Изслѣдованія Бриджмена въ области высокихъ давленій.

Прив. доц. А. В. Раковскаго.

ЧАСТЬ II.

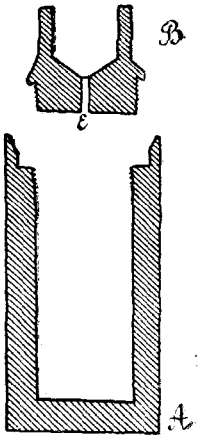
СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ.

Первые опыты, касающіеся термодинамическихъ свойствъ жидкой ртути, были сдѣланы Бриджменомъ въ приборахъ съ подвижнымъ кольцомъ, построенныхъ по типу тѣхъ приборовъ, въ которыхъ онъ изучалъ сжатіе твердыхъ тѣлъ. Однако, этотъ методъ, точный для твердыхъ тѣлъ, оказался мало точнымъ для жидкостей, въ виду неизбѣжнаго просачиванія жидкости вдоль поршня. Бриджменъ обратился поэтому къ пьезометрическому способу. Онъ построилъ рядъ *стальныхъ* пьезометровъ, не сдѣлавъ даже попытки работать со стеклянными пьезометрами. Дѣло въ томъ, что уже изъ работъ Амага, де-Метца, Ричардса и другихъ, можно было заключить, что стеклянные пьезометры вносятъ крупную индивидуальную ошибку. Въ изслѣдованіяхъ Бриджмена, посвященныхъ электрическому сопротивленію ртути подъ различными давленіями, обнаружилось, кромѣ чрезвычайной непрочности стекла подъ высокимъ давленіемъ, и то, что подъ вліяніемъ давленія измѣняется не только объемъ стекляннаго сосуда, но и его форма. Измѣненіе формы сосуда въ силу негомогенности стекла различно въ различныхъ сосудахъ, и этотъ то фактъ вноситъ индивидуальную, не поддающуюся учету, различную для каждаго сосуда ошибку. Далѣе, для нѣкоторыхъ частныхъ случаевъ, какъ, напримѣръ, для жидкой ртути, измѣненіе объема стекляннаго сосуда составляетъ слишкомъ большой процентъ отъ измѣненія объема самой ртути. Поправка получается очень большой, а слѣдовательно, и ненадежной.

Послѣ того, какъ оказалось, что сталь не амальгамируется, если она находится подъ всестороннимъ давленіемъ, Бриджменъ смогъ начать работу въ стальныхъ пьезометрахъ.

Фигура 1 показываетъ устройство такого пьезометра. Въ крышкѣ *B* имѣется каналъ *E*, плотно забитый болтомъ, вдоль котораго сдѣлана царапина. Черезъ эту царапину можетъ пройти ртуть, но цара-

пина настолько мала, что выступающая капелька ртути едва замѣтна и на обыкновенныхъ вѣсахъ невѣсома. Пьезометръ употребляется въ прямомъ и опрокинутомъ положеніи. При прямомъ положеніи сосудъ наполняютъ водой, крышку завинчиваютъ, въ углубленіе наливаютъ ртуть, и пьезометръ вставляютъ въ камеру давленія. При повышеніи давленія вода уменьшаетъ свой объемъ, и ртуть проникаетъ внутрь сосуда, гдѣ падаетъ на дно. Послѣ снятія давленія и вскрытія пьезометра опредѣляютъ вѣсъ проникшей внутрь ртути, по вѣсу послѣдней опредѣляютъ измѣненія объема, послѣ внесенія, конечно, всѣхъ необходимыхъ поправокъ на деформацію стального пьезометра, температуру и т. д.



Фиг. 1.

Въ случаѣ употребленія пьезометра въ опрокинутомъ положеніи, пьезометръ наполняютъ ртутью и водой, камеру давленія—водой. Въ опрокинутомъ пьезометрѣ ртуть займетъ мѣсто у крышки, слѣдовательно, покроетъ каналъ. При повышеніи давленія вода войдетъ внутрь пьезометра и всплыветъ поверхъ ртути. При снятіи давленія содержимое пьезометра расширяется, при чемъ ртуть вытѣсняется наружу. По вѣсу вытѣсненной ртути можно вычислить величину сжатія жидкостей въ пьезометрѣ.

Въ описанномъ методѣ одновременно изучаются двѣ жидкости, въ частности, ртуть и вода [1]). Измѣненія объема пьезометра опредѣляются изъ коэффиціента сжатія стали. Для вычисленія измѣненій объема Δv воды и ртути приходится прибѣгать къ методу постепенныхъ подстановокъ [2]).

Зависимость объема V жидкой ртути отъ давленія p—была изучена при 0^0 и 22^0. Для полученія значенія p и v Бриджменъ провелъ опытъ при 0^0 въ 5 пьезометрахъ и получилъ около 90 цифръ, для температуры 22^0 получилъ 38 точекъ съ 2 лучшими пьезометрами. Опытъ показалъ, что и стальные пьезометры вносятъ,—правда, незначительную по сравненію со стеклянными,—индивидуальную ошибку, т.-е. при высокихъ давленіяхъ измѣняютъ слегка свою форму. Величина

---

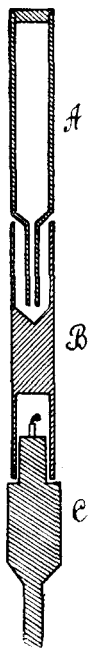
[1]) Въ пьезометръ вводится 1—2 куб. сант. воды и 3—4 куб. сант. ртути.

