

К 464

О ГАЗООБРАЗНОМЪ И ЖИДКОМЪ СОСТОЯНІИ ТѢЛЪ.

Б. Голицына.



Отдѣльный оттискъ изъ популярно-научнаго журнала „Вѣстникъ Опыт-
ной Физики и Элементарной Математики.“

Цѣна 1 рубль.



Кат. изд. № 39.

Высочайше утверж. Товарищ. печатнаго дѣла и торговли И. Н. Кушнеревъ и К^о, въ Москвѣ.
Кіевское Отдѣленіе, Вибиковский бульваръ, домъ № 8-б.

1890.

ГИ
К 464

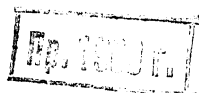
О ГАЗООБРАЗНОМЪ

И

ЖИДКОМЪ

СОСТОЯНІИ ТѢЛЪ.

Р. Голицына.



85 78

ЖК

Высочайше утверж. Товарищество печатнаго дѣла и торговли Н. Н. Кушнеревъ и К^о, въ Москвѣ.

Кіевское Отдѣленіе, Библиковскій бульваръ, домъ № 8-6.

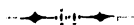
1890.

1 К 464

Дозволено цензурою. Кіевъ, 5 Марта 1890 года.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	Стр.
Введеніе	1
I. Основаніе кинетической теоріи газовъ.	3
II. Уравненія состоянія	13
III. Критическое состояніе тѣлъ	33
IV. Распиреніе жидкостей.	43
V. Насыщенные пары	63
VI. Молекулярное давленіе и поверхностное натяженіе	78



О ГАЗООБРАЗНОМЪ И ЖИДКОМЪ

СОСТОЯНІИ ТѢЛЪ.

По атомистической теоріи строенія матеріи всѣ тѣла природы состоятъ изъ мельчайшихъ, недѣлимыхъ частицъ, обладающихъ нѣкоторыми вполне опредѣленными размѣрами, но недоступныхъ до сихъ поръ по причинѣ своей малости никакимъ непосредственнымъ наблюденіямъ. Эти физически недѣлимые частицы носятъ общее названіе молекулъ даннаго вещества *). Различнымъ разстояніемъ и взаимнымъ расположеніемъ этихъ частицъ и обуславливаются три характеристичныя состоянія: твердое, жидкое и газообразное, въ которыхъ тѣла природы намъ и представляются.

Если вообразимъ себѣ какое нибудь однородное тѣло, представляющее, собственно говоря, ничто иное какъ цѣлую совокупность молекулъ, то между каждыми двумя частицами разсматриваемой системы дѣйствуютъ вообще нѣкоторыя опредѣленные силы, которымъ въ механикѣ присвоено общее названіе внутреннихъ силъ разсматриваемой системы. Къ этимъ внутреннимъ силамъ могутъ присовокупиться еще такъ называемыя внѣшнія силы, дѣйствующія на тѣло, первичную причину которыхъ надо разсматривать какъ лежащую внѣ разсматриваемой системы.

Частицы тѣла находятся кромѣ того въ постоянныхъ движеніяхъ, обуславливаемыхъ по современнымъ воззрѣніямъ механической теоріи теплоты, количествомъ теплоты, заключенной въ тѣлѣ. Не будучи подвержены дѣйствію никакихъ силъ, эти частицы начали бы расходиться и разсѣиваться въ пространствѣ, и взятое тѣло распалось бы на свои составныя части. Такимъ образомъ, если наше тѣло должно существовать какъ нѣкоторое опредѣленное цѣлое и быть при этомъ въ равновѣсїи, то для этого необходимо, чтобы три вышеупомянутые фактора, характеризующіе состояніе тѣла, были взаимно уравновѣшены. Вопросъ о состояніи какого-нибудь тѣла является такимъ образомъ вопросомъ чисто механическимъ, который однако въ общемъ случаѣ не былъ еще разрѣшенъ, главнымъ образомъ въ виду того обстоятельства, что законы дѣйствія внутреннихъ силъ, вообще говоря, чрезвычайно сложны и до

*) Молекула можетъ еще быть разложена химическими процессами на свои составныя части или атомы, которые въ свою очередь принимаются уже болѣе недѣлимыми и представляютъ такимъ образомъ первичное начало матеріи.

