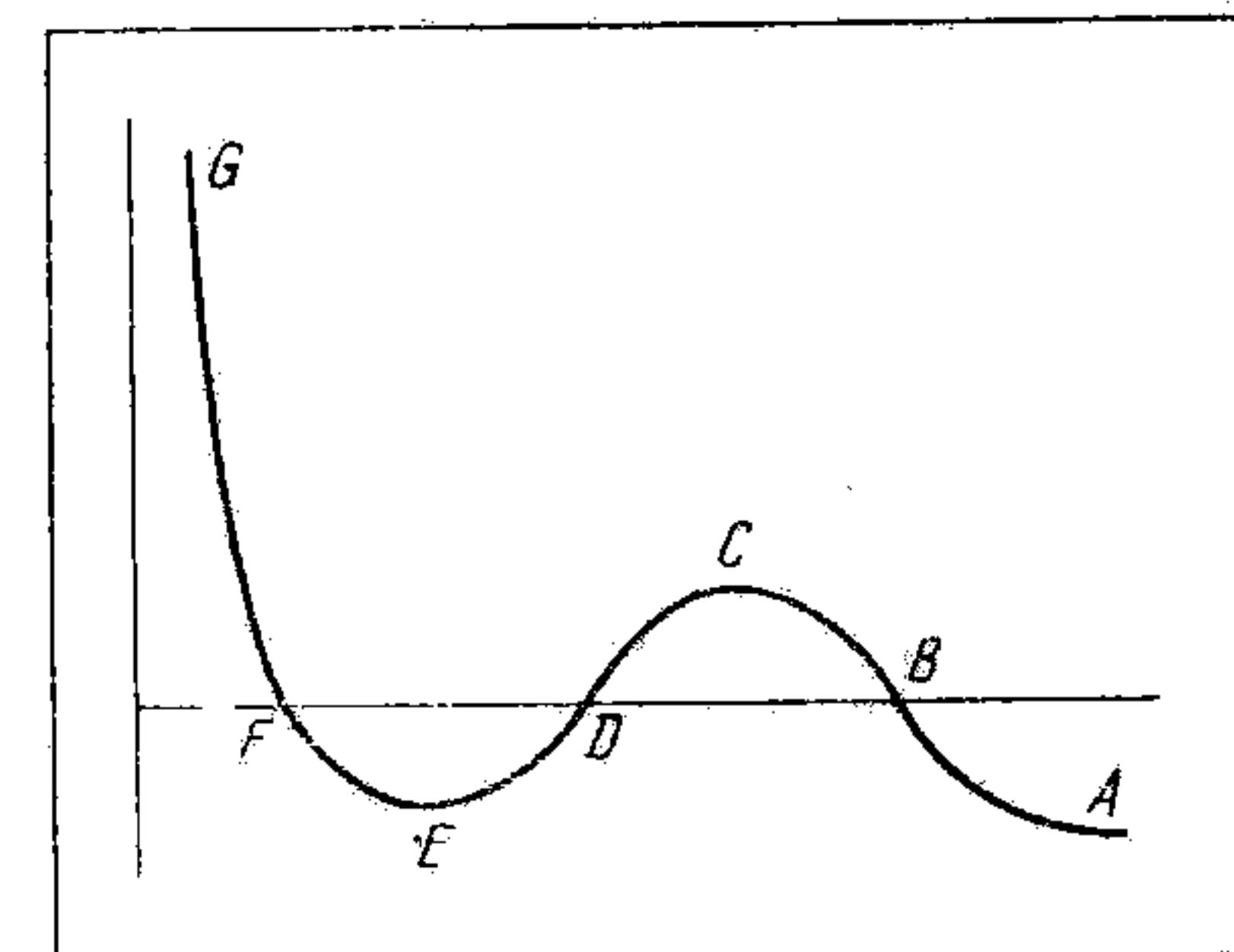


Рис. 1.

ние F не через промежуточные состояния CDE , а последовательно переходя небольшими порциями непосредственно из состояния B в состояние F . Таким образом, последовательные состояния всей среды в целом будут изображены точками на прямой BF , причем точка B изображает среду в состоянии полного разрежения, а точка F — в состоянии полного сгущения. Это имеет место при сжижении газа или пара.

Поэтому в обычных условиях соотношение между давлением и объемом при постоянной температуре изображается ломаной линией $ABFG$. Однако если в процессе сжижения тщательно предохранять среду от соприкосновения с паром, то она может остаться жидкостью и достигнуть состояний, представленных отрезком кривой между F и E . Быть может, будут найдены методы предотвращения конденсации пара, посредством которых можно будет привести его в состояние, изображаемое точками на BC .