[2]) Сначала ведутъ вычисленіе Δv для воды при предположеніи, что коэффиціентъ сжатія ртути не зависитъ отъ давленія и равенъ коэффиціенту сжатія при обыкновенномъ давленіи. Затѣмъ вычисляютъ Δv для ртути, пользуясь только что полученными измѣненіями объема воды съ давленіемъ. Полученныя данныя для ртути прилагаютъ ко второй серіи вычисленій Δv для воды, которыя вновь прилагаютъ къ очередной серіи вычисленій Δv для ртути, и такъ далѣе. Для ртути и воды въ опытахъ Бриджмена оказались достаточными двѣ серіи вычисленій для каждой жидкости.

этой ошибки, вѣроятно, зависитъ отъ степени равномѣрности закалки стали. Вычерчивая кривыя (p, v) по даннымъ различныхъ пьезометровъ, мы можемъ безъ труда отличить лучшіе пьезометры отъ худшихъ и соотвѣтственно этому придать различный вѣсъ серіямъ цифръ при обработкѣ матеріала. Самая обработка цифрового матеріала весьма интересна, но здѣсь на ней мы останавливаться не можемъ.

Пьезометрическій методъ, самъ по себѣ вполнѣ удовлетворительный, страдаетъ, однако, тѣмъ недостаткомъ, что требуетъ много времени и труда отъ экспериментатора, такъ какъ для полученія каждой цифры, требуется сборка и разборка всего аппарата (камеры давленія и пьезометра). Послѣ того какъ Бриджмену удалось сконструировать цилиндры съ поршнями безъ малѣйшаго просачиванія жидкостей вдоль поршня, онъ оставилъ пьезометрическій способъ и перешелъ къ „поршневому“ методу.

Для изученія термодинамическихъ свойствъ жидкостей (экспериментальнаго опредѣленія значеній объемовъ жидкостей при различныхъ температурахъ отъ 0^0 до 80^0 и давленіяхъ отъ 1 до 12500 кгр./кв. сантим.) Бриджменъ въ послѣднихъ своихъ работахъ употреблялъ одинъ цилиндръ, во внутренней полости (камерѣ давленія) котораго помѣщались: на днѣ—манганиновый манометръ, въ серединѣ—стальной сосудъ (бомбочка) съ изслѣдуемой жидкостью, и въ верхней части—поршень, не дающій просачиванія. Вся камера давленія заполнена газолиномъ. Поршень, вталкиваемый внутрь гидравлическимъ прессомъ, снабженъ микровинтомъ, позволяющимъ учитывать движенія поршня съ точностью до 0,0001″. Зная сѣченіе поршня и его ходъ, можно точно вычислить измѣненія объема внутренней полости цилиндра, послѣ внесенія, конечно, поправокъ на упругую деформацію цилиндра и поршня подъ вліяніемъ измѣненій давленія и температуры. Весь приборъ помѣщается понятно въ термостатъ.



Фиг. 2.

Въ случаѣ воды (таковая вносилась въ камеру давленія въ бомбочкѣ), газолинъ или непосредственно давилъ на воду, или же вода отдѣлялась отъ газолина столбикомъ ртути. Параллельные опыты показали, что при непосредственномъ давленіи газолина на воду, послѣдняя не измѣняетъ своихъ свойствъ.

Фигура 2 показываетъ расположеніе приборовъ въ камерѣ давленія въ случаѣ органическихъ жидкостей. Изслѣдуемая жидкость вводится въ стальной сосудикъ A, нижняя часть котораго погружена въ углубленіе B, наполненное ртутью. Нижній вырѣзъ B закрываетъ манганиновый манометръ, помѣщающійся на выступѣ C, ввинченномъ въ дно камеры.

Въ „поршневомъ“ методѣ опыты ведутся двояко. Можно при постоянной температурѣ измѣнять объемъ системы и опредѣлять давленіе, отвѣчающее данному объему, или же, держа поршень неподвижнымъ, измѣнять температуру и искать давленіе какъ функцію температуры: въ послѣднемъ случаѣ мы получаемъ $\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)_v$, потомъ вычисляемъ $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_p$ по общеизвѣстной формулѣ термодинамики.

Для воды этимъ методомъ Бриджменъ сдѣлалъ 18 серій опытовъ; для 12 другихъ жидкостей, для каждой въ среднемъ, получено 140 точекъ (75 для сжимаемости и 65 для термическаго расширенія). Для каждой точки имѣется 2 отсчета давленія и 4 отсчета поршня. Всего сдѣлано 12500 отсчетовъ. Несмотря на огромную массу цифръ, на главныя серіи опытовъ съ 12 жидкостями (безъ воды) затрачено было всего 4 мѣсяца работъ (не считая, конечно, времени на предварительные опыты).