сихъ поръ мало изслѣдованы. Относительно этихъ внутреннихъ силъ можно пока съ достовѣрностью только сказать, что онѣ тогда только имѣютъ замѣтную величину, когда относительное разстояніе частицъ, между которыми эти силы дѣйствуютъ, само по себѣ чрезвычайно мало. Чѣмъ больше разстояніе молекулъ другъ отъ друга, тѣмъ меньше эти внутреннія силы; поэтому въ газообразныхъ тѣлахъ, гдѣ молекулы болѣе всего удалены другъ отъ друга, мы и должны встрѣтить самыя простыя условія вопроса. Въ виду этого обстоятельства естественно ожидать, что первыя теоретическія изысканія, имѣвшія цѣлью поставить вопросъ о состояніи тѣла на почву раціональной механики, должны были раньше всего коснуться тѣлъ газообразныхъ. И дѣйствительно, мы знаемъ, что трудами Herapalt'a, Krönig'a, Clausius'a, Joule'a, Maxwell'a и многихъ другихъ было положено основаніе и развита кинетическая теорія газовъ, которая хотя еще въ разныхъ своихъ деталяхъ и требуетъ многихъ усовершенствованій и дополненій, но которую тѣмъ не менѣе теперь уже можно считать стоящею вполне на незыблемомъ основаніи.

Вторая ступень есть кинетическая теорія жидкостей.

Настоящей теоріи жидкостей, столь разработанной какъ теорія газовъ, пока совсѣмъ и не существуетъ; вопросъ этотъ слишкомъ сложный, чтобы можно было теперь уже ожидать его удовлетворительнаго разрѣшенія.

Но тѣмъ не менѣе въ этомъ направленіи уже очень многое сдѣлано, настоящій путь намѣченъ и дальнѣйшая разработка и развитіе механической теоріи жидкостей является такимъ образомъ только вопросомъ времени.

Въ виду того значительнаго интереса, который представляетъ собою вопросъ о теоріи жидкостей, я и хочу развить его въ этой статьѣ нѣсколько подробнѣе. Я конечно, долженъ буду ограничиться только самыми главными изслѣдованіями и пользоваться только самыми важными данными по этому вопросу, такъ какъ, не задаваясь совсѣмъ цѣлью представить по возможности полную картину теоріи жидкостей, ограничиваюсь только желаніемъ подѣлиться съ читателями тѣми свѣдѣніями, которыя могутъ, мнѣ кажется, представить для нихъ наибольшій интересъ.

Такъ какъ попытки создать раціональную теорію жидкостей стоятъ въ тѣсной зависимости съ кинетической теоріей газовъ и явились, такъ сказать, результатомъ усовершенствованія послѣдней, то нельзя, будетъ перейти къ разсматриванію жидкостей, не развивъ, хотя вкратцѣ, основныхъ положеній кинетической теоріи газовъ.

Поэтому я и предполагаю раздѣлить всю статью на слѣдующіе 6 отдѣловъ:

- 1) Основанія кинетической теоріи газовъ.
- 2) Уравненія состоянія.
- 3) Критическое состояніе тѣлъ.
- 4) Расширеніе жидкостей.
- 5) Насыщенные пары.
- 6) Молекулярное давленіе и поверхностное напряженіе.

I.

Основанія кинетической теоріи газовъ.

Два основныя, экспериментальнымъ путемъ открытыя, закона газовъ суть, какъ извѣстно, законы Бойля-Мариотта и Гей-Люсака.

Первый изъ этихъ законовъ гласитъ, что при той-же температурѣ давленіе газа обратно пропорціонально занимаемому имъ объему. Законъ Гей-Люсака гласитъ, что всѣ газы расширяются одинаковымъ образомъ и что это расширение не зависитъ отъ давленія, испытываемаго газомъ.

Оба эти закона могутъ быть совокупно выражены слѣдующей очень простой формулой, представляющей, какъ извѣстно, характеристическое уравненіе газообразнаго состоянія тѣлъ

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t), \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ p и v представляютъ собою давленіе и объемъ газа при нѣкоторой температурѣ t , выраженной въ градусахъ Цельзія, p_0 и v_0 тѣ-же величины для температуры тающего льда, а α —нѣкоторая постоянная величина, именуемая коэффициентомъ расширения и равная для всѣхъ газовъ $\frac{1}{273}$.

