

Современныя задачи молекулярной физики ¹⁾.

Академика П. П. Лазарева.

Существенной особенностью современной физики является стремление перейти от непрерывнаго представленія о субстратѣ физическихъ явленій къ болѣе близкимъ къ дѣйствительности образамъ и моделямъ, состоящимъ изъ отдѣльныхъ, несвязанныхъ между собою частей. Атомизмъ, перешедшій изъ древности, получилъ, благодаря трудамъ Clausius'a, Boltzmann'a и Maxwell'a, значительное развитіе сначала въ ученіи о газахъ, позднѣе van der Waals приложилъ атомистическія воззрѣнія къ ученію о непрерывности перехода газа въ жидкость и далъ блестящую теорію этого явленія, имѣющую существенное значеніе до настоящаго времени. Въ концѣ девяностыхъ и началѣ девятисотыхъ годовъ, благодаря трудамъ Lorentz'a и J. J. Thomson'a, атомизмъ проникаетъ въ ученіе объ электричествѣ, давъ начало современной теоріи электроновъ, и въ ученіе объ энергіи, благодаря изслѣдованіямъ Planck'a, положившимъ основаніе теоріи квантъ. Какъ бываетъ всегда при быстромъ развитіи сложной и обширной научной области, многія явленія не могутъ быть сразу связаны въ одно стройное цѣлое, многіе факты ведутъ къ совершенно противоположнымъ толкованіямъ, наконецъ находятъ экспериментальныя данныя, противорѣчащія, повидимому, другъ другу, но по мѣрѣ углубленія нашихъ знаній появляются недостающія связи, возникаютъ обобщенія, устанавливающія строгую закономерность между наблюденными фактами, и возникаютъ новыя широкія задачи экспериментальнаго изслѣдованія. Въ періодѣ быстрой перестройки находится въ настоящее время вся молекулярная физика и въ моемъ сообщеніи я предполагаю дать отчетъ о рядѣ своихъ еще не опубликованныхъ теоретическихъ изслѣдованій, которыя должны лечь въ основу серіи работъ, предположенныхъ къ выполненію въ Физической Лабораторіи Академіи Наукъ и въ Физическомъ Институтѣ Московскаго Научнаго Института.

¹⁾ Рѣчь въ публичномъ засѣданіи Совѣта Московскаго Научнаго Института 4 февраля 1918 года.

Созданіе кинетической теоріи газовъ, оперировавшей вначалѣ съ системой матеріальныхъ точекъ — молекулъ, обладающихъ одинаковыми скоростями и не связанныхъ между собою силами притяженія, позволило сразу рѣшить вопросъ о простѣйшихъ законахъ, имѣющихъ мѣсто въ газовой средѣ. Теорія не только связала удѣльный объемъ v и давленіе p въ видѣ закона Boyle-Mariotte'a, но и позволила опредѣлить константу въ видѣ

$$\text{Const.} = pv = \frac{Dc^2}{3},$$

гдѣ D плотность газа, а c скорость движенія его молекулъ. Эта же теорія показала, что мы должны считать при опредѣленной температурѣ живую силу молекулы пропорціональной абсолютной температурѣ среды. При дальнѣйшихъ приложеніяхъ теоріи къ объясненію явленій возникли однако затрудненія и пришлось теорію осложнять новыми поправками. Прежде всего необходимо допустить протяженность атомовъ и молекулъ, такъ какъ въ противномъ случаѣ при большой скорости ихъ движенія нельзя объяснить медленной диффузіи одного газа въ другомъ, плохой теплопроводности газовъ и т. д., и это допущеніе сразу приводитъ къ тому результату, что молекулы не могутъ безъ взаимнаго столкновенія пройти сколько-нибудь значительнаго пути и, что, если вначалѣ мы придали бы всѣмъ молекуламъ вполнѣ одинаковую скорость, то спустя болѣе или менѣе короткое время получилось бы новое, такъ наз. Maxwell'овское, распредѣленіе скоростей молекулъ въ газовой средѣ, при которомъ каждой скорости въ каждый данный моментъ соотвѣтствуетъ опредѣленное число молекулъ, причемъ связь между величиной скорости c , числомъ молекулъ dN , имѣющихъ скорость, заключающуюся между c и $c + dc$, и общимъ числомъ молекулъ N_0 выражается соотношеніемъ

$$dN = N_0 \frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc,$$

гдѣ α постоянная.

Сталкиваясь при движеніи между собою молекулы пробѣгаютъ въ зависимости отъ случайныхъ причинъ различное пространство, но средній свободный путь молекулы λ между ея двумя столкновеніями есть величина вполнѣ опредѣленная для cadaго газа и коэффициентъ внутренняго тренія позволяетъ вычислить размѣры средняго свободного пути.