Въ поршневомъ методѣ поршень учитываетъ измѣненія объема всей камеры давленія. Чтобы не вводить ряда поправокъ на сжатіе или расширеніе всѣхъ веществъ въ камерѣ (газолина, стали, манганиновой проволоки и т. д.), Бриджменъ всегда дѣлалъ при прочихъ равныхъ условіяхъ два опыта: одинъ съ жидкостью, другой, гдѣ стальной сосудъ съ жидкостью замѣнялся сплошнымъ кускомъ стали одинаковаго объема, съ извѣстными коэффиціентами сжатія и термическаго расширенія. Разница въ отсчетахъ такихъ двухъ опытовъ равна разности между свойствомъ (напримѣръ, сжимаемостью) воды и стали [1]). Сжигаемость и термическое расширеніе стали извѣстны (0,00000058 и 0,000039).

Цифровой матеріалъ, полученный Бриджменомъ для ртути, воды и 12 другихъ жидкостей чрезвычайно обиленъ. Изъ опытныхъ данныхъ для объема, давленія, температуры и во многихъ случаяхъ сжимаемости и термическаго расширенія жидкостей, Бриджменъ для каждой жидкости вычислилъ по извѣстнымъ термодинамическимъ формуламъ цѣлый рядъ производныхъ функцій, какъ то, механическую работу при сжатіи, теплоту, выдѣляющуюся при изотермическомъ и адіабатическомъ сжатіи, измѣненія внутренней энергіи, теплоемкости и т. д.

Слѣдуетъ замѣтить, что изслѣдованія, произведенныя съ водой и ртутью, не возбуждаютъ повидимому никакихъ сомнѣній, что же касается другихъ жидкостей, то здѣсь Бриджменъ сдѣлалъ небольшую оплошность, свойственную физикамъ добраго стараго времени, а именно:

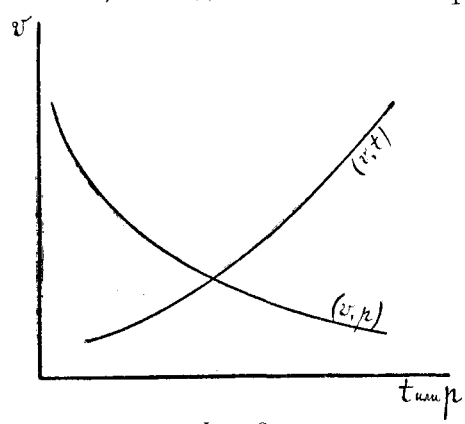
---

[1]) Въ случаѣ небольшой разницы въ указанныхъ выше объемахъ вводится поправка, на этотъ разъ уже небольшая, на измѣненіе лишняго объема газолина.

онъ подвергъ изслѣдованію продажные препараты и только черезъ 9 мѣсяцевъ послѣ окончанія своей работы передалъ эти жидкости въ химическую лабораторію. Къ счастью, большинство препаратовъ оказались или вполнѣ хорошими (спирты, эфиръ, сѣроуглеродъ), или удовлетворительными; два же препарата, треххлористый фосфоръ и ацетонъ, оказались совершенно нечистыми веществами, такъ PCl_3 кипѣлъ въ предѣлахъ $77^0 - 102^0$, ацетонъ въ предѣлахъ $56^0 - 59^0$. Однако, въ виду того, что большинство жидкостей были удовлетворительными, и что Бриджменъ изучалъ свойства ихъ при давленіяхъ въ 2000 и выше кгр./кв. сант. гдѣ вліяніе примѣсей въ небольшихъ количествахъ ничтожно, данная работа Бриджмена сохраняетъ полную научную цѣнность, теряя только въ красотѣ, столь свойственной всѣмъ остальнымъ работамъ этого талантливаго работника.

Переходя теперь къ изложенію результатовъ изслѣдованій Бриджмена, я остановлюсь только на главнѣйшихъ изъ нихъ, имѣющихъ общій интересъ, отсылая читателя за деталями къ оригинальнымъ статьямъ Бриджмена.

Объемы жидкостей съ измѣненіемъ давленія могутъ измѣняться, конечно, въ одномъ только направленіи, а именно уменьшаться съ ростомъ давленія. Гораздо сложнѣе измѣненіе объема съ температурой (при постоянныхъ давленіяхъ). Для нормальной жидкости общій видъ кривой $(v, p)_t$ [1]—изотермы и кривой $(v, t)_p$—изохоры представленъ на фигурѣ 3. Но уже для воды мы знаемъ, что ея кривая $(v, t)_p$ проходитъ черезъ минимумъ при 4^0 (максимальная плотность воды). Если мы вычертимъ рядъ кривыхъ $(v, p)_t$ для различныхъ температуръ, то для воды получимъ связку кривыхъ, скученныхъ въ началѣ, расходящихся при среднихъ давленіяхъ. Для другихъ жидкостей скучиванія этихъ кривыхъ при низкихъ давленіяхъ нѣтъ.