Формулу (1) можно представить въ нѣсколько иномъ видѣ. Если мы имѣемъ дѣло съ единицей массы какого нибудь газа и обозначимъ плотность газа, т. е. массу единицы объема, черезъ ρ , то очевидно

$$v = \frac{1}{\rho} \quad \text{и} \quad v_0 = \frac{1}{\rho_0}.$$

Слѣдовательно

$$p = \frac{p_0}{\rho_0} \cdot \rho (1 + \alpha t) \dots \dots \dots (2)$$

Вопросъ теперь заключается въ томъ, какимъ образомъ эти основныя законы газообразнаго состоянія тѣлъ, могутъ быть непосредственнымъ образомъ выведены изъ кинетической теоріи газовъ. Для этого мы и рассмотримъ сначала тѣ положенія, которыя лежатъ въ основаніи упомянутой теоріи.

Кинетическая теорія газовъ зиждется на слѣдующей основной гипотезѣ о сущности газообразнаго состоянія тѣлъ. Всякій газъ принимается состоящимъ изъ огромнаго множества частицъ, размѣры которыхъ въ сравненіи съ среднимъ разстояніемъ между каждыми двумя смежными частицами чрезвычайно малы. Каждая такая отдѣльная частица находится вообще не въ покоѣ, но въ постоянномъ движеніи, при чемъ направленія этихъ движеній измѣняются, вообще говоря, отъ одной частицы къ другой. Всѣ эти движенія (по отношенію къ ихъ направленію) не подвержены никакому опредѣленному закону, дающему одному направленію какое нибудь преимущество предъ другимъ, и молекулы газа могутъ слѣдовательно двигаться безразлично по всѣмъ возможнымъ направленіямъ въ пространствѣ.

Мы уже видѣли, что какое нибудь взаимодѣйствіе между смежными частицами того-же вещества возможно только тогда, когда ихъ относительное разстояніе чрезвычайно мало, и отсюда уже прямо слѣдуетъ, что въ тѣлахъ газообразныхъ, гдѣ взаимное разстояніе частицъ, вообще говоря, сравнительно очень велико, каждая отдѣльная частица можетъ быть разсматриваема какъ свободная въ своемъ движеніи и какъ движущаяся, слѣдовательно, прямолинейно и равномерно*). Измѣненія въ этомъ движеніи могутъ произойти только въ тѣхъ, сравнительно рѣдкихъ, случаяхъ, когда одна частица въ своемъ движеніи совершенно близко подойдетъ къ другой или даже, скажемъ для простоты, какъ это нѣкоторыми и принимается, столкнется съ послѣдней. Такой характеръ движенія частицъ въ газообразныхъ тѣлахъ тотчасъ-же нагляднымъ образомъ выясняетъ намъ причину столь большой расширяемости газовъ, т. е. причину стремленія газовъ занять по возможности болѣе большой объемъ.

По современнымъ воззрѣніямъ механической теоріи теплоты, количество теплоты, заключенное въ тѣлѣ, обусловливается невидимыми для глаза движеніями, совершаемыми мельчайшими частицами вещества. Движенія эти могутъ состоять какъ въ общихъ движеніяхъ молекулъ, какъ цѣлыхъ, такъ и въ движеніи составляющихъ атомовъ въ каждой отдѣльной молекулѣ разсматриваемаго вещества. Въ разборъ послѣднихъ мы здѣсь входить не будемъ, а ограничимся только общими движеніями центра тяжести молекулъ, что собственно говоря для насъ теперь только и имѣетъ значеніе. Теплота тѣла представляетъ собою такимъ образомъ ничто иное, какъ живую силу всѣхъ этихъ частичныхъ движеній. Въ твердыхъ тѣлахъ эти движенія чрезвычайно сложны, но въ газахъ они, наоборотъ, какъ мы только что видѣли, имѣютъ самый простой характеръ, такъ какъ молекулы двигаются между двумя смежными ударами прямолинейно и равномерно, и этимъ-то прямолинейнымъ и равномернымъ движеніемъ и характеризуется слѣдовательно самое тепловое движеніе молекулъ газа.