Мы можемъ опредѣлить такимъ образомъ величину средняго свободного пути косвеннымъ методомъ, и это было сдѣлано рядомъ изслѣдователей. Однако, можно найти и иной способъ, болѣе прямой, изучая ходъ температуры внутри газа при теплопроводности и замѣ-

чая, что около стѣнки на протяженіи средняго свободнаго пути долженъ быть ходъ температуры иной, чѣмъ въ свободномъ газѣ. Какъ удалось показать намъ, такимъ путемъ можно получить для свободнаго пути прямой методъ, и контроль его косвенными приемами изслѣдованія позволить вполне разрѣшить вопросъ о среднемъ пути.

Для характеристики свойствъ газа весьма большой интересъ представляетъ изслѣдованіе удѣльныхъ теплотъ газа при постоянномъ давленіи и постоянномъ объемѣ γ_p и γ_v , выполненное такъ, чтобы эти двѣ величины могли быть получены независимо другъ отъ друга. Въ этомъ отношеніи можетъ имѣть значеніе методъ, разрабатываемый у насъ въ Физическомъ Институтѣ и являющійся модификаціей калориметрическаго метода Nernst'a. Опредѣляя нагреваніе газа, помещеннаго въ баллонъ или при постоянномъ давленіи или при постоянномъ объемѣ, можно легко, зная затраченную электрическую энергію и повышеніе температуры, найти удѣльныя теплоты. Развитие этого метода дастъ возможность косвеннымъ образомъ опредѣлять среднія длины путей изъ коэффициентовъ теплопроводности. Зная величины γ_p и γ_v въ отдѣльности можно найти ихъ отношеніе $\frac{\gamma_p}{\gamma_v}$.

Изученіе величины $\frac{\gamma_p}{\gamma_v}$ важно между прочимъ въ томъ отношеніи, что оно можетъ дать представленіе о формѣ молекулъ, такъ какъ отношеніе $\frac{\gamma_p}{\gamma_v}$, завися отъ діаметра молекулы, должно быть различно, смотря по тому, имѣемъ ли мы дѣло съ шарообразными или вытянутыми молекулами. И здѣсь представляется возможнымъ рѣшить вопросъ, движется ли сложная молекула, напр. углеводорода жирнаго ряда, имѣющая рядъ атомовъ углерода, связанныхъ между собою въ видѣ цѣпочки, развернутой, или эта молекула свертывается въ маленькій комочекъ. Для изученія этого явленія мы пользуемся методомъ акустическихъ волнъ Kundt'a, дающимъ возможность непосредственно смѣрить $\frac{\gamma_p}{\gamma_v}$.

Въ связи съ среднимъ свободнымъ путемъ молекулы стоитъ вопросъ о предѣльныхъ короткихъ акустическихъ волнахъ. Какъ показалъ Лебедевъ, доводя размѣры акустической волны до незначительной величины, соизмѣримой съ λ , можно легко обнаружить своеобразное ослабленіе звука, зависящее отъ перехода колебаній акустическихъ въ тепловыя движенія и несомнѣнный интересъ представляетъ изученіе распространенія короткихъ волнъ въ газахъ разной природы.

Мы переходимъ теперь ко второму основному вопросу теоріи газовъ,—къ закону распредѣленія скоростей Maxwell'a. Единственнымъ методомъ для изученія этого явленія до сихъ поръ былъ методъ

расширенія спектральныхъ полосъ съ нагрѣваніемъ. Rayleigh показалъ, что расширение спектральныхъ полосъ можетъ быть объяснено, при допущеніи монохроматичности испусканія молекулы, явленіемъ Doppler'a и распредѣленіе яркости въ спектральной полосѣ довольно хорошо совпадало съ распредѣленіемъ, допускаемымъ Maxwell'омъ.

Мною было показано, что для изученія явленія распредѣленія можно пользоваться инымъ методомъ. Пусть мы имѣемъ два сосуда, раздѣленные стѣнкой. Пусть одинъ заключаетъ газъ подъ нѣкоторымъ давленіемъ, а другой содержитъ пустоту. Если бы скорости всѣхъ молекулъ въ сосудѣ были одинаковы, и на нѣкоторое время оба сосуда были соединены отверстіемъ, то часть молекулъ перешла бы въ пустоту и распредѣлилась бы по всему сосуду, обладая прежними же скоростями. Температура, пропорціональная живой силѣ движенія молекулы, не должна бы при равенствѣ скоростей измѣниться послѣ соединенія сосудовъ, между тѣмъ, какъ опытъ обнаруживаетъ увеличеніе температуры въ сосудѣ, гдѣ была пустота и уменьшеніе ея въ сосудѣ съ газомъ. Объясненіе этого явленія можно получить, если допустить, что скорости молекулъ распредѣлены по Maxwell'овскому закону. Въ этомъ случаѣ при открываніи крана, соединяющаго сосуда, болѣе быстрыя молекулы опережаютъ болѣе медленныя, и въ пустоту переходить относительно большее число молекулъ съ большими скоростями, отчего температура газа въ сосудѣ, изъ котораго происходитъ истеченіе его, понижается. Для экспериментальнаго изученія этого явленія мной построены маятникъ, открывающій при своемъ качаніи на опредѣленное время отверстіе выпускающе газъ въ пустоту, и съ этимъ приборомъ ведутся въ настоящее время изслѣдованія въ Научномъ Институтѣ. При работахъ съ газами, чтобы избѣжать вліянія эффекта Joule-Thomson'a, зависящаго отъ молекулярныхъ силъ и сказывающагося также охлажденіемъ сосуда, изъ котораго газъ вытекаетъ, необходимо пользоваться совершенными газами. При примѣненіи легко ожижаемыхъ газовъ тотъ же приборъ наоборотъ позволяетъ изучать и эффектъ Joule-Thomson'a, и это переводитъ насъ къ слѣдующей части задачи—къ изученію молекулярныхъ силъ въ веществѣ.