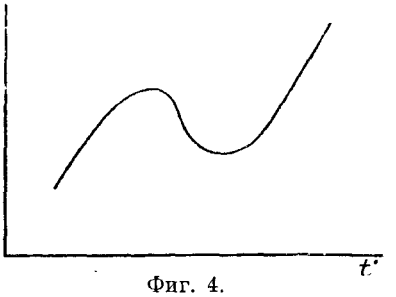


Фиг. 3.

Въ связи съ указанною ненормальностью воды при низкихъ давленіяхъ стоятъ ненормальности въ рядѣ другихъ свойствъ воды, и наиболѣе вѣроятное объясненіе такого поведенія воды лежитъ въ ассоціаціи молекулъ жидкой воды. Простоты ради допускаемъ, что молекулы воды въ жидкой водѣ могутъ быть простыми H_2O и двой-

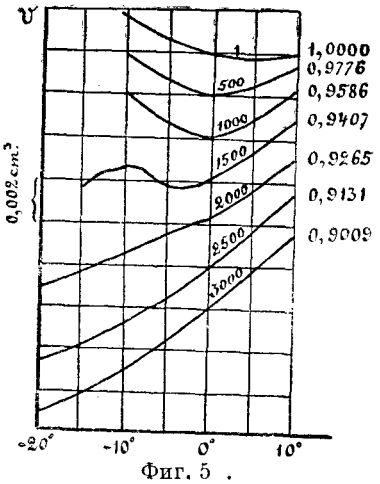
[1]) Выраженіе: „кривая $(v, p)_t$“ означаетъ кривую, показывающую зависимость объема отъ давленія при постоянной температурѣ.

ными $(H_2O)_2$. Двойная молекула должна занимать бо́льшій объемъ, нежели объемъ двухъ простыхъ молекулъ. При паденіи температуры воды происходитъ естественное для всякаго нормальнаго вещества уменьшеніе объема (уменьшеніе разстояній между молекулами), но одновременно увеличивается степень ассоціаціи молекулъ, т.-е. увеличивается объемъ воды. При 4° это увеличеніе нейтрализуетъ естественное уменьшеніе объема, а при низшихъ температурахъ преобладаетъ; слѣдовательно, объемъ воды увеличивается съ паденіемъ температуры ниже 4°. При очень низкихъ температурахъ, когда въ водѣ почти всѣ молекулы уже двойныя, дальнѣйшее пониженіе температуры должно вызывать опять уменьшеніе объема. Слѣдовательно, полная кривая $(v, t)_p$ должна имѣть видъ, показанный на фигурѣ 4. При высокихъ температурахъ двойныхъ молекулъ мало, а потому вода должна вести себя нормально.



Фиг. 4.

Воспроизведеніе полной кривой (фигура 4) на опытѣ не удавалось до Бриджмена въ виду того, что трудно переохладить воду ниже — 10° при низкихъ давленіяхъ. Но такъ какъ уже Амага наблюдалъ при повышенныхъ давленіяхъ не уменьшеніе минимума кривой (v, t) воды, а только смѣщеніе его въ сторону низшихъ температуръ и такъ какъ при высшихъ давленіяхъ воду можно имѣть въ жидкомъ состояніи и ниже — 20°, то Бриджменъ подробно изучилъ кривыя $(v, t)_p$, черезъ каждые 500 кгр./кв. сант. Полученныя имъ кривыя изображены на фигурѣ 5. Оказалось, что при 1500 кгр./кв. сант. реальная кривая вполнѣ воспроизводитъ теоретическую кривую фигуры 4. При 2000 кгр./кв. сант. замѣчаются только слѣды этой ненормальности, ея уже нѣтъ при 2500 кгр./кв. сант. и выше. Но того же рода ненормальность, повидимому, появляется у воды вновь при давленіи въ 5000 кгр./кв. сант. Если произвести вполнѣ законную небольшую экстраполяцію опытныхъ кривыхъ, то окажется, что вода при 5000 кгр./кв. сант. должна расширяться при переходѣ отъ —15° до —20°. Здѣсь мы находимся въ области давленій и температуръ, гдѣ появляются льды V и VI.



Фиг. 5.

Во всякой теоріи жидкости большую роль играетъ объемъ самихъ молекулъ. Tumlirz и Тамманнъ, исходя изъ своихъ теорій, вычислили

объемъ жидкости при безконечно большомъ давленіи. Бриджменъ сравниваетъ ихъ вычисленныя величины съ найденными при 12000 кгр./кв. сант. (20°). За единицу принятъ объемъ данной жидкости при обыкновенномъ давленіи.

ТАБЛИЦА I.

	Вычисленные объемы при $p = \infty$		Найденный объемъ при $p = 12000$ кгр./кв. сант.
	Tumliz.	Тамманнъ.	Бриджменъ.
Метиловый спиртъ	0,6970	0,7255	0,7559
Этиловый спиртъ	0,7037	0,7380	0,7521
Эфиръ	0,7274	0,7246	0,7216
Сѣроуглеродъ	0,6881	0,7246	0,7638 [1])

Въ томъ фактѣ, что объемъ эфира при 12000 кгр./кв. сант. меньше вычисленнаго предѣльнаго объема молекулъ, нельзя усматривать, конечно, доказательства въ пользу сжимаемости молекулъ, такъ какъ теоріи жидкости въ настоящее время пока очень ненадежны.