Исходя изъ этихъ общихъ соображеній о природѣ газовъ, можно уже, какъ мы сейчасъ и покажемъ, теоретическимъ путемъ вывести основные два закона газовъ; для этого придется только еще нѣсколько точнѣе опредѣлить понятіе о температурѣ въ газообразныхъ тѣлахъ, что мы потомъ и сдѣлаемъ.

Представимъ себѣ теперь нѣкоторую массу, напримѣръ единицу массы газа, заключеннаго въ замкнутомъ со всѣхъ сторонъ сосудѣ. Молекулы газа, находясь въ постоянныхъ движеніяхъ, сталкиваясь между собою, отскакивая вслѣдъ за этимъ другъ отъ друга, мѣняя при этомъ свое направленіе, достигаютъ наконецъ самыхъ стѣнокъ сосуда, о которыя онѣ также съ силою ударяются. Въ этихъ то постоянныхъ, быстро слѣдуемыхъ другъ за другомъ ударахъ и заключается самая причина такъ называемаго давленія газа на стѣнки сосуда.

Уже въ 18-мъ вѣкѣ D. Bernoulli**) показалъ, что законъ Бойля-

*) Ничтожное вліяніе силы тяжести при этихъ изысканіяхъ не принимается во вниманіе.

**) Hydrodynamica. Argentorati. 1738. Sec. X. p. 200. См. также Pogg. Ann. Bd. 107. p. 490. 1859. O. E. Meyer. Die kinetische Theorie der Gaze. Breslau. 1877.

Мариотта, по которому давленіе газа прямо пропорціонально его плотности, можетъ быть очень простымъ образомъ объясненъ увеличеніемъ числа ударовъ, испытываемыхъ стѣнками сосуда въ болѣе плотномъ газѣ.

Дѣйствительно, представимъ себѣ, что первоначальный объемъ v , занимаемый газомъ, уменьшился и сдѣлался равнымъ на примѣръ v_1 , при чемъ $\frac{v}{v_1}$ пусть будетъ равно q ($q > 1$). Плотность газа при этомъ очевидно увеличилась и изъ ρ сдѣлалась ρ_1 , при чемъ

$$\rho_1 = q\rho.$$

Что-же произошло съ давленіемъ? Во первыхъ, среднее разстояніе между каждыми двумя смежными частицами уменьшилось въ отношеніи 1 къ $q^{1/3}$, такъ что число частицъ, расположенныхъ предъ каждою единицею поверхности стѣнки сосуда, увеличилось, наоборотъ, въ $q^{2/3}$ разъ. Въ этомъ-же отношеніи очевидно должно увеличиться и давленіе, такъ какъ на ту же единицу поверхности приходится теперь большее и именно въ $q^{2/3}$ разъ большее число ударяющихъ молекулъ. Кромѣ того, такъ какъ среднее разстояніе между смежными частицами уменьшилось въ отношеніи 1 къ $q^{1/3}$, то число ударовъ частицъ между собою или о стѣнку сосуда должно вслѣдствіи этого увеличиться, и именно въ $q^{1/3}$ разъ. Отсюда уже слѣдуетъ, что когда плотность газа увеличилась въ отношеніи q къ 1, то и давленіе газа должно увеличиться въ $q^{2/3} \cdot q^{1/3} = q$ разъ. А это есть ничто иное, какъ законъ Бойля-Мариотта.

Разсмотримъ теперь, что произойдетъ, если, оставляя объемъ газа постояннымъ, станемъ возвышать температуру.

При возвышеніи температуры увеличивается количество теплоты, заключенное въ тѣлѣ, т. е. увеличивается живая сила поступательнаго движенія молекулъ, измѣряемая, какъ извѣстно, половиною произведенія массы на квадратъ скорости движенія. При увеличеніи скорости поступательнаго движенія молекулъ увеличивается въ томъ-же отношеніи какъ число ударовъ, испытываемыхъ стѣнками, въ единицу времени, такъ и самая сила (импульсъ) каждаго отдѣльнаго удара. Отсюда уже слѣдуетъ, что давленіе газа пропорціонально квадрату скорости частицъ, т. е. пропорціонально кинетической энергіи или живой силѣ молекулъ.