Прежде всего мы должны упомянуть, что, если въ совершенныхъ газахъ мы можемъ вполне пренебрегать молекулярными силами, то въ ожижаемыхъ газахъ нужно допустить, въ особенности, если газы сильно сжаты, значительныя силы, переходящія въ еще большія при ожиженіи вещества. Въ жидкости молекулы могутъ перемѣщаться другъ около друга, будучи, однако, все время удерживаемы въ сферѣ взаимнаго дѣйствія и только у поверхности наблюдается отрываніе отдѣльныхъ молекулъ, переходящихъ въ паръ. При уменьшеніи скоростей движенія частицъ жидкости при ея охлажденіи, мы переводимъ въ концѣ-концовъ жидкость въ твердое тѣло, въ которомъ мо-

лекулы должны быть закрѣплены въ опредѣленныхъ положеніяхъ и могутъ колебаться только около опредѣленной точки.

Что касается природы молекулярныхъ силъ, то въ настоящее время эти силы можно считать силами двоякаго рода. Во-первыхъ, между заряженными частями атомовъ, или молекулъ, должны дѣйствовать силы электростатическаго характера, во-вторыхъ, колеблющіеся электроны создаютъ пондеромоторныя явленія, благодаря электромагнитнымъ дѣйствіямъ.

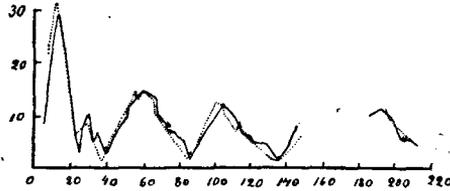
Силы перваго рода не зависятъ отъ температуры, сильно измѣняясь съ діэлектрической постоянной среды, въ то время, какъ силы втораго рода возрастаютъ съ температурой и не зависятъ отъ діэлектрической постоянной. Всѣ явленія въ веществѣ слагаются изъ игры обонихъ родовъ силъ, и мы имѣемъ при молекулярныхъ взаимодействіяхъ очень сложную картину явленій притяженій и отталкиваній. Въ виду сложности строенія атома, состоящаго изъ положительнаго ядра и колець вращающихся электроновъ вокругъ, мы должны ожидать опредѣленное распредѣленіе въ пространствѣ полей силъ, особенно сильно сказывающихся на близкомъ разстояніи. Въ газѣ и жидкости характеръ поля мало оказываетъ вліянія на явленія притяженія изъ-за вращенія молекулы, и мы можемъ силы взаимодействія въ этомъ случаѣ представлять, какъ среднее изъ величины силъ за извѣстный промежутокъ времени, и считать ихъ, какъ это дѣлаетъ Boltzmann и van der Waals, зависящими только отъ разстоянія молекулъ.

То же самое можно предполагать въ твердыхъ аморфныхъ тѣлахъ, гдѣ поле силъ вокругъ молекулы должно быть совершенно равномернымъ и зависящимъ только отъ разстоянія. Въ кристаллическихъ веществахъ, наоборотъ, поле молекулъ должно быть неравномернымъ и зависящимъ отъ направленій, подѣ которыми данная молекула разсматривается.

Такъ какъ поле молекулы симметрично по отношенію къ опредѣленнымъ осямъ въ молекулѣ, то можно показать, что для каждаго вещества, возможны въ общемъ случаѣ нѣсколько положеній равновѣсія при опредѣленныхъ положеніяхъ осей полей, когда потенциальная энергія достигаетъ минимума. Эти положенія въ зависимости отъ измѣненія электродинамическихъ силъ съ температурой могутъ измѣняться, и мы получаемъ, такимъ образомъ, объясненіе существованія аллотропическихъ модификацій. При превращеніи одной модификаціи въ другую потенциальная энергія должна измѣняться скачкомъ, и это сказывается на появленіи тепловаго эффекта.