При разсмотрѣніи объемовъ жидкостей въ широкихъ предѣлахъ давленія оказалось, что нельзя приписать атомамъ опредѣленный объемъ и вычислять по закону аддитивности объемъ химическаго соединенія въ жидкомъ состояніи. Такъ, объемъ эфира ($C_2H_5OC_2H_5 = C_4H_{10}O$) и его изомера, изобутиловаго спирта ($CH_3CH_2CH(OH)CH_3 = C_4H_{10}O$), при атмосферномъ давленіи относятся другъ къ другу какъ 1,102, при 12000 кгр./кв. сант. какъ 1,038.

Интересно, что форма кривыхъ $(p, v)_t$ для многихъ жидкостей (11) одна и таже. Кривая, гдѣ на оси ординатъ отложены Δv (измѣненія объема черезъ каждыя 500 кгр./кв. сант.), а на оси абсциссъ — давленія p можетъ быть охвачена уравненіемъ:

$$\Delta v = \alpha P^{0,8} + \beta P^{0,6} + \gamma P^{0,4} + \delta P^{0,2},$$

гдѣ $P = \frac{p - 500}{1000}$.

Переходя отъ одной жидкости къ другой, достаточно всѣ константы этого уравненія помножить на одинъ и тотъ же множитель[2]).

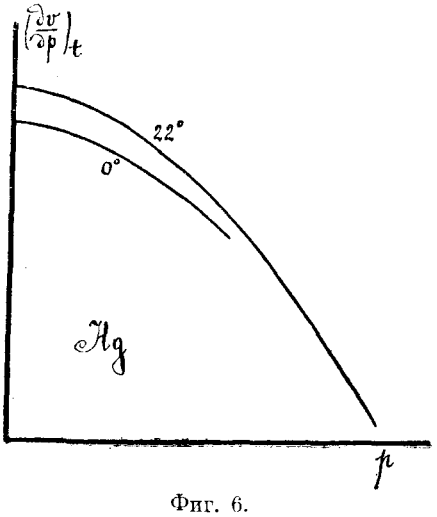
---

[1]) Всѣ жидкости за исключеніемъ ртути уменьшаютъ свой объемъ при 12000 кгр./кв. сант. приблизительно до $^3/_4$ объема при атмосферномъ давленіи. Объемъ ртути при 12000 кгр./кв. сант. и 22° падаетъ до 0,966.

[2]) Бриджменъ вычислилъ среднія значенія константъ для 11 жидкостей: $\alpha = -0.0029$, $\beta = -0.0546$, $\gamma = +0.2969$, $\delta = -0.1804$. Для того, чтобы перейти отъ этого средняго уравненія къ уравненію, напримѣръ, для эфира, надо всѣ константы по-

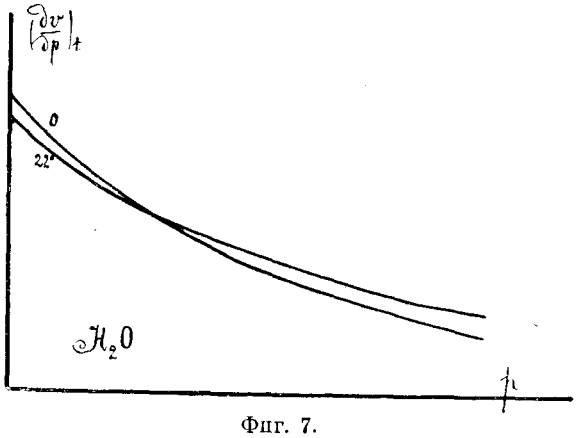
Болѣе ясныя различія между жидкостями проявляются въ ихъ свойствахъ, являющихся производными отъ объема, какъ то сжимаемости, термическомъ расширеніи, теплоемкости и т. д. Мы остановимся вкратцѣ на нѣкоторыхъ изъ этихъ свойствъ жидкостей.

Сжимаемость — $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t$. Съ кинетической точки зрѣнія сжимаемость должна падать съ ростомъ давленія и при высшихъ температурахъ должна быть больше, чѣмъ при низшихъ. На фигурѣ 6 показаны кривыя измѣненія сжимаемости съ давленіемъ при 0° и 22° для ртути, а на фигурѣ 7 — для воды. Сжимаемость, какъ и слѣдовало ожидать, въ обоихъ случаяхъ падаетъ съ ростомъ давленія, но по различнымъ законамъ: для ртути кривыя обращены къ оси абсциссъ вогнутостью, для воды—выпуклостью. Для ртути сжимаемость при высшихъ температурахъ больше, чѣмъ при низшихъ вода въ этомъ отношеніи ведетъ себя ненормально. При низшихъ давленіяхъ сжимаемость уменьшается съ ростомъ температуры до 50° при температурахъ выше 50° сжимаемость увеличивается, но и при 80° значеніе меньше, нежели при 0° [1]).



Фиг. 6.

Видъ кривыхъ для другихъ жидкостей тотъ же, что для воды, но, въ общемъ, съ ростомъ температуры сжимаемость растетъ. Выше 4000 кгр./кв. сантим. соотвѣтственныя кривыя очень сближаются



Фиг. 7.