Указавъ такимъ образомъ, въ чемъ именно заключается самая сущность давленія газовъ, не трудно уже вычислить и самую величину этого давленія, когда извѣстна скорость поступательнаго движенія молекулъ. Установивъ зависимость между этими элементами, не трудно будетъ рѣшить затѣмъ и обратную задачу, т. е. по извѣстному давленію вычислить среднюю скорость поступательнаго движенія частицъ для различныхъ газовъ.

Выдѣлимъ мысленно изъ одной изъ стѣнокъ сосуда, въ которомъ разсматриваемый газъ заключенъ, единицу поверхности. Представимъ

себѣ для простоты, что всѣ молекулы обладают нѣкоторою среднею, одинаковою для всѣхъ скоростью G , и что удары молекулъ о стѣнки сосуда происходятъ по законамъ удара совершенно упругихъ тѣлъ. Мы сдѣлали эти допущенія для простоты изложенія, но тотъ-же выводъ можно сдѣлать и не дѣлая этихъ ограниченій, только общее рѣшеніе вопроса потребуетъ тогда болѣе сложныхъ математическихъ выкладокъ *).

Пусть число молекулъ, заключенныхъ въ единицѣ объема, будетъ N , средняя масса каждой изъ нихъ m . Представимъ себѣ, опять только для простоты, что нашъ сосудъ имѣетъ форму параллелепипеда, площадь основанія котораго равна 1, а высота равна h . Частицы газа находятся въ движеніи по всѣмъ возможнымъ направленіямъ, но мы можемъ себѣ представить, согласно съ Krönig'омъ и Joule'емъ, что движенія молекулъ происходятъ параллельно тремъ взаимно перпендикулярнымъ направленіямъ или осямъ, при чемъ еще число молекулъ, принимающихъ участіе въ каждомъ отдѣльномъ такомъ фиктивномъ движеніи, параллельно какой-нибудь изъ осей, равно $\frac{N}{3}$. Болѣе общее, строгое рѣшеніе вопроса при-

вело бы къ тому-же самому результату, какъ и это допущеніе, которое имѣетъ къ тому-же преимущество быть нагляднымъ. Возьмемъ одну изъ осей параллельно высотѣ параллелепипеда h . Когда какая-нибудь молекула ударяется нормально о стѣнку сосуда, то скорость поступательнаго движенія дѣлается изъ положительной отрицательной, и молекула отскакиваетъ съ тою-же скоростью назадъ. Сила толчка, сообщеннаго ею стѣнкѣ сосуда или такъ называемый импульсъ силы въ продолженіе удара измѣняется, какъ учитъ механика, измѣненіемъ количества движенія ударяющагося тѣла, т. е. произведеніемъ изъ массы на измѣненіе скорости. Въ нашемъ случаѣ, если обозначимъ массу молекулы чрезъ m , сила каждаго отдѣльнаго удара выразится произведеніемъ

2m. G.

Такъ какъ высота разсматриваемаго параллелепипеда равна h , а скорость поступательнаго движенія есть G , то каждая молекула ударится о ту-же стѣнку сосуда $\frac{G}{2h}$ разъ въ секунду, измѣняя каждый разъ свое количество движенія на 2m.G.

Въ суммѣ это дастъ

$$\frac{G}{2h} \cdot 2mG = \frac{mG^2}{h}.$$

Число молекулъ, заключенныхъ въ единицѣ объема есть N , въ разсматриваемомъ-же параллелепипедѣ, объемъ котораго численно равенъ h , — Nh , а число молекулъ, движущихся нормально къ стѣнкѣ сосуда, будетъ $\frac{Nh}{3}$. Другія $\frac{2Nh}{3}$ молекулы двигаются параллельно разсматриваемой стѣнкѣ.

*). См. О. Е. Meyer. Die kinetische Theorie der Gaze. p. 258.