Участок гипотетической кривой от C до E изображает существенно неустойчивые состояния, которые поэтому не могут быть осуществлены.

Предположим теперь, что среда, оставаясь однородной, переходит из состояния B в состояние F по гипотетической кривой $BCDEF$, а затем возвращается по прямой FB в виде смеси жидкости и пара. Поскольку температура была все время постоянной, теплота ис могла превратиться в работу. Однако превращенное в работу тепло представлено избыtkом площади FDE над площадью BCD . Следовательно, условие, определяющее максимальное давление пара при заданной температуре, заключается в том, что линия BF отсекает вверху и внизу равные площади.

Чем выше температура, тем больше часть давления, зависящая от движения, сравнительно с частью его, зависящей от сил взаимодействия частиц. Следовательно, по мере повышения температуры падение кривой становится менее заметным, а при некоторой температуре кривая вместо того, чтобы прогибаться, становится в некоторой точке горизонтальной, а затем снова поднимается вверху. Эта точка называется критической точкой. Она была определена для углекислоты в великолепных исследованиях Эндрюса. Эта точка соответствует определенным температуре, давлению и плотности.

При более высоких температурах кривая непрерывно поднимается вверху и при переходе от наиболее разре-

женного к наиболее плотному состоянию нет ничего, соответствующего сжижению.

Молекулярная теория непрерывности жидкого и газообразного состояний составляет предмет весьма остроумной диссертации Иоганна Дидерика ван-дер-Ваальса* (Лейденский университет). Мне кажется, что в некоторых пунктах он впал в математические ошибки и, разумеется, что конечный результат не является исчерпывающим выражением взаимодействия между реальными молекулами; но он так талантливо и смело взялся за этот трудный вопрос, что его исследование даст, вероятно, заметный толчок развитию учения о молекулярном строении тел. Несомненно, эта диссертация заставила многих исследователей изучить голландский язык, на котором она написана.

Чисто термодинамические соотношения между различными состояниями вещества не входят в наш предмет, так как не зависят от специальных молекулярных теорий. Однако я упомяну о чрезвычайно ценном вкладе в эту область термодинамики, сделанном профессором Йельского колледжа в Америке Виллардом Гиббсом **, давшим нам замечательно простой и вполне удовлетворительный метод изображения соотношения между различными состояниями вещества при помощи модели. При помощи этой модели можно свободно решить вопросы, в течение долгого времени не поддававшиеся ни моим усилиям, ни усилиям других исследователей.

Возвратимся теперь к случаю весьма разреженного газа, в котором давление зависит исключительно от движения его частиц. Поскольку объем, давление и масса — измеримые величины, легко вычислить, на основании уравнения Клаузиуса, средний квадрат скорости частицы.

Если предположить, что скорость всех частиц одинакова, то окажется, что скорость молекулы кислорода при 0° С равна 461, молекулы азота 492, а водорода 1844 метрам в секунду.

В различные эпохи различные авторы пытались объяснить давление газа на заключающий его сосуд ударами частиц о стенки сосуда. Однако тот факт, что газы не

* «Over de continuïteit van den gas en vloeistof — toestand» (Leiden, A. W. Sijthoff, 1873).

** «A method of Geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces». — «Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences», v. II, part 2.

рассеиваются в атмосфере со скоростями, близкими к приведенным выше, не был объяснен до тех пор, пока Клаузиус на основании подробного изучения движения огромного числа частиц не развел методов и идей современного учения о молекулярном строении вещества.

Ему мы обязаны представлением о средней длине пробега молекулы газа в промежутке между двумя последовательными столкновениями. Как только мы узнали, что каждая молекула, пройдя чрезвычайно короткий путь, сталкивается с другой и затем движется по новому пути в совершенно ином направлении, стало очевидным, что скорость распространения газов зависит не только от скорости молекул, но и от расстояний, проходимых ими между двумя последовательными столкновениями.

Еще больше я должен сказать о вкладе, сделанном Клаузиусом в молекулярную теорию. Однако его главная заслуга заключается в том, что он открыл новую область математической физики, показав, каким образом можно математически трактовать движущиеся системы бесчисленного количества молекул.

Клаузиус, во всяком случае в своих ранних исследованиях, не пытался определить, равны ли скорости всех молекул одного и того же газа или, если они не равны, то имеется ли какой-нибудь закон их распределения.