Что касается до вопроса о законѣ дѣйствія силъ и измѣненія его съ разстояніемъ, то для аморфныхъ веществъ намъ удалось этотъ вопросъ рѣшить въ очень простой формѣ, показавъ, что законы этихъ дѣйствій могутъ быть приняты *для всѣхъ веществъ* одинаковыми. Въ

этомъ предположеніи мы получаемъ пропорціональность между числомъ атомовъ въ единицѣ объема и твердостью тѣла, опредѣляемую силой отрыванія одной молекулы отъ остальной массы вещества. На фиг. 1. мы приводимъ эмпирически открытую *Bottone*, *Turner*’омъ и *Venedicks*’омъ связь атомнаго вѣса (ось абсциссъ), твердости (пунктиръ) и числа атомовъ въ единицѣ объема (непрерывная линія), которая показываетъ, что, по крайней мѣрѣ, въ первомъ приближеніи выведенное нами соотношеніе можетъ быть признано вѣрнымъ.

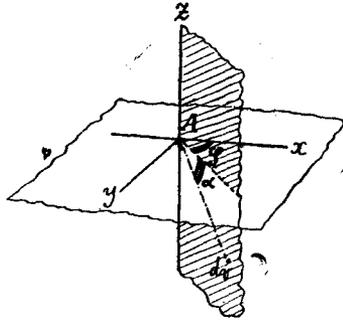


Фиг. 1.

Выводъ связи между числомъ атомовъ въ единицѣ объема N и твердостью H можетъ быть сдѣланъ такъ: пусть у насъ имѣется твердое аморфное тѣло, ограниченное плоскостью, на которой расположена молекула вещества A , пусть плоскость тѣла есть плоскость xy и пусть ось z проходить черезъ молекулу вниз (фиг. 2). Возьмемъ въ тѣлѣ маленькій объемъ $dv = r^2$. $\text{Cosa} \cdot da \cdot d\varphi \cdot dr$, гдѣ уголъ α есть уголъ между плоскостью xy и радіусомъ-векторомъ, идущимъ отъ молекулы и уголъ φ есть уголъ между осью x и плоскостью, проходящею черезъ ось z и молекулу. Тогда при симметричности поля силъ взаимодействие одной молекулы объема dv и молекулы A выразится такъ:

$$df = f(r)$$

гдѣ $f(r)$ есть функція разстоянія r молекулы A отъ dv , общее число молекулъ въ объемѣ dv есть Ndv и, слѣдовательно, взаимодействие всего объема



Фиг. 2.

dv есть $dF = Nf(r)dv = Nf(r)r^2 \text{Cosa} \cdot da \cdot d\varphi \cdot dr$ проэктируя эту силу на ось z и интегрируя по полусферѣ молекулярнаго дѣйствія, имѣемъ силу, дѣйствующую на одну молекулу внутрь тѣла по вертикали, равной

$$F_z = \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \text{Sin } \alpha \text{ Cos } \alpha \cdot da \cdot d\varphi \cdot Nf(r)r^2 dr$$

или

$$F_z = \pi N \int_0^R f(r) r^2 dr = NF(R), \text{ гдѣ}$$

R есть радиусъ сферы молекулярнаго дѣйствія и $F(R)$ есть функція отъ R . Зная величину силы F_z , равной силѣ, необходимой для удаленія одной молекулы A отъ поверхности, мы получаемъ представленіе о твердости H , которая растетъ съ увеличеніемъ силы F_z и эта сила, какъ и величина твердости, возрастаетъ пропорціонально N ; отсюда имѣемъ, что твердость $H = \beta N$, гдѣ β постоянная, зависящая отъ вида функціи $F(R)$.

Простѣйшее предположеніе о формѣ $F(R)$ мы можемъ сдѣлать, полагая $F(R) = \text{Const.}$, что соотвѣтствуетъ предположенію, что законъ дѣйствія молекулярныхъ силъ не зависитъ отъ природы вещества, тогда твердость H пропорціональна N , какъ это въ первомъ приближеніи вытекаетъ изъ эмпирическихъ данныхъ Turnera и Benedicks'a.

Въ кристаллическихъ веществахъ, обладающихъ молекулами съ симметрично расположенными полями, какъ это легко понять, мы не можемъ принимать такого простого отношенія силы и разстоянія, и законъ пропорціональности твердости тѣла и концентраціи атомовъ въ немъ уже не можетъ имѣть строгаго значенія, какъ это въ дѣйствительности и наблюдается.

Переходя къ жидкостямъ, необходимо отличать условія равновѣсія молекулъ у поверхности и внутри жидкости. Въ то время, какъ внутри жидкости молекулы совершаютъ вполнѣ беспорядочныя движенія и находятся въ сферѣ непрерывно мѣняющагося по всѣмъ направленіямъ поля силъ, у поверхности благодаря различію величинъ силъ, дѣйствующихъ съ одной и съ другой стороны поверхности, возможно ориентированное положеніе молекулъ жидкостей такъ, что ихъ длинный діаметръ располагается перпендикулярно свободной поверхности. У поверхности жидкости мы имѣемъ расположеніе молекулъ, напоминающее твердое кристаллическое тѣло и, если молекулы имѣютъ форму вытянутыхъ члениковъ, то возможно представить себѣ, что оптическія свойства, напр., двойное преломленіе въ такой жидкой пленкѣ будетъ наблюдаться въ такой же мѣрѣ, какъ и въ твердомъ кристаллическомъ тѣлѣ.