множить на множитель 1,104: эфиръ—наиболѣе сжимаемое вещество. Множитель для ацетона 1,049, для этиловаго спирта 0,9979 и т. д., для пропиловаго спирта 0,8726 (наименѣе сжимаемое вещество изъ изученныхъ Бриджменомъ). Хлористый этилъ не подошелъ подъ эту формулу: для него константы существенно иныя: $\alpha = 0{,}06723$, $\beta = 0{,}17139$, $\gamma = 0{,}0403$, $\delta = -0{,}06261$.

[1]) Кривая $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{80^0} \cdot p\right]$ лежитъ между кривыми фиг. 7. Выше 4000 кгр./кв.

и здѣсь наблюдаются маленькія ненормальности, подчасъ лежащія въ предѣлахъ, очень близкихъ къ ошибкамъ опыта.

Внѣшнее давленіе p считается неудачной перемѣнной въ виду того, что оно находится въ нѣкоторой зависимости отъ внутренняго давленія и свойствъ поверхностнаго слоя жидкости. Перемѣнной, независящей отъ поверхности слоя, является объемъ v. Если построить кривыя $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, v\right]$, то получимъ кривыя того вида, что и на рисункѣ 7, но для воды исчезнутъ ненормальности: при одномъ и томъ же объемѣ сжимаемость всегда меньше при высшихъ температурахъ, чѣмъ при низшихъ. Такого явленія слѣдуетъ ожидать и съ кинетической точки зрѣнія. При одномъ и томъ же объемѣ при высшихъ температурахъ молекулы движутся быстрѣе и создаютъ большее сопротивленіе давленію, нежели при низшихъ температурахъ, слѣдовательно, сжимаемость должна быть меньше.

Такія же кривыя $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t, v\right]$ получаются для другихъ жидкостей, за исключеніемъ сѣроуглерода и хлористаго этила.

Если мы для легкости обзора будемъ разсматривать среднюю для $20^0 - 80^0$ сжимаемость K жидкостей при различныхъ давленіяхъ, то получимъ слѣдующую таблицу.

ТАБЛИЦА II.

Жидкость.	$\frac{K_1}{K_{12000}}$	$\frac{K_{1000}}{K_{12000}}$	$\frac{K_{6000}}{K_{12000}}$	K_{12000}
1. Метиловый спиртъ.	18,4	8,2	2,20	0,0000074
2. Этиловый „	13,7	7,4	2,02	81
3. Пропиловый „	15,8	7,8	1,94	70
4. Изобутиловый „	16,6	6,3	1,68	86
5. Амиловый „	14,4	7,1	1,88	74
6. Эфиръ.		7,7	1,62	96
7. Ацетонъ.		7,3	1,85	87
8. Сѣроуглеродъ.	13,8	6,3	1,82	87
9. Треххлористый фосфоръ. .	14,2	7,1	1,81	80
10. Хлористый этилъ.		8,4	1,78	90
11. Бромистый „	14,9	8,3	1,87	82
12. Іодистый „	14,9	7,2	1,89	81
13. Вода.	4,0	3,7	1,64	81
14. Керосинъ.	—	—	1,82	87

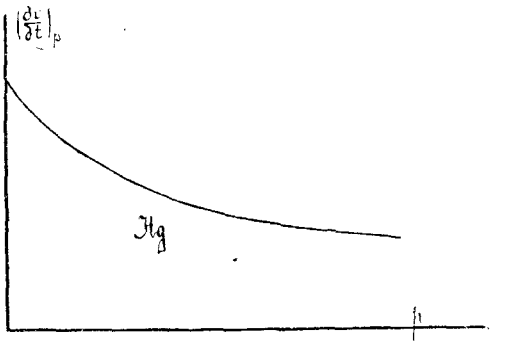
сант. кривыя пересѣкаются, явленія становятся обратными, но и при 6500 кгр./кв. сант. наблюдается небольшая ненормальность при точкѣ плавленія льда VI.

Пользуясь таблицей, находимъ:

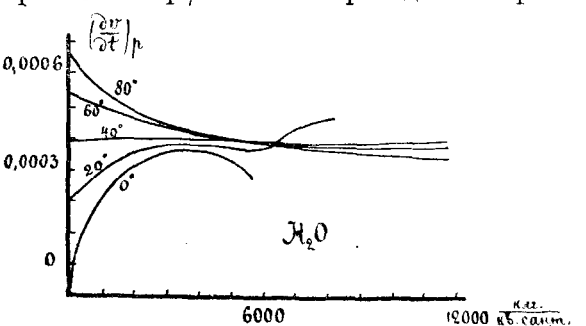
ТАБЛИЦА III.