Поэтому он, очевидно, принял в качестве первоначальной гипотезы, что скорости равны. Но легко увидеть, что если столкновения имеют место для очень большого числа молекул, то их скорости станут различны, даже если они были первоначально равны, так как при всех, кроме некоторых весьма редко встречающихся условий, скорости двух молекул, хотя бы и равные перед столкновением, после него становятся неравными. Распределяя молекулы по группам, согласно их скоростям, мы можем заменить невыполнимую задачу наблюдения всех столкновений отдельной молекулы регистрацией увеличения или уменьшения числа молекул в различных группах.

Следуя этому методу — единственному возможному как с точки зрения экспериментальной, так и математической, — мы переходим от строгих динамических методов к методам статистики и теории вероятностей.

При столкновении двух молекул они переходят из одной группы в другую, но за время большого числа столкновений число молекул, вступающих в каждую группу,

в среднем не больше и не меньше, чем число покинувших ее за тот же промежуток времени. Когда система достигла этого состояния, число молекул в каждой группе должно быть распределено согласно некоторому определенному закону.

Познакомившись с исследованиями Клаузиуса, я попытался установить этот закон.

Опубликованные мной в 1860 г. результаты подверглись затем более строгому исследованию д-ра Людвига Больцмана, применившего также свой метод к изучению движения сложных молекул. Хотя, подобно всем отраслям науки о вероятностях и о статистике, математическое исследование несколько затруднено, однако оно не является ошибочным. С физической стороны оно приводит, однако, к последствиям, из которых некоторые, будучи явно справедливыми, указывают на правильность выбранной гипотезы, тогда как другие настолько несовместимы с известными нам экспериментальными данными, что мы вынуждены признать, что при формулировке физической теории столкновения молекул от нас ускользнуло нечто существенное.

Я попытаюсь сейчас изложить вам современное состояние этих исследований, не входя, однако, в их математические доказательства.

Я начну с формулирования общего закона распределения скоростей между молекулами одного рода.

Если мы возьмем на диаграмме определенную точку и проведем из этой точки линию, изображающую своим направлением и величиной скорость молекулы, и поставим на конце этой линии точку, то положение точки укажет на состояние движения молекулы.

Если мы проделаем то же самое для всех остальных молекул, то вся диаграмма будет покрыта точками, причем в некоторых местах этих точек будет больше, чем в других.

Можно показать, что закон распределения точек есть тот же закон, который является преобладающим при распределении ошибок наблюдения или установки.

Можно принять, что точки на диаграмме, находящейся перед вами, изображают скорости молекул, или различные наблюдения положений одной и той же звезды, или следы ружейных пуль вокруг центральной точки мишени, которые все располагаются именно таким образом (рис. 2).

Скорости молекул колеблются от нуля до бесконечности, поэтому, говоря о средней скорости молекул, мы должны определить, что мы под этим подразумеваем.

Наиболее полезная при сравнениях и вычислениях величина называется «средней квадратичной скоростью». Это — та скорость, квадрат которой есть средняя квадратов скоростей всех молекул.

Это и есть приведенная выше скорость, вычисленная на основании свойств различных газов. Молекула, движущаяся со средней квадратичной скоростью, обладает кинетической энергией, равной средней кинетической энергии всех молекул среды. Если бы масса, равная массе всего количества газов, двигалась с этой скоростью, она обладала бы той же кинетической энергией, которой действительно обладает газ, но эта энергия обладала бы видимой формой и могла бы непосредственно производить работу.

Если в сосуде имеются различного рода молекулы, причем некоторые обладают большей массой, чем другие, то, исследуя их, мы обнаруживаем, что их скорости распределяются так, что средняя кинетическая энергия молекулы одинакова, независимо от того, мала ли или велика ее масса.

Пожалуй, здесь мы имеем важнейшее из всех сделанных до сих пор приложений динамических методов в химии.

Действительно, предположим что мы имеем в сосуде два различных газа. Конечное распределение движения молекул таково, что средняя кинетическая энергия отдельной молекулы одинакова для обоих газов. Конечное состояние является, как мы знаем, состоянием равных температур. Следовательно, условие равенства температур двух газов заключается в равенстве средних кинетических энергий единичной молекулы обоих газов.

Мы уже показали, что давление газа составляет две трети кинетической энергии в единице объема. Следовательно, если давление и температура двух газов одинаковы, то кинетические энергии в единице объема и кинетические энергии, приходящиеся на каждую молекулу, так-

же одинаковы. Поэтому в единице объема обоих газов должно заключаться равное число молекул.

Этот результат совпадает с законом эквивалентных объемов, установленных Гей-Люссаком. Однако этот закон опирался до сих пор на чисто химические доказательства — относительные массы молекул различных веществ выводились из пропорций, в которых эти вещества входили в химические соединения. Теперь это доказано на основании динамических принципов. Молекула определяется как та маленькая частица вещества, которая движется как целое. Это — чисто динамическое определение, не зависящее ни от каких опытов над соединением веществ.

