

Проверкой его занимались многие авторы и в особенности подробно В. Я. Курбатов, который нашел, что во многих случаях

$$\frac{r}{T_s} \approx 21. \quad (10)$$

Для ассоциированных жидкостей, т. е. для таких, у которых часть молекул соединена в комплексы (по две или несколько молекул), постоянная имеет обычно большую величину, чем 21; например, для воды 25,8, для этилового спирта 24,0, для спиртов жирного ряда 26, тогда как для нормальных (т. е. неассоциированных) жидкостей она разнится во многих случаях менее чем на единицу. Приближенное равенство (10) принято называть **правилом Трутона**.

Следует отметить, что для многих жидкостей температура кипения при атмосферном давлении составляет примерно $\frac{2}{3}$ критической температуры, так что сопоставление таких жидкостей при их нормальных температурах кипения оказывается не слишком разнящимся от более верного сопоставления при соответственных состояниях.

Правило Матиаса. Как показал в 1900 г. французский ученый Матиас, сумма приведенных плотностей жидкости и ее насыщенного пара является универсальной линейной функцией приведенной температуры:

$$\frac{\rho_{\text{ж}} + \rho_{\text{пар}}}{2\rho_{\text{к}}} \approx 2 - \frac{T}{T_{\text{к}}}. \quad (11)$$

Правило Матиаса (его называют также «законом диаметров») отличается значительной точностью.

К числу важных соотношений сравнительной физики принадлежат некоторые закономерности, приведенные в последующих главах, например: формулы Этвеша и Бачинского для поверхностного натяжения жидкостей (стр. 463), закон Неймана — Коппа для теплоемкостей твердых тел (стр. 501), правило Пикте для коэффициентов теплового расширения (стр. 514).

§ 112. О качественных превращениях при тепловых процессах

Изучая молекулярно-тепловые явления, мы постоянно сталкиваемся с коренными, качественными превращениями тел, происходящими внезапно при некоторых значениях температуры и давления (при «точках» плавления, кипения, при температурах выпадения кристалла из раствора и т. п.). Это — отдельные случаи всеобщей закономерности: качественные изменения развиваются быстро, стремительно, в виде скачкообразного перехода от одного состояния к другому состоянию, и происходят вследствие постепенного накопления количественных изменений.

Количественные характеристики относятся к изменяющимся свойствам веществ или явлений, тогда как под качеством подразумевается совокупность основных, неотъемлемых признаков вещи, т. е. та главная определенность вещи, которая коренным образом отличает, позволяет выделить, обособить данную вещь от других вещей. Изменение качества означает коренное преобразование вещи в другую вещь. Изменение же отдельного свойства и даже полная утрата его не означает превращения вещи. Так, согнутый гвоздь остается гвоздем, намагниченное железо остается железом.

Качество выражает относительную устойчивость вещи, сохранение ее главных особенностей. Количество же выражает изменчивость свойств вещи, определяет отношение вещи к другим вещам. Поэтому количественные изменения являются постепенными, могут быть незначительными, незаметными, скрытыми, изменения же качественные являются прерывистыми, резкими, явными.

Физика на каждом шагу доставляет примеры перехода количественных изменений в качественные. Когда мы постепенно сообщаем какому-либо телу или отнимаем от него тепло, свойства тела — его температура, плотность, вязкость и др. — в некоторых пределах изменяются непрерывно; но после того, как посредством этих непрерывных изменений достигается определенное состояние, вдруг некоторая группа свойств изменяется скачком, что приводит к коренному, качественному превращению тела. Так, при нагревании и охлаждении всякая жидкость, достигнув определенной, характерной для нее температуры (зависящей от давления, при котором производится опыт), превращается в пар или кристаллизуется. Аналогично происходят качественные превращения: конденсация газа в жидкость, плавление твердого тела, выпадение кристаллов из раствора или расплава при охлаждении и т. д.

Энгельс отмечал, что многие константы физики представляют собой «узловые точки», где накопление количественных изменений приводит к качественным превращениям.