Такія отношенія могутъ наблюдаться въ жидкихъ кристаллахъ, которые, по нашей теоріи, должны быть признаны каплями одной однородной жидкости въ другой, однородной же. Всѣ оптическія явленія въ капляхъ жидкихъ кристалловъ прекрасно объясняются при допущеніи ориентированія молекулъ пограничнаго слоя, которыя для изслѣдованныхъ жидко-кристаллическихъ веществъ дѣйствительно должны имѣть вытянутую форму. Попытки найти для воды въ пограничномъ съ воздухомъ слое двойное преломленіе не дало намъ

до сего времени положительных результатов, и это может объясняться незначительною величиною двойного преломления, которое можно ожидать въ водѣ.

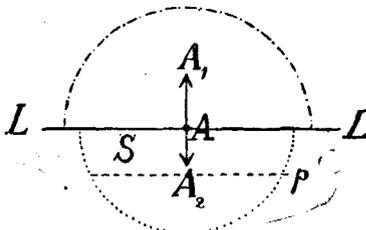
Изученіе капиллярныхъ силъ у поверхности позволило намъ установить теоретически связь, ранѣ выведенную Eötvös'омъ и связывающую удѣльный объемъ v , капиллярную постоянную a и температуру T въ видѣ:

$$\frac{2}{v^{\frac{2}{3}} a} = \text{Const.}$$

Въ связи съ діэлектрической постоянной жидкости стоитъ подвижность электроновъ въ молекулахъ, при увеличеніи которой увеличивается и діэлектрическая постоянная, и это создаетъ болѣе выгодныя условія притяженія въ заряженныхъ частяхъ молекулъ. Двѣ молекулы, столкнувшіяся своими частями, несущими противоположныя заряды, удерживаются болѣе прочно при легко подвижныхъ электронахъ, чѣмъ при электронахъ малоподвижныхъ, разъ всѣ остальные условія одинаковы. Мы должны поэтому ожидать въ жидкостяхъ съ большой діэлектрической постоянной значительную ассоціацію молекулъ, связанныхъ электростатическими силами въ большіе агрегаты.

Теорія, развиваемая нами, позволяетъ опредѣлить легко работу удаленія одной молекулы жидкости съ поверхности ея, то-есть скрытую теплоту испаренія. Такъ какъ силы, связывающія молекулы, зависятъ отъ діэлектрической постоянной, то становится понятнымъ, что эта послѣдняя величина должна быть связана съ скрытой теплотой парообразованія, какъ это было найдено опытнымъ путемъ Терещинымъ.

Мы перейдемъ теперь къ условіямъ равновѣсія жидкости и твердаго тѣла и представимъ себѣ у поверхности твердаго тѣла $L L$ (фиг. 3) молекулу жидкости A , которая будетъ испытывать со стороны жидкости воздѣйствіе A_1 , направленное кверху, и слагающееся изъ



Фиг. 3.

воздѣйствій всѣхъ молекулъ жидкости, заключенныхъ въ полусферѣ, описанной радіусомъ молекулярнаго дѣйствія. Со стороны твердаго тѣла на ту же молекулу дѣйствуетъ подобная же сила A_2 , дѣйствующая обратно. Мы изображаемъ радіусы для твердаго тѣла и жидкости разными. Если сила $A_1 > A_2$, то молекулы твердаго тѣла на поверхности будутъ отрыва-

ваться и переходить въ растворъ, уменьшая въ то же время величину воздѣйствующихъ силъ по направленію къ жидкости A_1' . Раствореніе прекратится, когда $A_1' = A_2$ и это соотношеніе позволяетъ установить законы растворенія.

Пользуясь методомъ, аналогичнымъ тому, который позволилъ установить связь твердости тѣла и концентраціи атомовъ, легко показать, что, такъ какъ силы притяженія молекулы A жидкостью зависятъ отъ діэлектрической постоянной, то растворимость тѣла является определенной функціей діэлектрической постоянной растворителя. Уже ранѣ подобныя соотношенія были экспериментально открыты П. И. Вальденомъ, и теорія, объясняя существованіе Вальденовскаго закона растворенія, позволяетъ понять случаи отступленія отъ него.

Такъ какъ электродинамическія явленія въ молекулахъ, сказывающіяся притяженіями, должны зависѣть отъ температуры, то становится понятной связь растворимости съ температурой.

Измѣняя форму поверхности раздѣла твердаго тѣла и жидкости и мѣняя тѣмъ самымъ отношеніе $\frac{A_1}{A_2}$, можно значительно измѣнить скорость растворенія. Измѣненіе скорости должно происходить также, если вмѣсто толстаго слоя твердаго тѣла для растворенія берется мельчайшій порошокъ, образующій крупинки, толщиной меньшія чѣмъ радіусъ сферы молекулярнаго дѣйствія: въ этомъ случаѣ толщина растворяющейся крупинки соотвѣтствуетъ части твердаго тѣла S между поверхностью и пунктиромъ p (фиг. 3).