Плотность газообразной среды при нормальных температуре и давлении пропорциональна определенной таким путем массе одной из своих молекул.

Мы обладаем, следовательно, верным способом определения относительных масс молекул различных веществ в их газообразном состоянии. Этому методу можно поверить больше, чем методу, основанному на электролизе или на удельной теплоте, потому что наши сведения об условиях движения более полны, чем наши сведения об электролизе или о внутреннем движении образующих молекулы составных частей.

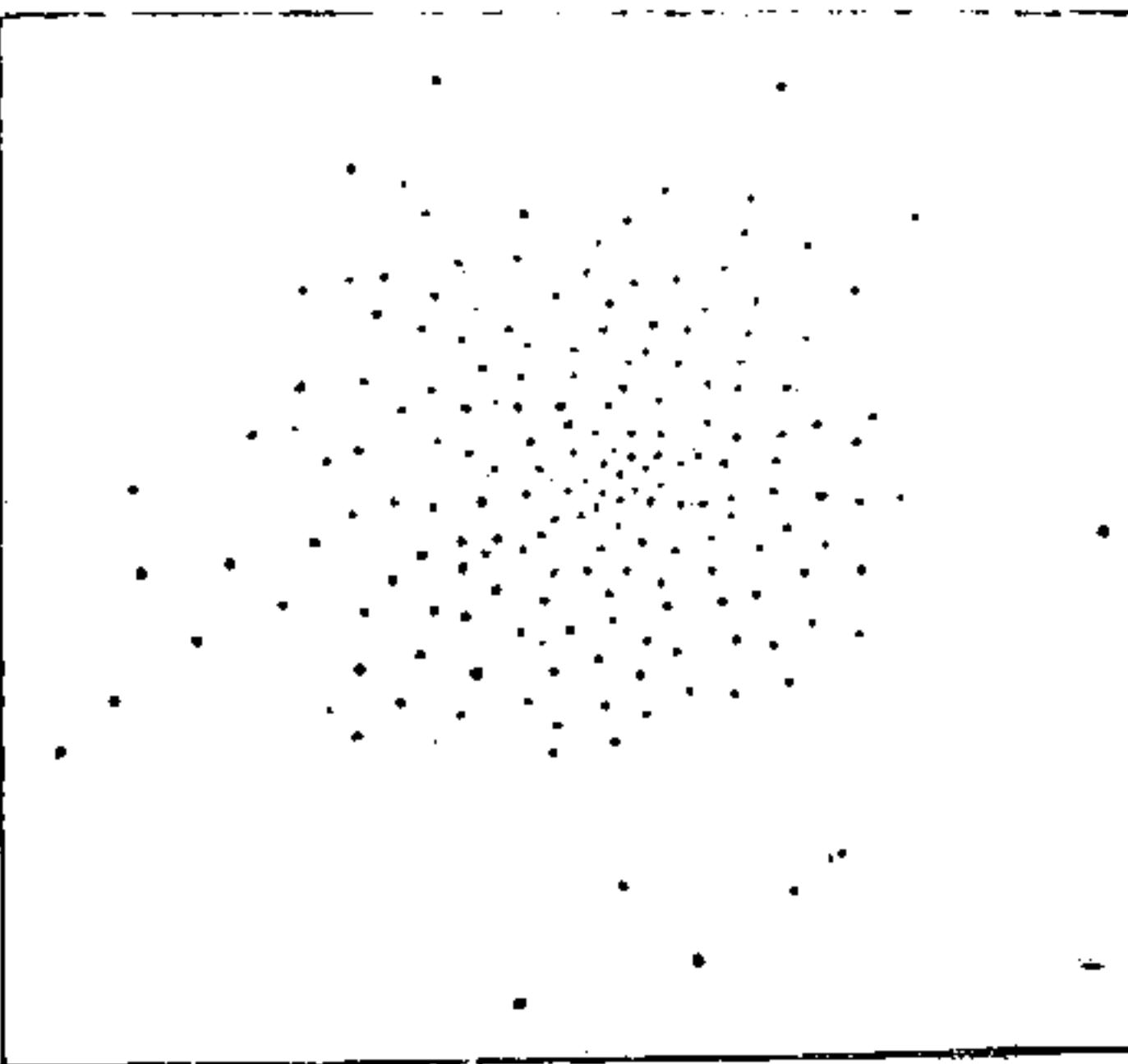
Я должен сказать теперь несколько слов об этих внутренних движениях, потому что наибольшие затруднения, возникающие до сих пор в кинетической теории газов, лежат как раз в этой области.