T. e.

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

Откуда окончательно:

ρ представляет собою такимъ образомъ массу одного кубическаго метра газа, т. е. вѣсъ такого-же кубическаго метра, дѣленный на ускореніе силы тяжести

Вѣсъ одного кубическаго метра воздуха при 0° и при давленіи одной атмосферы (760 мм.) равно по Regnault 1,293 килогр. Отсюда, обозначая чрезъ δ удѣльный вѣсъ газа относительно воздуха, мы получаемъ:

p есть давленіе одной атмосферы, т. е. вѣсъ столба ртути, площадь основанія котораго равна одному квадратному метру, а высота равна 760 мм.=0,760 метр. Удѣльный вѣсъ ртути относительно воды равенъ 13,596, а такъ какъ одинъ кубическій метръ воды вѣситъ 1000 килограммовъ, то

Подставляя эти величины для p и ρ въ формулу (1), получимъ

Для различныхъ газовъ мы получимъ отсюда, подставляя различные величины δ , слѣдующія среднія абсолютныя скорости поступательнаго движенія молекулъ:

Названіе газа.	δ	G
Кислородъ (O_2)	1,105	461 м.
Воздухъ.	1	485 "
Азотъ (N_2)	0,9701	492 "
Водородъ (H_2).	0,06923	1843 "

Мы видимъ отсюда какими громадными поступательными скоростями частицы газа вообще обладаютъ; при этомъ еще формула (2) показываетъ, что скорости эти обратно пропорціональны корню квадратному изъ удѣльнаго вѣса соответствующаго газа.

Приведенныя скорости G относятся все къ температурѣ $0^\circ C$. Посмотримъ теперь, что произойдетъ если станемъ возвышать температуру газа. Мы уже видѣли, что съ возвышеніемъ температуры увеличивается кинетическая энергія поступательнаго движенія молекулъ, и если мы только допустимъ, что эта кинетическая энергія характеризуется именно тѣмъ, что мы называемъ температурой, иначе говоря, точнѣе, что относительное измѣненіе этой кинетической энергіи молекулъ прямо пропорціонально измѣненію температуры, то мы получимъ тотчасъ-же, какъ необходимое слѣдствіе, законъ Гей-Люссака.

Дѣйствительно, если G_0 представляетъ собою среднюю скорость движенія частицъ при температурѣ 0° , то для всякой другой температуры t та-же средняя скорость движенія G опредѣлится на основаніи только что сдѣланнаго замѣчанія по формулѣ:

$$G^2 = G_0^2(1 + \alpha t), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

гдѣ α есть нѣкоторая постоянная величина.

Раньше было найдено вообще, что

$$p = \frac{1}{3} \rho G^2,$$

подставляя сюда величину G^2 изъ формулы (3), получимъ

$$p = \frac{1}{3} \rho G_0^2(1 + \alpha t), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

то есть давленіе газа есть линейная функція температуры.

Это и есть, собственно говоря, ничто иное какъ законъ Гей-Люссака.

Дѣйствительно, замѣнивъ ρ равною ему величиной $\frac{1}{v}$, получимъ

$$v = \frac{G_0^2}{3p}(1 + \alpha t). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4')$$

При томъ-же давленіи $\frac{G_0^2}{3p}$ есть постоянная величина, представляющая собою ничто иное, какъ объемъ газа при 0° .

Слѣдовательно

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

А это и есть законъ Гей-Люссака.

Что α не зависитъ отъ t и имѣеть для всѣхъ газовъ ту-же самую постоянную величину, слѣдуетъ уже прямо изъ опредѣленія температуры газа, но можно и другимъ, пожалуй болѣе нагляднымъ, путемъ показать, что коэффициентъ пропорціональности α , который собственно говоря представляетъ собою ничто иное, какъ коэффициентъ расширения газовъ, дѣйствительно для всѣхъ газовъ имѣеть то-же самое постоянное значеніе.

Такъ какъ теплота въ газѣ характеризуется кинетической энергіей движенія молекулъ, и такъ какъ при нѣкоторой чрезвычайно низкой для всѣхъ тѣлъ одинаковой температурѣ, носящей названіе температуры абсолютнаго нуля, количество теплоты, заключенной въ тѣлѣ, дѣлается равнымъ нулю, то изъ этого слѣдуетъ, что при этой температурѣ всякое движеніе молекулъ въ газѣ прекращается и G будетъ $=0$.