Средняя сжимаемость жидкостей при 12000 кгр./кв. сант.	0,00000830
Сжимаемость ртути при обыкновенныхъ условіяхъ. . . .	0,00000390
желѣза.	0,00000058

Термическое расширеніе, $\delta = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p$, Бриджменъ вычислялъ или какъ среднее между двумя температурами, или какъ δ при данной температурѣ. Способы расчетовъ очень интересны, но и сложны, почему мы здѣсь останавливаться на нихъ не будемъ. Въ виду сравнительной ограниченности температурнаго интервала подробно изучалось вліяніе давленія на δ и строились кривыя $\left[\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p, p\right]$. Такія кривыя показаны для ртути на фигурѣ 8, для воды на фигурѣ 9. Къ типу ртути вода приближается только при высшихъ температурахъ 60° и 80°. При 0° δ растетъ съ давленіемъ и, какъ предсказывалъ Амага, при 4000 кгр./кв. сант. проходитъ черезъ максимумъ. Интересны кривая для 20° и 40°. Едва ли здѣсь можно допустить ошибки опыта: четыре независимыхъ серіи опытовъ дали однѣ и тѣ же кривыя. Другія жидкости даютъ кривыя большею частью нормальныя; только для сѣроуглерода, ацетона и іодистаго этила найденъ ростъ (δ_{200}) съ давленіемъ. Зато отношенія между кривыми (δ_t, p) для одной и той же жидкости, но для разныхъ t^0 очень своеобразны. Какъ правило, кривыя для разныхъ температуръ (20°—80°) пересѣкаются въ одной точкѣ A (фигура 10), гдѣ $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$ мѣняетъ знакъ, а не становится нулемъ, какъ принимаетъ Тамманнъ въ своей теоріи.

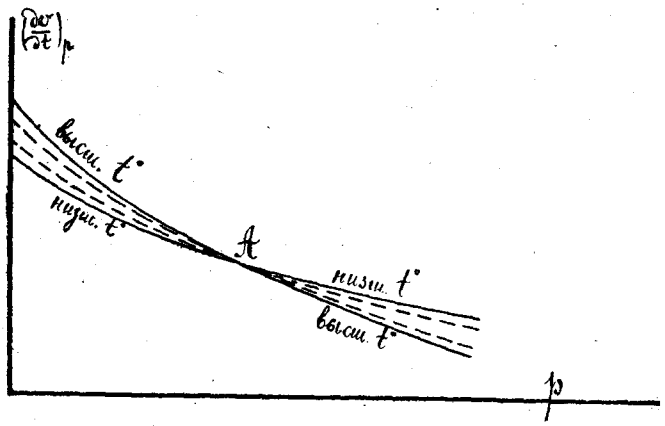


Фиг. 8.



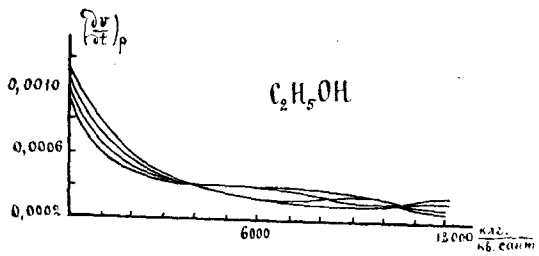
Фиг. 9.

Въ области ниже *A* при высшихъ *p* наблюдаются переплетенія кривыхъ, и иногда всѣ кривыя пересѣкаются въ одной точкѣ, т.-е.



Фиг. 10.

происходитъ новая перемѣна знака $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$. Фигура 11 показываетъ такія



Фиг. 11.

кривыя для этиловаго спирта. Еще нагляднѣе видна сложность отношеній между δ_t для этиловаго спирта изъ нижеслѣдующей таблицы.

ТАБЛИЦА.

При	1	кгр./кв.	сант.		$\delta_{20}^0 < \delta_{40}^0 < \delta_{60}^0 < \delta_{80}^0$
„	2000	„	„	„	$\delta_{20}^0 < \delta_{40}^0 < \delta_{60}^0 < \delta_{80}^0$
„	4000	„	„	„	$\delta_{80}^0 < \delta_{60}^0 < \delta_{40}^0 < \delta_{20}^0$
„	6000	„	„	„	$\delta_{80}^0 < \delta_{60}^0 < \delta_{40}^0 < \delta_{20}^0$
„	10000	„	„	„	$\delta_{60}^0 < \delta_{40}^0 < \delta_{80}^0 < \delta_{20}^0$
„	12000	„	„	„	$\delta_{20}^0 < \delta_{80}^0 < \delta_{40}^0 < \delta_{60}^0$

Болѣе просты кривыя среднихъ термическихъ расширеній между 20° и 80°. Что же касается абсолютныхъ значеній $\delta_{20^0-80^0}$, то нѣкоторое понятіе о нихъ даетъ таблица 4.

ТАБЛИЦА IV.

	$\delta_{20^0-80^0}$
Для 12 жидкостей при 12000 кгр./кв. сант.	0,00024—0,00030
„ воды „ „ „ „ „	0,00040
„ ртути при атмосферномъ давленіи	0,00018
„ стали „ „ „	0,000039

Коэффиціентъ возрастанія давленія съ температурой при постоянномъ объемѣ, $\gamma = \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$, показываетъ измѣненіе давленія, когда температура жидкости при постоянномъ объемѣ поднимается на 1^0. Согласно Рамсею и Шильдсу этотъ коэффиціентъ есть функція только объема, и, слѣдовательно, кривыя, выражающія зависимость между объемомъ и γ для различныхъ t^0 и p, должны совпасть. По даннымъ Амага, до 3000 кгр./кв. сант. это явленіе дѣйствительно имѣетъ мѣсто (уклоненія кривыхъ очень малы), но при расширеніи области давленія до 12500 кгр./кв. сант. ни одна жидкость не дала совпаденія этихъ кривыхъ.