До сих пор мы рассматривали только движение центра массы молекулы. Теперь мы должны рассматривать движение составляющих молекулу частей относительно центра массы.

Если предположить, что составляющие молекулу части суть атомы и что каждый атом есть так называемая материальная точка, то каждый атом может двигаться в трех различных и независимых друг от друга направлениях, соответствующих трем измерениям пространства, так что число переменных, необходимых для определения положения и конфигурации всех атомов молекулы, в три раза больше числа ее атомов.

Однако для математического исследования нет необходимости предполагать, что молекулы состоят из атомов. Предполагается только то, что положение и конфигурация молекул могут быть полностью выражены при помощи не-

Рис. 2



которого числа переменных. Обозначим это число через n .

Три из этих переменных необходимы для определения положения центра массы молекулы, а остальные $n - 3$ необходимы для определения ее конфигурации относительно центра массы.

Каждой из этих n переменных соответствует разного рода движение.

Поступательное движение центра массы имеет три компоненты.

Движение частей молекулы относительно центра массы имеет $n - 3$ компоненты.

Можно рассматривать кинетическую энергию молекулы как состоящую из двух частей — энергии массы молекулы, представляемой сосредоточенной в ее центре массой, и энергии движения частей молекулы относительно ее центра массы. Первая называется энергией поступательного движения, вторая — энергией вращения и колебания. Сумма их и есть общая энергия движения молекулы.

Давление газа зависит, как мы видим, только от энергии поступательного движения. Удельная теплота зависит от пропорции, в которой растет при повышении температуры общая энергия, кинетическая и потенциальная.

Клаузиус давно уже указал, что, зная из опыта отношение удельной теплоты при постоянном объеме к удельной теплоте при постоянном давлении, можно определить отношение прироста общей энергии к приросту энергии поступательного движения.

Он не пытался, однако, определить *a priori* отношение между двумя составляющими частями энергии, хотя и предполагал в качестве чрезвычайно вероятной гипотезы, что в данном веществе средние величины обеих частей энергии всегда находятся в одинаковом отношении. Определение численной величины этого отношения он предоставил опыту.

В 1860 г. я исследовал отношение между обеими частями энергии, исходя из гипотезы о том, что молекулы являются упругими телами неизменной формы. К моему величайшему изумлению, я нашел, что, какова бы ни была форма молекул, — если только они не идеально гладки и не шарообразны, — отношение обеих частей энергии должно быть всегда одинаково, поскольку обе эти части фактически равны.

Этот результат подтвержден исследованиями Больцмана, разработавшего общий случай молекулы, имеющей n переменных.

Он нашел, что в то время как при одинаковой температуре средняя энергия поступательного движения одинакова для любых молекул, общая энергия движения относится к энергии поступательного движения как $n : 3$.

Для твердого тела $n = 6$, вследствие чего общая энергия движения вдвое больше энергии поступательного движения.

Но если молекула способна изменять свою форму под действием приложенных к ней сил, она должна также быть способной к накоплению потенциальной энергии. И если силы таковы, что обеспечивают равновесие молекулы, то средняя потенциальная энергия будет увеличиваться с увеличением средней энергии внутреннего движения.

Следовательно, при повышении температуры приращения энергии поступательного движения, энергии внутреннего движения и потенциальной энергии относятся, соответственно, как 3 ($n - 3$) и e , где e — положительная величина, значение которой неизвестно и которая зависит от закона, управляющего силами, связывающими составные части молекулы.

Если объем вещества сохраняется постоянным, то сообщение теплоты вызовет увеличение общей энергии. Таким образом, мы для удельной теплоты газа при постоянном объеме получим

$$\frac{1}{2J} \frac{p_0 V_0}{273^\circ} (n + e),$$

где p_0 и V_0 — давление и объем единицы массы при 0°C , или 273° абсолютной температуры, а J — динамический эквивалент тепла. Удельная теплота при постоянном давлении равна

$$\frac{1}{2J} \frac{p_0 V_0}{273^\circ} (n + 2 + e).$$

В газах с молекулами одинаковой сложности величина n одинакова, а величина e может быть одинакова.

В этом случае удельная теплота обратно пропорциональна удельному весу, как это следует из закона Дюлонга и Пти, с определенной долей приближения, проверенного на опыте.