Измѣненіе формы поверхности и образованіе мельчайшихъ углубленій, кармановъ съ полостями, гдѣ кривизна соизмѣрима или даже меньше радіуса молекулярнаго дѣйствія, можетъ повести къ огромному увеличенію силъ притяженія твердаго тѣла и скопленію молекулъ жидкости или газа въ соотвѣтствующихъ частяхъ поверхности—къ адсорпціи. Скопленіе молекулъ газа, создавая измѣненіе въ ихъ подвижности и приближая газъ къ ожизненному состоянію, должно сопровождаться тепловыми эффектами. Слой, въ которомъ наблюдается адсорпція, долженъ быть для жидкости невеликъ и соизмѣримъ съ радіусомъ сферы молекулярнаго дѣйствія. Для газовъ адсорбированный слой, въ которомъ концентрація мѣняется свою величину, долженъ простираться на величину средняго свободнаго пути молекулы и, слѣдовательно, при малыхъ давленіяхъ можетъ занимать значительную толщину; изученіе адсорпціи съ этой точки зрѣнія, уже начатое мною въ моей лабораторіи, представляется дѣломъ достижимымъ при современныхъ техническихъ средствахъ.

Нагрѣвая соль въ присутствіи растворителя и переводя избытокъ соли въ растворъ, мы можемъ, сливъ его, и охлаждая до прежней температуры, получить пересыщеніе солью растворителя. Въ этомъ случаѣ молекула соли, находящаяся въ центрѣ сферы молекулярнаго дѣйствія, испытываетъ со всѣхъ сторонъ одинаковыя силы притяженія, которыя, благодаря присутствію молекулъ растворенной соли, меньше, чѣмъ притяженіе растворителя и при определенномъ

содержаніи соли меньше, чѣмъ притяженіе твердаго тѣла. При помѣщеніи въ пересыщенный растворъ кристалла твердой соли мы тотчасъ же вызовемъ выкристаллизовываніе избытка соли, такъ какъ на каждую молекулу у поверхности твердой соли будутъ дѣйствовать двѣ силы со стороны раствора A_1 и со стороны твердаго тѣла A_2 , изъ которыхъ $A_2 > A_1$ вслѣдствіе чего соль изъ раствора будетъ осаждаться на твердой соли. Такъ какъ у кристалловъ, имѣющихъ одинаковую кристаллическую форму, поля силъ могутъ быть вполне идентичны, то становится понятнымъ фактъ выдѣленія соли изъ растворовъ не только той же самой солью, но и рядомъ другихъ солей, имѣющихъ съ ней одинаковую кристаллическую структуру.

Если мы переслоимъ водный растворъ вещества водой, то для молекулы или іона вещества, находящейся на границѣ раствора и чистой воды создаются тѣ же условія, какъ на границѣ твердаго тѣла и жидкости. Со стороны чистой воды дѣйствуетъ на молекулу сила притяженія A_1 , со стороны раствора A_2 . Первая сила должна быть по предыдущему больше второй, такъ какъ соль растворяется въ водѣ, и мы имѣемъ силу, которая стремится передвинуть растворенную молекулу въ чистый растворитель. Такимъ же путемъ можно показать, что движеніе соли при извѣстномъ градиентѣ концентраціи въ сторону меньшей концентраціи, совершается по закону, аналогичному съ закономъ диффузій Fick'a.

Заставляя растворъ диффундировать въ узкомъ, капиллярномъ пространствѣ и наблюдая при этомъ вліяніи стѣнокъ, можно показать и теоретически и экспериментально, что диффузія значительно ускоряется, благодаря вліянію адсорпціи стѣнокъ. Такіе опыты были сдѣланы у насъ въ лабораторіи и съ несомнѣнностью установили явленіе ускоренія. Съ другой стороны, мѣняя форму поверхности раздѣла растворителя и раствора и дѣлая ее сферическою, такъ чтобы выпуклость была обращена въ сторону раствора, можно легко показать, что растворъ долженъ диффундировать быстрѣе, такъ какъ число притягивающихъ молекулъ въ растворѣ въ этомъ случаѣ будетъ меньше, чѣмъ если бы поверхность была плоская; такія условія были дѣйствительно реализованы въ нашей лабораторіи и показали согласіе теоріи и опыта.

Раствореніе газовъ должно происходить гораздо проще, чѣмъ раствореніе твердыхъ тѣлъ и для газовъ неимѣющихъ химическаго сродства къ растворителю мы можемъ явленіе представить себѣ такъ: молекула газа, подлетая къ поверхности жидкости, раздвигаетъ молекулы поверхностнаго капиллярнаго слоя и, теряя часть кинетической энергіи, продолжаетъ двигаться внутри растворителя, иногда молекула можетъ при своемъ движеніи въ жидкости снова перейти въ газъ, минуя поверхность. Чѣмъ больше концентрація газа надъ жидкостью,

тѣмъ больше и число переходящихъ частицъ газа въ жидкость. Мы такимъ образомъ можемъ вывести законъ поглощенія газа жидкостью—законъ Henry-Dalton'a. Поверхностный капиллярный слой долженъ по нашему представленію играть существенную роль въ прониканіи частицъ газа внутрь жидкости. Если увеличить поверхностное натяженіе, то раздвиганіе молекулъ жидкости совершается съ большимъ трудомъ и газъ долженъ растворяться въ жидкости въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ раньше. Какъ показали опыты Сѣченова, мы, дѣйствительно, имѣемъ эту закономерность въ явленіи растворенія и такимъ образомъ теорія и здѣсь подтверждается.