Изъ формулы (3) мы имѣемъ тогда

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

То есть α дѣйствительно есть постоянная величина равная, какъ показываетъ опытъ, для всѣхъ газовъ $\frac{1}{273}$.

Постоянство величины α можетъ быть доказано также на основаніи слѣдующихъ соображеній. Clausius впервые высказалъ положеніе, что въ смѣси двухъ или нѣсколькихъ газовъ, находящихся въ термическомъ равновѣсіи, разнородныя, т. е. принадлежащія различнымъ газамъ, молекулы должны въ среднемъ обладать той-же кинетической энергіей поступательнаго движенія. Если-бы этого не было, а молекулы одного какого нибудь изъ этихъ газовъ обладали бы, напримѣръ, большей кинетической энергіей, чѣмъ остальные, то онѣ, при столкновеніи съ другими частицами отдали бы имъ часть своей энергіи и эта передача избыточной энергіи продолжалась бы до тѣхъ поръ, пока средняя кинетическая энергія каждаго газа, находящагося въ смѣси, не сдѣлалась бы для всѣхъ газовъ одинаковой. Итакъ равенство въ температурѣ двухъ какихъ нибудь газовъ влечетъ за собою необходимымъ образомъ и равенство средней кинетической энергіи поступательнаго движенія молекулъ обоихъ газовъ.

Теперь, на основаніи этого принципа, легко показать, что всѣ газы должны имѣть одинаковый коэффициентъ расширения.

Возьмемъ для простоты два только газа. Пусть среднія скорости молекулъ при 0° для каждаго изъ нихъ будутъ G_{01} и G_{02} , при температурѣ-же $t - G'_{01}$ и G'_{02} .

Обозначимъ еще коэффициентъ расширения перваго газа чрезъ α_1 , а второго чрезъ α_2 , среднюю-же величину массы молекулы каждаго изъ этихъ газовъ—чрезъ m_1 и m_2 .

Тогда, на основаніи принципа Clausius'a, мы должны имѣть слѣдующія равенства:

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

$$\frac{1}{2} m_1 (G'_{01})^2 = \frac{1}{2} m_2 (G'_{02})^2.$$

Съ другой стороны мы знаемъ, что

$$(G'_{01})^2 = G_{01}^2 (1 + \alpha_1 t)$$

$$(G'_{02})^2 = G_{02}^2 (1 + \alpha_2 t)$$

Подставляя эти величины и дѣля одно уравненіе на другое, мы имѣемъ:

$$1 + \alpha_1 t = 1 + \alpha_2 t.$$

То есть

$$\alpha_1 = \alpha_2,$$

что и требовалось доказать.

Мы уже видѣли, какими громадными поступательными скоростями частицы газа вообще обладаютъ, но изъ этого ошибочно было бы еще заключать, что самый путь, пройденный молекулой между двумя смежными ударами, также будетъ очень великъ. На самомъ дѣлѣ оказывается, что средняя величина этого пути чрезвычайно мала, такъ какъ большинство молекулъ встрѣчаютъ на своемъ пути почти тотчасъ-же другія молекулы, съ которыми онѣ и сталкиваются. Вопросъ о средней длинѣ пути молекулъ очевидно зависитъ отъ вѣроятности встрѣчи каждой молекулы съ другими молекулами того-же газа. Величину этой вѣроятности въ одномъ частномъ случаѣ можно опредѣлить совершенно элементарнымъ путемъ.

Пусть число молекулъ, заключенныхъ при данныхъ условіяхъ давленія и температуры въ единицѣ объема, будетъ N . Представимъ себѣ весь этотъ объемъ раздѣленнымъ на элементарные кубики такъ, чтобы сторона каждого изъ нихъ была равна λ , при чемъ

$$N\lambda^3 = 1.$$

λ^3 представляетъ такимъ образомъ собою объемъ, приходящійся среднимъ числомъ на каждую отдѣльную молекулу даннаго газа.