Но если мы возьмем истинные значения удельной теплоты, определенные Реньо, и сравним их с данными этой формулы, то получим, что для воздуха и ряда других газов $n + e$ не может быть больше 4,9. Для углекислоты и водяного пара эта величина больше. Мы получаем те же результаты, сравнивая отношение вычисленных удельных теплот

$$\frac{2 + n + e}{n + e}$$

с отношением, полученным для различных газов из опыта, а именно: с величиной 1,408.

И здесь мы сталкиваемся с самым большим затруднением, которое до сих пор встречалось в молекулярной теории, а именно: с истолкованием уравнения

$$n + e = 4,9.$$

Если мы предположим, что молекулы -- это атомы, т. е. просто материальные точки, которые не могут обладать энергией вращения или энергией внутреннего движения, то n будет равно 3, а e нулю, и отношение величин удельных теплот будет равно 1,66, что представляет собой слишком большую величину для всякого реального газа.

Однако при помощи спектроскопа мы узнаем, что в молекулах могут совершаться колебания с постоянным периодом. Поэтому молекулы не могут быть просто материальными точками, а должны быть системами, способными изменять свою форму. Такая система должна зависеть не менее чем от шести переменных. Это даст для отношения величин удельной теплоты максимальную величину в 1,33, что слишком мало для воздуха, кислорода, азота, окиси углерода, окиси азота и хлористо-водородной кислоты.

Но спектроскоп говорит нам, что некоторые молекулы способны колебаться многими различными способами. Очевидно, эти молекулы должны быть системами чрезвычайно большой сложности, зависящими значительно более, чем от шести переменных. Каждая дополнительная переменная вводит дополнительную способность к внутреннему движению, не влияя на внешнее давление. Поэтому каждая дополнительная переменная увеличивает удель-

ную теплоту, безразлично будет ли она вычислена при постоянном давлении или при постоянном объеме.

Тот же результат дает любая способность молекулы к накоплению потенциальной энергии. Но вычисленная нами удельная теплота уже слишком велика, если мы предположим, что молекула состоит только из двух атомов. Следовательно, каждая дополнительная степень сложности, которую мы приписываем молекуле, может лишь увеличить трудность согласования выведенной из наблюдения и вычисленной величин удельной теплоты.

Я изложил вам сейчас то, что считаю самым большим из встречающихся в молекулярной теории затруднений. Больцман предложил искать объяснения этому во взаимодействии между молекулами и окружающей их эфирной средой. Однако я боюсь, что если мы привлечем на помощь эту среду, мы только увеличим и так уже слишком большое значение, вычисленное для удельной теплоты.

Теорема Больцмана применима не только для определения распределения скоростей молекул, но и для определения распределения самих молекул в той области пространства, где на них действуют внешние силы. Она говорит нам, что плотность распределения молекул в точке, где потенциальная энергия молекулы есть Ψ , пропорциональна $e^{-\frac{\Psi}{k\Theta}}$, где Θ — абсолютная температура, а k — постоянная величина для всех газов.

Из этого следует, что если на несколько газов, находящихся в одном сосуде, действует внешняя сила, подобная силе тяготения, то распределение каждого газа такое же, как если бы в сосуде не было никакого другого газа. Этот результат согласуется с законом, принятым Дальтоном, согласно которому атмосферу можно рассматривать как бы состоящей из двух независимых атмосфер — атмосферы кислородной и атмосферы азотной; при подъеме плотность кислорода уменьшается быстрее, чем плотность азота. Так было бы, если бы атмосфера не испытывала никаких возмущений, но ветры перемешивают атмосферу и делают ее более однородной, чем в том случае, когда она остается в покое.

Другим следствием теории Больцмана является стремление к уравниванию температуры в вертикальном столбе находящегося в покое газа.

В случае атмосферы действие ветра заставляет температуру изменяться так, как изменялась бы температура массы воздуха, если бы она вертикально поднималась кверху, расширяясь и охлаждаясь по мере подъема.

Но помимо этих выводов, которые были мною получены при помощи менее элегантного метода и опубликованы в 1866 г., теорема Больцмана открывает, по-видимому, путь и в чисто химическую область исследований. Действительно, если газ состоит из некоторого числа подобных систем, каждая из которых может принимать различные состояния, обладая различными количествами энергии, то теорема Больцмана говорит нам, что число систем, находящихся в каждом из этих состояний, пропорционально $e^{-\frac{\Psi}{k\Theta}}$, где Ψ — энергия, Θ — абсолютная температура, а k — постоянная.

Легко увидеть, что этот результат следовало бы применить к теории о состояниях соединения, встречающихся в смеси различных веществ. Но так как я лишь на этой неделе попытался это сделать, то не стану задерживать ваше внимание моими грубыми вычислениями.