«Точки перехода» из одного состояния в другое, например точка кипения жидкости или точка конденсации пара, определяются молекулярным строением вещества и интенсивностью межмолекулярных сил. Явления перегрева жидкости и пересыщения пара свидетельствуют о том, что переходы жидкости в пар и пара в жидкость представляют собой сложные процессы. Начальные моменты закипания и конденсации, а также и характер протекания этих процессов перехода фактически определяются не только температурой и давлением. Когда и как произойдет вскипание жидкости или конденсация пара, это в известной мере зависит от всей конкретной обстановки эксперимента и в особенности от наличия примесей посторонних веществ, от природы и состояния стенок сосуда, от количества воздуха, растворенного в жидкости и поглощенного стенками, от природы, числа и размеров взвешенных пылинок и т. п. При определенных условиях испарение воды происходит с зеркальной поверхности воды, при других условиях вода бурно кипит; при перегреве капель воды, окруженных маслом, вода в некоторый момент с шумом взрывается.

Еще более сложно и разнообразно протекают процессы кристаллизации. В зависимости от условий эксперимента получаются весьма различающиеся по своему виду кристаллы. От условий кристаллизации зависят и размер и форма кристал-

лов. В процессе роста кристалл может причудливо изменять свой вид, отражая малейшие перемены в условиях кристаллизации.

При осторожном охлаждении некоторых жидкостей удается как бы обойти точку кристаллизации и получить аморфное (не кристаллическое) твердое тело. Так затвердевает стекло.

Большое разнообразие качественных превращений наблюдается в смесях жидкостей (однородные смеси жидкостей при определенных условиях расслаиваются), в сложных растворах, где в одном растворителе растворено несколько веществ, и в других многокомпонентных термодинамических системах.

Все химические реакции, а их существует неисчислимое множество, представляют собой качественные превращения. Так, горючая смесь паров топлива с воздухом при сжатии, когда вследствие сжатия достигается определенное повышение температуры этой смеси, внезапно воспламеняется и испытывает превращение в продукты сгорания. Ход химической реакции, как и других процессов перехода, существенно зависит от внешних обстоятельств. Иногда примесь посторонних веществ, не участвующих в реакции (катализаторов), может чрезвычайно ускорить реакцию или даже вызвать ее, если до того она не происходила.

Например, горючая смесь водорода с кислородом при нагревании взрывается, когда температура достигает примерно 550°C . В присутствии мелко раздробленного фарфора или стекла взрыв происходит при 350°C , а под влиянием мелкого порошка золота — при 55°C . Чистый кусок сахара, внесенный в некоптящее пламя, не загорается, а плавится и течет; но если поверхность сахара загрязнить пеплом от папиросы, сахар легко зажечь, причем ничтожных следов пепла достаточно, чтобы обеспечить сгорание большого куска сахара. Катализатор не расходуется в процессе реакции и сам не испытывает превращения. Влияние катализаторов на ход реакций указывает на исключительную сложность любого химического превращения.

В области явлений, которые обычно относят к механике, также можно указать немало примеров качественных превращений. При деформации твердых тел, например при гнущии металлического стержня, если деформирующую силу постепенно увеличивать, упругая деформация в некоторый момент качественно изменяется и превращается в пластическую деформацию, которая в отличие от упругой деформации не исчезает при снятии нагрузки. Это явление в монокристаллах происходит в виде скачкообразных сдвигов.

Примером другой категории качественных превращений может служить внезапное изменение режима течения жидкости. При постепенном увеличении скорости жидкости, текущей по трубе, при некотором критическом значении скорости спокойное слоистое течение вдруг превращается в качественно совершенно иное течение — турбулентное.

Мы видим из всех этих примеров, что постепенное изменение температуры, давления и других величин подготавливает качественный скачок. Однако наступающее, наконец, качественное превращение может происходить по-разному в зависимости от деталей эксперимента. Часто почти неуловимое влияние, казалось бы, второстепенных факторов ускоряет, замедляет, изменяет явления, которые разygрываются при качественном превращении.

Качественные различия в природе основываются на различном химическом составе, или на различном внутреннем строении тел, или на различных формах и количествах энергии, а чаще всего — на сочетании разного состава с разным строением и разным соотношением энергии.

Изменение химического состава неизбежно сопровождается и изменением энергии на величину энергии химического сродства и внутриатомной энергии присоединенных или отделившихся частиц. Когда при сохранении состава изменяется строение тела вследствие перераспределения его частиц, это сопровождается или изменением суммарной энергии взаимодействия и движения частиц, или уменьшением одних и равным увеличением других видов внутренней энергии тела. Поэтому невозможно изменить качество тела без количественного изменения присущих телу видов энергии.