Обозначимъ средній діаметръ молекулы, которую мы для простоты представляемъ себѣ шарообразной, черезъ σ . Если разстояніе между центрами двухъ молекулъ сдѣлается меньше σ , то молекулы должны столкнуться, поэтому σ называютъ также радіусомъ сферы дѣйствія молекулъ. Представимъ себѣ пока, что всѣ молекулы газа находятся въ покоѣ, а одна только движется со скоростью G .

$G \cdot \pi \sigma^2$ представляетъ собою объемъ, описанный наибольшимъ сѣченіемъ сферы дѣйствія молекулы въ одну секунду, такъ какъ скорость есть ничто иное, какъ пространство, пройденное тѣломъ въ одну секунду. Въ этомъ объемѣ находится $N \cdot G \cdot \pi \sigma^2$ молекулъ, поэтому разсматриваемая молекула очевидно ударится о другія $N \cdot G \cdot \pi \sigma^2$ разъ въ секунду. Если мы означимъ средній путь молекулы между двумя ударами чрезъ l , то $N \cdot G \cdot \pi \sigma^2 l$ представитъ собою средній путь, проходимый молекулой въ одну секунду, т. е. среднюю скорость G .

Отсюда слѣдуетъ, что

$$N \cdot G \cdot \pi \sigma^2 l = G$$

или

$$l = \frac{1}{\pi \sigma^2 N} = \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2}.$$

Такова была бы величина среднего пути молекулы, если бы она одна только находилась въ движеніи, всѣ-же остальные въ покоѣ. Но такъ какъ на самомъ дѣлѣ всѣ молекулы газа находятся въ постоянныхъ движеніяхъ, то вѣроятность встрѣчи нашей молекулы съ остальными должна увеличиться, а потому и дѣйствительный средній путь молекулы долженъ быть нѣсколько меньше. И въ самомъ дѣлѣ оказывается, если мы предположимъ, что всѣ молекулы обладаютъ нѣкоторой общей скоростью G , что средній путь молекулы въ этомъ случаѣ будетъ, какъ показалъ Clausius*), равенъ:

$$l = \frac{\lambda^3}{\frac{4}{3} \pi \sigma^2} \dots \dots \dots (5)$$

До сихъ поръ мы предполагали для простоты, что всѣ молекулы обладаютъ нѣкоторою общою среднею скоростью поступательнаго движенія, но этого предположенія можно совсѣмъ и не дѣлать; задача можетъ быть разрѣшена и въ самомъ общемъ случаѣ, какъ-бы это съ перваго взгляда труднымъ и ни казалось. Конечно гораздо естественнѣе и правдоподобнѣе предположить, что скорости поступательнаго движенія разныхъ молекулъ вообще различны, при чемъ еще для большей общности слѣдуетъ допустить, что и абсолютныя величины этихъ скоростей могутъ принимать всевозможныя значенія отъ 0 до ∞ . Вопросъ заключается только въ томъ, какія скорости наиболѣе вѣроятны. Очевидно а priori, что чрезвычайно малыя, равно какъ и чрезвычайно большія скорости одинаково невѣроятны, и что должны слѣдовательно существовать нѣкоторыя промежуточныя скорости, которыя обладаютъ большею вѣроятностью, чѣмъ остальные. Законъ распредѣленія скоростей движенія молекулъ въ газахъ былъ впервые высказанъ J. Cl. Maxwell'емъ**) и носитъ названіе закона Maxwell'я. Сущность этого закона лучше всего можно видѣть изъ слѣдующей формулы, которая показываетъ, какимъ образомъ вѣроятность y нѣкоторой скорости x , зависитъ отъ абсолютной величины этой скорости. При этомъ за единицу скоростей принята абсолютная величина вѣроятнѣйшей скорости.

$$y = \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2}.$$

Мы видимъ, что $y=0$, какъ для $x=0$, такъ и для $x=\infty$, какъ оно и должно быть.

*) Abh. über d. mech. Wärmetheorie. 2 Abth. 1867. См. также O. E. Meyer. Die kinetische Theorie der Gaze. p. 292.

**) Phil. Mag. 1860 (4). Vol. 19; 1868 (4). Vol. 35. См. также работы Boltzmann'a въ Sitzungsberichte der Wiener Akademie.

O. E. Meyer. Die kin. Theorie der Gaze.