Я ограничился в своих замечаниях узкой областью молекулярного исследования. Я ничего не сказал о молекулярной теории диффузии вещества, движения, энергии, так как, хотя результаты этой теории, особенно в области диффузии вещества и взаимного проникновения жидкостей и газов, представляют большой интерес для многих химиков и хотя мы выводим из этих явлений чрезвычайно важные данные о молекулах, они принадлежат к той области нашего исследования, данные которой зависят от условий столкновения двух молекул и поэтому по необходимости весьма гипотетичны. Я предпочел наглядно показать, что части жидкости и газов движутся, и описать, каким образом распространяется это движение между молекулами различных масс.

Для того чтобы показать, что все молекулы одного и того же вещества обладают одинаковой массой, мы можем обратиться к введенному Грэхемом методу диализа, в котором два газа различной плотности разделяют, заставляя их просачиваться сквозь пористую перегородку.

Если бы в одном и том же газе были молекулы различных масс, то, повторив достаточно большое число раз процесс диализа, мы разделили бы газ на две части, причем в одной из них средняя масса молекулы была бы больше, чем в

другой. Плотность и молекулярный вес этих двух частей газа были бы различны. Нужно заметить, что никто с достаточной тщательностью не производил этого опыта для всех химических веществ. Но происходящие в природе процессы постоянно осуществляют такого рода опыты, и если бы существовали почти одинаковые молекулы одного и того же вещества, незначительно отличающиеся по своей массе, то большие молекулы собирались бы вместе и образовали одно соединение, а меньшие образовали бы второе. Водород всегда обладает одинаковой плотностью, извлекаем ли мы его из воды или из углеводорода, так что ни кислород, ни углерод не могут найти в водороде молекул больших или меньших средней величины.

Предположительная величина молекул была вычислена на основании сравнения объемов тел в жидком и твердом состояниях с их объемом в газообразном состоянии. Изучая молекулярные объемы, мы встречаемся с многими трудностями, но одновременно имеется достаточное число согласованных результатов для того, чтобы надеяться на успех исследования.

Теория о возможных колебаниях молекул не была еще как следует изучена при помощи метода постоянного сравнения данных динамической теории с наглядными данными спектроскоха.

Вооруженный расчетами и спектроскопом, разумный исследователь, несомненно, обнаружит существенные факты о внутреннем строении молекулы.

Наблюдаемая нами прозрачность газов может показаться не согласной с результатами молекулярного исследования.

Слой газа в сто футов, модель молекулы которого состояла бы из шариков, разбросанных на расстояния, пропорциональные их диаметрам, пропускал бы очень незначительное количество света. Но, вспоминая о малой величине молекулы сравнительно с длиной световой волны, мы можем применить некоторые теоретические исследования лорда Рэлея о взаимодействии между волнами и малыми шарами, показывающие, что если бы на прозрачность атмосферы влияло только присутствие молекул, то атмосфера была бы значительно прозрачнее, чем мы могли это предположить.

В значительно более трудной области, относящейся к электрическим свойствам газов, имеются пока лишь по-

пытки исследований. Никто еще не объяснил, почему плотные газы столь хорошие изоляторы и почему при разрежении или нагревании они допускают электрический разряд, в то время как абсолютный вакуум является наилучшим из всех изоляторов.

Правда, диффузия молекул происходит значительно быстрее в разреженных газах, потому что средняя длина свободного пробега молекулы обратно пропорциональна плотности. Но различие электрических свойств плотных и редких газов оказывается слишком значительным для объяснения его таким образом.

Находя нужным отметить непреодоление до сих пор трудности этой молекулярной теории, я должен напомнить вам, однако, о тех многочисленных фактах, которые она удовлетворительно объясняет. Мы уже упоминали о так называемых газовых законах, выражающих соотношение между объемом, давлением и температурой, и о чрезвычайно важном законе Гей-Люссака об эквивалентных объемах. Объяснение их можно считать исчерпывающим.

Закон о молекулярной удельной теплоте менее точно проверен экспериментально, и его полное объяснение должно основываться на более глубоком знании внутренней структуры молекулы, чем то, которое мы пока имеем.

Но самым существенным результатом этих исследований является более ясное представление о термических явлениях. Во-первых, температура среды измеряется средней кинетической энергией поступательного движения отдельной молекулы. В двух термически сообщающихся средах измеренная таким образом температура стремится уравняться. Во-вторых, мы научаемся отличать тот род движения, который мы называем теплотой, от других родов движения. Особенность движения, носящего название теплоты, заключается в том, что оно совершенно беспорядочно, т. е. что направление и величина скорости молекулы в данный момент не могут быть выражены в зависимости от начального положения молекулы и от времени.