Если помѣстить пористый сосудъ въ воду и внутрь сосуда влить растворъ соли, то можно подобрать величины поръ такъ, чтобы молекулы растворителя свободно черезъ нихъ проходили, между тѣмъ, какъ молекулы раствореннаго тѣла не могли сквозь нихъ пройти. Въ этомъ случаѣ растворенное тѣло будетъ притягивать растворитель внутрь пористаго сосуда, повышая давленіе, которое возрастаетъ пропорционально концентраціи. Такимъ образомъ можно объяснить количественно законы осмотрическаго давленія.

Исходя изъ такихъ же принциповъ, мною объяснены и получены теоретическіе законы для случая дѣленія вещества между двумя растворителями, а также для измѣненія точки кипѣнія отъ растворенія веществъ.

Въ заключеніе можно показать, что развитія выше соображенія позволяютъ понять существованіе связи между діэлектрической постоянной растворителя и его ионизующимъ дѣйствіемъ на молекулы соли. Каждую молекулу соли мы можемъ себѣ представить, какъ состоящую изъ двухъ заряженныхъ частей—іоновъ, связанныхъ электростатическими силами. Если молекула соли введена въ растворитель, и къ ней подлетаетъ молекула растворителя, то между заряженными частями молекулъ начинается взаимодействіе, которое мѣняется въ зависимости отъ подвижности электроновъ въ молекулѣ растворителя, то-есть въ зависимости отъ діэлектрической постоянной. Если подъ вліяніемъ опредѣленнаго поля, даемаго молекулой соли, смѣщеніе электроновъ велико, то можетъ оказаться, что связь между молекулой растворителя и однимъ изъ іоновъ соли болѣе, чѣмъ междуіонная связь, и тогда молекула соли превратится въ два іона, которые сейчасъ же окружатся соотвѣтствующими молекулами растворителя, поворачивающими къ іону ту сторону, которая имѣетъ противоположный зарядъ. Такъ какъ при этомъ притяженіе между іономъ и молекулой растворителя должно быть больше, чѣмъ между двумя молекулами растворителя, то вокругъ cadaго іона должно образоваться скопленіе молекулъ растворителя, образующихъ болѣе плотную по концентраціи группу, чѣмъ свободный растворитель. Подобное дѣйствіе

растворителя тѣмъ значительнѣе, чѣмъ концентрація молекулъ соли меньше. Такимъ путемъ можно понять измѣненіе іонизаціи съ концентраціей и вліяніе на іонизирующую способность растворителя ді-электрической постоянной.

Повышеніе температуры, дѣлая связь между двумя іонами соли; менѣе прочной, увеличиваетъ и степень диссоціаціи соли.

Мы закончимъ нашъ обзоръ теоретическихъ воззрѣній, развиваемыхъ нами въ серіи изслѣдованій, указаніемъ на нѣкоторыя задачи, намѣченныя къ осуществленію въ нашихъ лабораторіяхъ и касающихся представленія о строеніи молекулъ твердаго тѣла.

Какъ показываютъ обширныя изслѣдованія Soblentz'a и превосходныя работы V. Henri надъ поглощеніемъ въ инфракрасной части спектра, колеблющимся составнымъ элементомъ въ этой области электромагнитныхъ волнъ является или группа атомовъ, имѣющихъ характеръ химическаго радикала, напр. CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , $COOH$ и т. д. или цѣлыя молекулы. Изученіе полосъ поглощенія въ инфракрасной части для каменной соли ($NaCl$) и сильвина (KCl) позволило открыть Rubens'у и Hollnagel'ю полосы, характерныя для этихъ веществъ, и принадлежащія, какъ можно думать по предыдущему, колебаніямъ молекулъ этихъ веществъ. Вычисленіе изъ этихъ оптическихъ наблюденій удѣльной теплоты $NaCl$ и KCl дало Nernst'у результаты, превосходно совпадающіе съ полученными имъ экспериментально величинами удѣльной теплоты; и такъ какъ при нагрѣваніи твердаго тѣла мы можемъ ожидать появленія колебаній его молекулъ — слѣдовательно, молекулъ KCl $NaCl$, то становятся понятными совпаденія результатовъ, полученныхъ изъ оптическихъ наблюденій и изъ калориметрическихъ опытовъ. Между тѣмъ, опыты съ диффракціей X-лучей въ кристаллахъ позволили Bragg'у утверждать, что въ твердыхъ кристаллическихъ образованіяхъ мы имѣемъ дѣло не съ группами молекулъ, а съ атомами элементовъ, входящихъ въ составъ кристалловъ и расположенныхъ въ опредѣленную кристаллическую сѣтку.