Измѣненіе внутренней энергіи ΔE жидкости при изотермическомъ сжатіи равно разности между теплотой сжатія и работой сжатія [1]). При сближеніи молекулъ подъ вліяніемъ давленія работаютъ силы притяженія, благодаря чему падаетъ внутренняя энергія жидкости. Если эта энергія жидкости меньше при высшихъ давленіяхъ, нежели при низшихъ, то это означаетъ, что работа силъ притяженія между молекулами больше механической работы сжатія. При очень большихъ давленіяхъ можно ожидать сжатія самихъ молекулъ и, слѣдовательно, не паденія, а увеличенія ихъ потенціальной энергіи. Съ этого момента слѣдуетъ ожидать повышенія внутренней энергіи жидкости. Въ общемъ случаѣ, такимъ образомъ, внутренняя энергія жидкости съ ростомъ давленія должна проходить черезъ минимумъ.

Для воды внутренняя энергія вплоть до 12500 кгр./кв. сант. падаетъ, только при 0^0 имѣется намекъ на прохожденіе этой энергіи черезъ минимумъ; то же найдено для ртути, метиловаго и пропиловаго спиртовъ. Внутренняя энергія всѣхъ остальныхъ жидкостей съ ростомъ давленія проходитъ черезъ минимумъ. Болѣе детальное разсмотрѣніе зависимости этой энергіи отъ объема приводитъ Бриджмена къ заключенію, что при высшихъ давленіяхъ молекулы жидкости приходятъ въ непосредственный контактъ и измѣняютъ свою форму.

---

[1]) Теплота сжатія $Q = \int T\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt$, работа сжатія $W = \int p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp$.

Теплоемкость при постоянномъ объемѣ C_v является наиболѣе интересной изъ остальныхъ термодинамическихъ свойствъ жидкостей, разсмотрѣнныхъ Бриджменомъ. Обычно считается, что C_v содержитъ только энергію, необходимую для поднятія температуры вещества, при чемъ это поднятіе температуры состоитъ въ возрастаніи кинетической энергіи молекулъ (въ газѣ) и атомовъ (въ твердыхъ тѣлахъ— законъ Дюлонга и Пти). Теплоемкость C_v не должна зависѣть отъ давленія и температуры. Дѣйствительно, для ртути вплоть до 7000 кгр./кв. сант. наблюдается только очень небольшое возрастаніе C_v.

При 1 кгр./кв. сант. . . . . $C_v = 0{,}0294$
„ 7000 „ „ „ . . . . . $C_v = 0{,}0300$

Для всѣхъ остальныхъ жидкостей найдены сложныя отношенія для C_v при различныхъ давленіяхъ и температурахъ. Доминирующее явленіе—первоначальное паденіе теплоемкости съ ростомъ давленія, потомъ возрастаніе (кривая C_v проходитъ черезъ минимумъ). Въ общемъ та же картина наблюдается и для кривыхъ (C_v, v) и для кривыхъ (C_p, p).

Первоначальное паденіе теплоемкости съ ростомъ давленія, быть можетъ, объясняется явленіями ассоціаціи молекулъ. Когда простыя молекулы подъ вліяніемъ давленія (при постоянной температурѣ) переходятъ въ двойныя, число молекулъ въ 1 граммѣ вещества падаетъ, въ предѣлѣ до половины, падаетъ и теплоемкость C_v. Что касается возрастанія теплоемкости при высшихъ давленіяхъ, то Бриджменъ считаетъ этотъ фактъ указаніемъ на появленіе упорядоченнаго расположенія молекулъ, кромѣ того, при высокихъ давленіяхъ, когда молекулы частью находятся въ контактѣ, температура дѣлается изъ молекулярной атомной функціи.

Въ связи съ вопросомъ о сущности температуры въ жидкостяхъ находится вопросъ о кинетической природѣ давленія. Очевидно, что при высокихъ давленіяхъ, когда молекулы жидкости не имѣютъ совершенно мѣста для своихъ движеній, давленіе, производимое жидкостью на стѣнки сосуда, не можетъ объясняться измѣненіями момента молекулъ, ударяющихъ въ стѣнку. Въ этомъ случаѣ молекулы дѣйствуютъ какъ сдавленныя пружины. Исходя изъ такихъ соображеній, Бриджменъ намѣчаетъ контуры теоріи жидкости и выводитъ новое уравненіе состоянія, въ которомъ имѣется коэффиціентъ, учитывающій упругость пружины молекулы. Мы останавливаться на этой теоріи не будемъ, такъ какъ она только намѣчена, и разработка ея, вѣроятно, будетъ предметомъ дальнѣйшихъ работъ Бриджмена.

(Окончаніе слѣдуетъ).