С другой стороны, при видимом движении тела движение центра массы всех молекул в любой видимой части тела есть наблюдаемое движение этой части, хотя молекулы могут также находиться в беспорядочном движении, обусловленном тем, что тело нагрето.

При передаче звука различные части тела также обладают движением, которое, однако, обычно слишком нези-

чительно и слишком быстро меняется для того, чтобы его можно было непосредственно наблюдать. Но при движении, составляющем физическое явление звука, скорость каждой части среды в любой момент может быть выражена в зависимости от положения и истекшего времени. Таким образом, движение среды при прохождении звуковой волны закономерно, и его нужно отличать от того движения, которое мы называем теплотой.

Однако если звуковая волна, вместо того чтобы продвигаться закономерным образом и оставлять за собой среду неподвижной, встречает на пути сопротивление, расылающее ее движение на беспорядочные колебания, это беспорядочное молекулярное движение не может более уж распространяться с такой быстротой и в одном направлении, как звук, а остается в среде в форме теплоты до тех пор, пока эта теплота медленно не перейдет посредством теплопроводности к более холодным частям среды.

Хотя движение, которое мы называем светом, еще более незначительно и еще быстрее меняется, чем движение, которое мы называем звуком, оно, подобно звуку, совершенно правильно и потому не есть теплота. То, что называлось раньше лучистой теплотой, есть явление, физически тождественное свету.

Когда излучение доходит до определенной части среды, оно входит в нее, проходит ее насквозь и выходит с другой стороны. Пока среда передает излучение, она находится в некотором движении, но как только излучение прошло через нее, среда возвращается к своему прежнему состоянию, а движение полностью переходит в другую часть среды.

Движение, которое мы называем теплотой, не может само по себе переходить из одного тела в другое, если только первое тело не будет во время этого процесса теплее второго. Поэтому движение излучения, которое полностью выходит из одной части среды и входит в другую, не может собственно быть названо теплотой.

Мы можем применить молекулярную теорию газов для проверки той гипотезы о светопроницаемом эфире, которая считает, что он состоит из атомов или молекул. Те, кто пытался описать строение светопроницаемого эфира, предполагали иногда, что он состоит из атомов или молекул.

Применение к таким гипотезам молекулярной теории приводит к поразительным результатам.

Прежде всего молекулярный эфир был бы не чем иным, как газом. Мы можем, если хотим, предположить, что каждая из его молекул равна одной тысячной, одной миллионной части молекулы водорода и что они могут свободно проходить в промежутке между обычными молекулами. Но, как мы видим, само собой установилось бы равновесие между движением обычных молекул и движением молекул эфира. Другими словами, эфир и находящиеся в нем тела стремились бы к уравниванию температуры, и эфир подчинялся бы в отношении давления и температуры обычным газовым законам.

Среди других свойств газов он обладал бы и свойством, установленным Дюлонгом и Пти и заключающимся в том, что теплоемкость единицы объема эфира должна была бы быть равна теплоемкости единицы объема любого обычного газа при том же давлении. Поэтому мы обязательно обнаружили бы его присутствие при наших опытах с удельной теплотой, так что мы можем утверждать, что эфир не обладает молекулярным строением.

Атом

Атом (*ἀτομός*) есть тело, которое нельзя рассечь пополам. Атомистическая теория есть теория строения тел, утверждающая, что они составлены из атомов. Противоположная теория есть теория однородности и непрерывности тел. Она утверждает, по крайней мере для случая тел, не имеющих видимой структуры, таких, например, как вода, что как мы можем разделить каплю воды на две части, из которых каждая будет каплей воды, так мы имеем основание думать, что эти меньшие капли можно разделить опять. Далее, эта теория утверждает, что в природе вещей нет ничего такого, что могло бы помешать повторять этот процесс снова и снова сколько угодно раз, до бесконечности. Это — учение о безграничной делимости тел, и оно стоит в прямом противоречии с теорией атомов.

Атомисты утверждают, что после определенного числа таких делений части становятся уже невидимыми, так как каждая из них будет атомом. Сторонники непрерывности материи утверждают, что самое малое тело, которое только можно себе представить, имеет части и что все то, что имеет части, может быть разделено.

В древности Демокрит был основателем атомистической теории, между тем как Анаксагор излагал теорию непрерывности под именем учения о гомеомериях (*Ομοιομέρεια*) или о подобии частей тела целому. Доводы атомистов и их ответы на возражения Анаксагора мы находим у Лукреция.