При этомъ теряется понятіе молекулы и кристаллъ состоитъ изъ правильныхъ рядовъ атомовъ. Вдумываясь въ понятіе *молекула* и *атомъ*, легко понять, что картина, даваемая рентгенограммой, представляетъ лишь распредѣленіе атомовъ въ пространствѣ, представляя только геометрію кристалла. Этой картинѣ не хватаетъ знанія молекулярныхъ силъ, которыя могутъ при одинаковыхъ разстояніяхъ давать разныя величины притяженія, если притягиваемые атомы различны.

Понятіе молекулы въ этомъ смыслѣ есть понятіе динамическое¹⁾. Если мы, нагрѣвая тѣло, заставляемъ опредѣленную группу ато-

¹⁾ Подобныя воззрѣнія, развиваемыя мною еще въ 1915—1916 годахъ въ рядѣ докладовъ въ Химическомъ Отдѣленіи Общества Любителей Естествознанія, Антро-

мовъ хлора и калия колебаться вмѣстѣ, то это обозначаетъ, что связи атомовъ этихъ элементовъ такъ велики, что несмотря на близость со-сѣднихъ однородныхъ группъ атомовъ, комплексъ хлора и калия колеблется какъ цѣлое, и мы его должны считать за молекулу. Съ другой стороны строеніе молекулы алмаза очень сложно, но меж-молекулярныя такъ и межатомныя связи, связывающія отдѣльные атомы углерода въ одно цѣлое, должны быть по величинѣ одного по-рядка, поэтому мы наблюдаемъ при нагрѣваніи алмаза картину коле-банія отдѣльныхъ атомовъ. Одновременное изученіе свойствъ кри-сталловъ въ инфракрасной части спектра, ихъ температуръ плавленія, позволяющихъ по Lindemann'у найти величину колеблющейся массы, рентгенограммъ и измѣненія удѣльной теплоты ихъ съ темпе-ратурой несомнѣнно позволяетъ выяснитъ основные вопросы молекуляр-ной физики и дѣлаетъ эту область одной изъ интереснѣйшихъ обла-стей науки.

Только что изложенныя возрѣнія развиты нами въ рядѣ изслѣ-дованій, имѣющихъ появиться въ ближайшее время въ „Извѣстіяхъ Академіи Наукъ“ и въ „Archives des Sciences physiques“; провѣрка всѣхъ слѣдствій теоріи предпринята въ цѣлой серіи работъ, частью уже осуществленныхъ въ Физическомъ Институтѣ Научнаго Института, частью намѣченныхъ къ осуществленію въ этомъ же учрежденіи и въ Физической Лабораторіи Академіи Наукъ.

Заканчивая нашъ обзоръ, намъ хотѣлось бы обратить вниманіе на положеніе, которое занимала молекулярная физика въ Россіи. Съ момента основанія Академіи Наукъ рядъ выдающихся изслѣдователей посвящали свои труды этой области науки. Извѣстно, что основатель современной кинетической теоріи газовъ Д. Бернулли былъ одно время петроградскимъ академикомъ; далѣе М. В. Ломоносовъ далъ замѣчательныя, сохранившія свое значеніе и до настоящаго времени, этюды по механикѣ газоваго состоянія вещества, Петровъ произвелъ блестящія изслѣдованія надъ электролизомъ солей и растворовъ и его работы были продолжены Ленцемъ, изучившимъ впервые разбав-ленные растворы, Парроту принадлежитъ открытіе явленій осмоса.

Изслѣдователи болѣе поздняго времени также внесли много но-ваго и весьма существеннаго въ молекулярную физику. Стоитъ только упомянуть гидратную теорію растворовъ Д. И. Менделѣева, его знаменитый періодическій законъ, и обширныя работы по растворамъ Д. П. Коновалова и П. И. Вальдена, труды Г. А. Тамманна, Н. С. Курнакова, В. Н. Ипатьева, изслѣдованія Е. С. Федо-рова въ области кристалло-физики, наконецъ, работы П. Н. Лебе-

еологіи и Этнографіи, были опубликованы мною въ срединѣ 1917 г. въ журналѣ „Природа“.

де в а надъ законами взаимодействія резонаторовъ, надъ діэлектрическими постоянными и его труды по давленію свѣта, чтобы понять, что область молекулярной физики нашла себѣ выдающихся представителей русской физической наукѣ, и мы можемъ пожелать, чтобы рука объ руку со старѣйшей физической лабораторіей въ Россіи—Лабораторіей Академіи Наукъ—шла и самая молодая изслѣдовательская лабораторія—Физическій Институтъ Научнаго Института—по тому пути, на которомъ творчество русскихъ изслѣдователей уже дало блестящіе результаты.
